



HAL
open science

Structure de bandes et transport électronique dans les nanotubes de carbone sous champ magnétique intense

Sebastien Nanot

► **To cite this version:**

Sebastien Nanot. Structure de bandes et transport électronique dans les nanotubes de carbone sous champ magnétique intense. Physique [physics]. Université de Toulouse; Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Français. NNT: . tel-00453517

HAL Id: tel-00453517

<https://theses.hal.science/tel-00453517>

Submitted on 4 Feb 2010

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

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



THÈSE
en vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Spécialité : Nanophysique

Présentée et soutenue par
Sébastien NANOT
Le 30 Octobre 2009

**Structure de bandes et transport électronique
dans les nanotubes de carbone sous champ
magnétique intense**

JURY

<i>Rapporteurs</i> :	Richard MARTEL	Professeur	Dept Chimie, UdeM (Montréal)
	Philippe DOLLFUS	Directeur de Recherche	IEF, CNRS (Orsay)
<i>Président</i> :	Christian JOACHIM	Directeur de Recherche	CEMES, CNRS (Toulouse)
<i>Examineur</i> :	Stephan ROCHE	Docteur Habilité	INAC, CEA (Grenoble)
<i>Directeurs</i> :	Bertrand RAQUET	Professeur	LNCMI, INSA (Toulouse)
	Jean-Marc BROTO	Professeur	LNCMI, UPS (Toulouse)

École doctorale : Sciences de la Matière
Unité de recherche : Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses
Directeurs de Thèse : Bertrand Raquet et Jean-Marc Broto

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mes directeurs de thèse, Bertrand Raquet et Jean-Marc Broto, sans qui je n'aurais certainement pas pu "rester focus" ces trois années (et demi, en comptant le stage). Leur enthousiasme et motivation m'ont permis d'apprendre comment faire de la science rigoureuse dans la bonne humeur, comment mettre en avant les points forts de notre travail sans prétention excessive et comment garder le moral même en cas de coup dur... en bref, comment devenir un chercheur.

Je suis très reconnaissant envers les membres de jury d'avoir accepté d'en faire partie ; envers Christian Joachim pour l'avoir présidé avec humour et le sérieux nécessaire ; envers mes deux rapporteurs, Richard Martel et Philippe Dollfus, pour leurs remarques et questions constructives (dont certaines auxquelles je ne suis pas encore sûr d'avoir trouvé de réponses définitives) ; et enfin envers Stephan Roche pour avoir accepté d'être examinateur.

Ce travail a été effectué principalement au LNCMI dont je remercie le directeur, Geert Rikken, de m'avoir accueilli. J'ai pu travailler dans un cadre agréable grâce à de nombreuses personnes (anciens et actuels membres). En particulier, mon arrivée a été grandement facilitée par Benjamin Lassagne, mon prédécesseur sur la thématique, mon 'mentor' (pour le travail, pas pour les blagues), déjà un grand scientifique (avec un gros marteau).

J'ai également beaucoup apprécié les échanges au sein de l'équipe avec Walter Escoffier, Michel Goiran et Jean Léotin.

Les aspects administratifs et financiers ont été grandement facilités par Séverine Bories et Françoise Moes, nos deux secrétaires dont la compétence et la patience ne sont plus à prouver.

Le cadre expérimental et technique, ainsi que les pauses cigarettes et café, n'auraient pas été les mêmes sans Nelson, Gilbert, Frank, Jean-Marc, Thierry, Laurent, Géraldine, Bertrand (expert en gastronomie) et Loïc (dont le rire retentit dans les couloirs comme aucun autre), Ludovic (spécialiste en virus et JMJ), Maître Yoda, Paul, Julien, Abdelaziz et Marc (fin politologue dont la bonne foi permanente ne peut être contestée), Sylvie (maman de deux adolescentes et de nombreux thésards).

Tous les doctorants me laisseront de bons souvenirs, les anciens, Julien et Vanessa, les actuels dont Kyril (roi de la guitare) et Nico (BOOOM!), et les plus ou moins nouveaux, Poupou (roi du rangement et de l'organisation), Rebecca (en français?) ...

Je garde enfin un remerciement spécial pour ceux dont j'aurais trop à dire Julien Mauchain (qui après avoir conçu la XXX...XL Coil, va révolutionner l'ARPES, tout ça grâce à sa fiole légendaire) et mes co-bureaux (nous avons rendu le 54 légendaire) Marius Millot (drogué à l'adrénaline et portant toujours des chemises de choix, rio de la com' et du relationel) et Jérôme Béard (concepteur de bobines sur-mesures, il a tout d'un ingénieur, la preuve avec son concours).

Je salue également tous les autres membres du laboratoire : William (Mahl Zeit !), Baptiste (toujours de bonne foi aux fléchettes), Al Galibert, et tous les autres...

Une pensée sincère pour Harison Rakoto et sa famille.

J'ai également eu la chance de participer à de (très) nombreuses collaborations.

Notre collaboration avec Stephan Roche et Rémi Avriller était indispensable pour valoriser

nos résultats. Je les remercie pour les longues discussions et le temps que nous avons passé à discuter de la physique de nos mesures et adapter leurs modèles. J'en sors convaincu de l'intérêt de travailler en étroite collaboration entre expérimentateurs et théoriciens.

Sur le site toulousain(g), je remercie toute l'équipe TEAM du Labortaoire d'Automatique et Architecture des Systèmes (en particulier Laurent Mazenq), ainsi que l'équipe NANO (Frank Carcenac (spécialiste du Zen) et Christophe Vieu) sans qui je n'aurais pas pu préparer d'échantillons.

Je m'excuse auprès d'Emmanuel Flahaut de n'avoir malheureusement pas obtenu de résultats significatifs sur ses nanotubes, mais tout n'est pas encore perdu et je salue ses anciens étudiants que j'ai rencontrés Perrine et Cyril.

Je remercie également nos collaborateurs du CEMES, Thierry Ondarçuhu, Erik Dujardin et Marc Monthieux, ainsi que Jean-Pierre Cleuziou ; mais également Pascal Puech et Wolfgang Bacsa.

Le groupe de Lazlo Forro de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne nous a fourni des nanotubes multiparois synthétisés par Arnaud Magrez dont la qualité n'est plus à prouver.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont accueilli : les membres d'Intel durant mon stage, Jenny Patterson, Bernie Capraro et Paolo Rapposelli ; les personnes du Centro de Estudio de los Semiconductores à la ULA à Mérida (Vénézuéla) particulièrement el Profe Jésus Gonzalez, Chrystian, Edgar et Jésus ; Alfonso San Miguel et Christophe Caillé du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures à Lyon ; ainsi qu'à la Universidad Autonoma de Madrid Julio Gómez et David. Sans aucune exagération toutes ces personnes m'ont à chaque fois très bien accueilli et permis de profiter de toute la richesse scientifique et humaine que peuvent apporter des collaborations.

Je remercie également tous les enseignants-chercheurs et moniteurs qui m'ont aidé durant mes TDs et TPs, en particulier Renaud Pechou et Manitra Razafinimanana. Je passe également un salut spécial à mes camarades de l'Atelier projet, Solenn-Fisie Ka (ça valait un Molière), Aurélie (parfaite en narratrice), Hélène et Jessica (techniciennes hors pair, même en cas d'improvisation ou d'erreur des acteurs).

Un grand salut, et merci pour tous ces bons moments, à tous mes amis des plus anciens aux plus nouveaux. Je ne ferai pas de liste détaillée, vous vous reconnaîtrez j'en suis sûr. Si je commence, je serai obligé de 'balancer' une petite histoire sur chacun. Je vous remercie d'avoir accepté d'être là et de ne rien comprendre durant ma soutenance.

Bien entendu, je remercie mes parents d'être venus et d'avoir fait de moi l'adulte que je suis aujourd'hui.

Et la meilleure pour la fin, je remercie Audrey d'avoir été si patiente durant ma rédaction et pour avoir été à mes côtés tout ce temps, même avant et encore pour longtemps.

Table des matières

Introduction	6
1 Structure de bandes des nanotubes	10
1.1 Graphène et graphite	11
1.1.1 Structure cristallographique	11
1.1.2 Dispersion électronique	12
1.1.3 Dispersion des phonons	14
1.1.4 Niveaux de Landau	14
1.2 Nanotubes monoparoi	16
1.2.1 Réseau direct et chiralité	17
1.2.2 Réseau réciproque et relation de quantification	18
1.2.3 Dispersion électronique et Densité d'états	19
1.3 Nanotubes multiparois	21
1.3.1 Commensurabilité et couplage interparois	21
1.3.2 Autres effets : dimensionnalité et écrantage	22
1.4 Modification de la structure de bandes électronique par un champ magnétique	23
1.4.1 Champ magnétique parallèle à l'axe du nanotube : Effet Aharonov-Bohm	23
1.4.2 Champ magnétique normal à l'axe du nanotube : Niveaux de Landau .	24
1.5 Phonons et spectroscopie Raman des nanotubes de carbone	27
1.5.1 Modes de vibration des nanotubes	30
1.5.2 Principaux pics Raman du spectre des nanotubes	30
1.5.3 Signature Raman des multi parois et de l'effet interparois dans le graphite	33
2 Transport mésoscopique dans les nanotubes	36
2.1 Régimes de transport	37
2.1.1 Longueurs caractéristiques	38
2.1.2 Transport balistique et formalisme de Landauer-Büttiker	39
2.1.3 Transport incohérent ou hautes températures	44
2.1.4 Transport cohérent ou basses températures	46
2.2 Transport balistique et diffusif dans les nanotubes	50
2.2.1 Configuration transistor	50
2.2.2 Contacts et nanotube parfaits	53
2.2.3 Transmission aux contacts	54
2.2.4 Défauts et désordre : transition balistique à diffusif	59
2.2.5 Effet du champ magnétique sur la conductance	62
2.3 Conclusion : Choix technologiques et paramètres clefs du transport	68
3 Cadre Expérimental	71
3.1 Préparation d'échantillons	72
3.1.1 Nanotubes de carbone étudiés : MWNT de l'EPFL	72
3.1.2 Salle blanche : Du wafer silicium au transistor à base de nanotubes . .	72

3.1.3	Caractérisation des échantillons	77
3.2	Techniques de mesure : Mesures de transport électronique sous champs intenses	79
3.2.1	Production de champs magnétiques pulsés	79
3.2.2	Mesures de transport électronique	80
3.2.3	micro-Raman	83
4	Evolution de la bande G du spectre Raman de nanotubes multiparois sous l'effet d'un dopage électrostatique	84
4.1	Évidences expérimentales	84
4.1.1	Conductance en fonction de la tension de grille	85
4.1.2	Spectre Raman à tension de grille nulle	86
4.1.3	Bande G pour différents niveaux de dopage	87
4.2	Discussion sur l'origine des pics constituant la bande G	87
4.3	Écrantage et couplage interparoies	90
4.4	Discussion et Conclusion	93
5	Formation des niveaux de Landau	95
5.1	Aplatissement des bandes métalliques en régime de Fabry-Pérot	96
5.1.1	Dépendance en température et en énergie de la conductance : apparition du régime de Fabry-Pérot désordonné	97
5.1.2	Émergence d'un niveau de Landau : dépendance en champ perpendiculaire des conditions de résonance	100
5.2	Formation des états propagatifs dans un nanotube semiconducteur	104
5.2.1	Conductance en fonction de la tension de grille : Caractérisation du couplage et position des sous-bandes	104
5.2.2	Magnétoconductance : Vers un état propagatif unique	106
5.3	Réintroduction de la rétrodiffusion et ancrage du niveau de Fermi dans un nanotube métallique	109
5.3.1	Champs intermédiaires : Perte d'une sous-bande à haute énergie, diffusion par les SvH	110
5.3.2	Forts champs : Rétrodiffusion au CNP et modulation du couplage de grille par le champ	112
5.4	Conclusion : Émergence, propagation et rétrodiffusion dans les niveaux de Landau des nanotubes	115
6	Effet Aharonov-Bohm multi-bandes	116
6.1	Identification de l'énergie de Fermi et du régime de transport dans un nanotube métallique par effet Aharonov-Bohm	116
6.1.1	Dépendance en température de la conductance en fonction de l'énergie	117
6.1.2	Magnéto-oscillations de la conductance : Signature de la métallicité, du diamètre et de l'énergie des porteurs	119
6.1.3	Écart au régime balistique de bandes plates : barrières Schottky et défauts résonants	125
6.2	Conductance sous champ parallèle d'un nanotube semiconducteur : Modulation des extrema de magnétoconductance en régime diffusif	129
6.3	Conclusion : Le champ magnétique, un outil pour la caractérisation des MWNT	133

Conclusion	135
A Paramètres des nanotubes de carbone et constantes utiles	137
A.1 Constantes universelles et grandeurs dérivées	137
A.2 Paramètres des nanotubes et transport électronique	138
A.3 Lexique	139
B Asymétrie électrons-trous en champ magnétique perpendiculaire	140
B.1 Résultats expérimentaux	141
B.2 Pistes d'analyse	142
C Publications et Communications	144
C.1 Revues internationales à comité de lecture	144
C.2 Communications avec acte	144
C.3 Communications sans acte	145
C.3.1 Communications orales	145
C.3.2 Séminaires	145
C.3.3 Posters	145
Bibliographie	146

Introduction

Nanoscience *nom féminin*

Domaine de la science (spécialement de la physique, de la chimie et de la biologie) portant sur l'étude des phénomènes observés dans des structures et des systèmes extrêmement petits, mesurables en nanomètres, et possédant des propriétés qui découlent spécifiquement de leur taille¹.

Nanotechnologie *nom féminin*

Domaine de la science dont la vocation est l'étude et la fabrication de structures (appelées nano-objets) dont les dimensions sont comprises entre 1 et 1 000 nanomètres (nm)¹.

Nanotube *nom masculin*

Nanotube de carbone ou nanotube, longue structure cylindrique de graphite, de quelques nanomètres seulement de diamètre, alliant la légèreté à une grande résistance mécanique et à une bonne conductivité électrique¹.

Les nanotechnologies et nanosciences entrent aujourd'hui dans le langage courant, comme l'illustre leur présence dans l'encyclopédie. Les plus audacieux vont jusqu'à prédire qu'elles seront à l'origine de la prochaine révolution industrielle. Or, personne n'avait seulement envisagé la manipulation de la matière à des échelles aussi petites avant le discours de Richard Feynman prononcé en 1960². Mais la réelle émergence de ce domaine eut lieu 20 ans plus tard avec l'invention du microscope à effet tunnel en 1981 par Gerd Binnig, Heinrich Rohrer³ et sans oublier la contribution essentielle de la microscopie électronique développée dès les années 30 par Ernst Ruska⁴. Ceux-ci ont permis l'étude de la matière aux échelles nanométriques, et ainsi, donné accès à ses propriétés quantiques. Les effets émergeant dans les objets composés de quelques à plusieurs milliers d'atomes donnèrent lieu au développement des "Nanosciences". Parallèlement à cette découverte, la course à la miniaturisation des transistors, en micro-électronique, a mis en valeur l'importance de la prise en considération de ces nouvelles propriétés d'un point de vue plus technique : on parle dans ce cas de "Nanotechnologies". Ces deux domaines en interaction permanente ont entraîné la communauté scientifique vers une vision de plus en plus pluridisciplinaire des sciences se retrouvant à l'interface entre physique, chimie, biologie et ingénierie. Les nouveaux matériaux ainsi développés se révèlent prometteurs aussi bien du point de vue fondamental dans ces différents domaines (citons le laser vert et la catalyse en guise d'exemples) que du point de vue des applications potentielles concernant des secteurs aussi distincts que l'énergie (stockage), la médecine (traitements du cancer) ou l'informatique (calculateurs quantiques).

Parmi les nouveaux objets ayant bénéficié de cet engouement massif sont apparus de nouveaux allotropes du carbone. Suite à la découverte des fullérènes (ou "bucky-balls", mais également "nano-ballons de football") en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard

1. Encyclopédie Larousse 2009, <http://www.larousse.fr/encyclopedie>

2. Annual meeting of the American Physical Society at the California Institute of Technology (Caltech), 20 décembre 1959

3. United States Patent, **4,343,993**, Gerd Binnig and Heinrich Rohrer, 1982

4. Prix Nobel de Physique 1986, http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/ruska-lecture.html

Smalley [Smalley 1997], les publications d'Iijima en 1991 et 1992 [Iijima 1991, Iijima 1992] marquèrent le départ de l'aventure scientifique des nanotubes de carbone (leur découverte réelle remontant certainement à plus loin [Monthieux 2006]). A l'heure actuelle, ceux-ci illustrent parfaitement les considérations précédentes comme en témoigne leur présence dans cette même encyclopédie (ce qui n'est étrangement pas le cas des nanoparticules par exemple). Une vue de l'esprit consiste à décrire les nanotubes comme un ou plusieurs feuillets d'atome de carbones (appelés graphène) enroulés pour former un cylindre ayant quelques nanomètres de diamètre et pouvant atteindre des longueurs de plusieurs micromètres (voire le millimètre de nos jours). Les théoriciens se sont très rapidement aperçus que de tels matériaux pouvaient présenter des propriétés physiques particulièrement originales. Par exemple, ceux-ci peuvent être métalliques ou semiconducteurs selon la façon dont ils sont repliés (définissant ainsi leur chiralité) et leur module d'Young est de l'ordre du terapascal. Ils intéressent ainsi les chimistes cherchant à contrôler leur synthèse et donc leur enroulement, les médecins en tant que vecteurs potentiels de substances actives ou l'aéronautique pour la fabrication de nouveaux composites, à la fois conducteurs et mécaniquement résistant.

Plus particulièrement, l'intérêt de connecter individuellement des nanotubes s'est manifesté très tôt aussi bien du point de vue technologique que fondamental. Les premiers transistors à base de nanotubes fabriqués en 1998 [Tans 1998, Martel 1998] ont ouvert la porte à l'étude de leur possible utilisation industrielle. Cette configuration de connection à trois contacts permet de moduler l'énergie des porteurs (le niveau de Fermi) via le contact de grille. Les deux autres contacts permettent d'appliquer une différence de potentiel le long du nanotube et le flux de porteurs mesuré révèle les propriétés électroniques. Les nanotubes présentant des propriétés semiconductrices ont un comportement semblable au transistor traditionnel, mais dominé par les barrières Schottky se formant à l'interface avec les électrodes métalliques. Cette effet a partiellement fermé la porte à leur utilisation comme remplaçants du silicium en microélectronique. Mais ils pourraient se révéler utiles pour la fabrication de nouveaux capteurs, en raison d'une très forte sensibilité à l'environnement extérieur. Les nanotubes métalliques sont quant à eux capables de supporter des densités de courant bien supérieures au cuivre ($\sim 10^9 A.cm^{-2}$) et sont aujourd'hui encore des candidats sérieux pour l'interconnexion. Toutes ces propriétés ont naturellement nécessité leur compréhension d'un point de vue plus fondamental. Celles-ci reposent essentiellement sur le confinement électronique de nature tubulaire et la structure de bande du graphène dominée par les points de Dirac à zéro énergie. Ce sont ainsi les premiers systèmes $1D$ avec de faibles densités de défauts ayant pu être étudiés dans le cadre de la physique dite mésoscopique. La majorité des régimes de transport électronique existant dans ce domaine où les dimensions du système deviennent inférieures aux longueurs caractéristiques ont ainsi été observés dans les nanotubes. Cette 'perte' du caractère classique des électrons pour un comportement quantique s'est révélée à travers, entre autres, le blocage de Coulomb ou la localisation faible [Coskun 2004, Bachtold 1999]. Aujourd'hui encore, leur étude a permis la découverte de nouveaux phénomènes, tels que la présence d'un couplage spin-orbite [Kuemmeth 2008] ou la formation d'une phase de Wigner [Deshpande 2008] à basse température, malgré la "concurrence" du graphène ou plus récemment des nanorubans.

Dans ce cadre, nous nous intéresserons aux nanotubes multiparois (MWNT), composés de l'enroulement concentrique de nombreux feuillets, et à leurs propriétés électroniques sous

champ magnétique intense. Les mesures au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses de Toulouse nous permettent d’atteindre des champs non destructifs de $60T$ via la décharge d’un banc de condensateurs dans une bobine résistive mécaniquement renforcée. Les motivations de notre travail reposent sur la volonté d’observer les modification de la structure de bande sous champ magnétique par des mesures de transport électronique. Pour cela, il est nécessaire, d’une part, d’avoir de très forts champs magnétiques et des nanotubes de “gros” diamètre afin que le confinement magnétique devienne comparable à celui dû à l’enroulement ; et d’autre part, d’avoir des échantillons de très bonne qualité cristalline afin d’éviter les diminutions du libre parcours moyen liées aux collisions sur les défauts. Même sous des champs de $60T$, nous verrons qu’il est nécessaire d’avoir des diamètres supérieurs à $10nm$ pour observer les effets recherchés. Or seuls les MWNT peuvent atteindre ces diamètres, les nanotubes monoparoi (SWNT) ont des diamètres au maximum de $\sim 3nm$ et présentent alors des qualités structurales inférieures à celles des MWNT de même diamètre. Mais il s’est révélé intéressant de “retourner” le problème. En effet, les propriétés des MWNT sont encore de nos jours moins bien connues que celles des SWNT. Il est admis que le courant injecté dans un MWNT passe principalement par la paroi la plus externe. Mais des questions subsistent, en particulier, sur les interactions entre feuillets et l’influence des parois internes. Nous verrons que les champs magnétiques permettent de définir les propriétés de la paroi externe ainsi que sa contribution au transport. En complément de ce travail, nous avons conduit une étude des propriétés vibrationnelles des MWNT par spectroscopie Raman, motivée par la besoin d’accéder à des méthodes de caractérisation des parois internes. Celle-ci a, en effet, montré son intérêt dans la caractérisation de l’injection de charge dans les transistors à base de graphène et de nanotubes [Yan 2007, Cronin 2004]. Ce travail de thèse combine donc deux approches (1) caractériser les régimes de transport dans les MWNT individuels, (2) apporter des évidences des propriétés de la structure de bande sous champ magnétique intense.

Nous reviendrons dans une première partie sur les propriétés électroniques et vibratoires des nanotubes. Ceci nous permettra de définir leurs structures de bande. Les modulations attendues en présence de plusieurs parois ou sous l’influence d’un champ magnétique seront abordées. Nous terminerons par une brève revue des propriétés de diffusion inélastique de la lumière utiles à la spectroscopie Raman.

Une fois définie la structure de bande électronique, nous présenterons dans une seconde partie le formalisme de Landauer-Büttiker, adapté aux systèmes mésoscopiques dans lesquels une ou plusieurs longueurs caractéristiques du transport sont de l’ordre de grandeur (ou supérieures) aux dimensions du système. Nous reverrons comment ce formalisme permet de décrire les différents régimes de transport rencontrés aux échelles nanométriques. Puis nous décrirons la configuration transistor appliquée aux nanotubes et quelles particularités du transport peuvent être observées dans les nanotubes, sans puis avec champ magnétique.

Dans une troisième partie, nous présenterons les techniques de fabrication en salle blanche et de caractérisation préliminaire des transistors à nanotube unique ; ainsi que les techniques de mesure de transport électronique spécifiques à l’environnement en champ magnétique pulsé.

Les trois derniers chapitres concernent la présentation des résultats expérimentaux ainsi que leurs analyses. Tout d’abord, des mesures de spectroscopie Raman sont effectuées sur un MWNT en fonction du dopage électrostatique. L’étude détaillée de la bande G en fonction de l’énergie de Fermi permet une description qualitative du couplage interparois. Nous montre-

rons que ce couplage varie d'une paroi à l'autre : ainsi un transfert de charge peut intervenir entre deux parois consécutives alors que deux autres parois peuvent être décrites comme non couplées.

Les deux derniers chapitres présentent des mesures de transport électronique et de magnéto-transport à fort dopage, permettant d'impliquer plusieurs sous-bandes. Un régime de transport le moins diffusif possible est recherché pour révéler les effets de structure de bande. Les résultats présentés concernent des nanotubes à paroi externe semiconductrice et métallique.

Dans l'avant-dernière partie, en configuration de champ perpendiculaire à l'axe du nanotube, nous montrons qu'une cavité de Fabry-Pérot électronique à base de nanotube unique est un dispositif qui présente une sensibilité remarquable pour mettre en évidence l'émergence de niveaux de Landau. Des mesures en régime faiblement diffusif et sous plus fort champ magnétique ont ensuite permis d'observer la formation des états propagatifs associés à ces niveaux de Landau. Cet effet se traduit par un décalage vers les hautes énergies des sous-bandes plus éloignées du point de neutralité de charge, par la fermeture du gap semiconducteur ainsi que par la réintroduction de la rétrodiffusion dans les parois métalliques. Un effet, tout à fait original, d'ancrage du niveau de Fermi au point de neutralité de charge sous champ est également mis en évidence.

Le dernier chapitre présente les modifications périodiques de la structure de bande (effet Aharonov-Bohm) sous un champ magnétique parallèle à l'axe du nanotube. Ce travail est réalisé sur les MWNT déjà sondés en configuration perpendiculaire. Nous montrons que la phase et l'amplitude de l'effet Aharonov-Bohm permettent de déterminer avec précision la métallicité et la localisation en énergie des différentes sous-bandes $1D$. Le magnéto-transport sous champ magnétique est, à notre connaissance, le seul outil permettant une telle caractérisation. Nous finirons par une étude de l'influence des barrières Schottky et des défauts résonants en énergie dont la présence supposée complexifie les spectres de magnétoconductance.

Structure de bandes des nanotubes

Sommaire

1.1 Graphène et graphite	11
1.1.1 Structure cristallographique	11
1.1.2 Dispersion électronique	12
1.1.3 Dispersion des phonons	14
1.1.4 Niveaux de Landau	14
1.2 Nanotubes monoparoi	16
1.2.1 Réseau direct et chiralité	17
1.2.2 Réseau réciproque et relation de quantification	18
1.2.3 Dispersion électronique et Densité d'états	19
1.3 Nanotubes multiparois	21
1.3.1 Commensurabilité et couplage interparois	21
1.3.2 Autres effets : dimmensionnalité et écrantage	22
1.4 Modification de la structure de bandes électronique par un champ magnétique	23
1.4.1 Champ magnétique parallèle à l'axe du nanotube : Effet Aharonov-Bohm	23
1.4.2 Champ magnétique normal à l'axe du nanotube : Niveaux de Landau	24
1.5 Phonons et spectroscopie Raman des nanotubes de carbone	27
1.5.1 Modes de vibration des nanotubes	30
1.5.2 Principaux pics Raman du spectre des nanotubes	30
1.5.3 Signature Raman des multi parois et de l'effet interparois dans le graphite	33

Un atome de carbone neutre présente six électrons dont quatre de valence. Du point de vue cristallographique, celui-ci existe sous la forme de nombreux allotropes aux propriétés physiques très distinctes : le diamant obtenu sous la forme hybridée sp^3 est le matériau naturel le plus dur, isolant et transparent alors que le charbon beaucoup plus répandu est en partie amorphe, noir, conducteur et très friable.

Les nanotubes de carbone sont généralement définis comme des feuillets de graphène enroulés. Bien que n'ayant aucune réalité du point de vue de la synthèse, cette vue de l'esprit permet une approche simple de leurs principales propriétés physiques. Dans cette partie, nous nous intéresserons donc aux différentes formes de carbone hybridé sp^2 (cf. figures 1.1), c'est-à-dire les formes cristallines de différentes dimensionnalités formant 3 liaisons dans un même plan avec un angle de 120° entre elles et une dans la direction orthogonale. Nous aborderons d'abord les formes tri- et bi-dimensionnelles : graphite (3D) et graphène (2D). Nous déduirons ensuite les propriétés physiques des nanotubes monoparoi (SWNT, Single-Walled Nanotubes en anglais) unidimensionnels (1D) en utilisant les conditions de périodicité le long de la circonférence ainsi que celles des nanotubes multiparois (MWNT, Multi-Walled Nanotubes).

Enfin nous considérerons l'effet du champ magnétique sur ces propriétés et terminerons par les modes de vibrations. A titre de remarque, la forme de dimension zéro est appelée fullérène (ou 'bucky-ball') mais nous ne l'évoquerons pas ici.

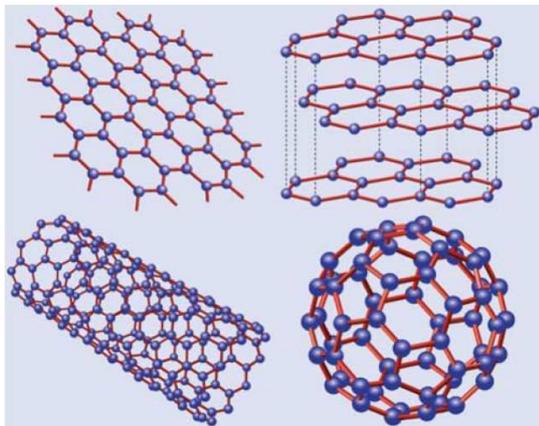


FIGURE 1.1 – Le carbone sp^2 dans tous ses états : Graphène 2D, Graphite 3D, Nanotube 1D et Fullérène 0D (Tiré de [Castro Neto 2009])

1.1 Graphène et graphite

Le graphite est un système cristallin massif (donc 3D) étudié et connu depuis le *XVIII^e* siècle. Il est naturellement présent dans le charbon. Il est formé de l'empilement de feuillets à structure hexagonale. Un monofeuillet (2D) est appelé graphène et ses propriétés électroniques sont prévues depuis 1947 [Wallace 1947]. Pourtant son obtention expérimentale n'a eu lieu qu'en 2004 [Novoselov 2004]. Celle-ci a entraîné un engouement très fort en raison de la linéarité de sa dispersion électronique à proximité du niveau de Fermi à l'équilibre. Nous nous focaliserons sur les propriétés à partir desquelles se déduisent celles des nanotubes et utiles à l'analyse expérimentale, que l'on peut retrouver dans la revue de A. H. Castro Neto *et al.* [Castro Neto 2009].

1.1.1 Structure cristallographique

Le graphite est composé d'atomes de carbone hybridés sp^2 et se présente sous la forme de couches à structure hexagonale empilées. Les liaisons entre atomes d'une même couche sont des liaisons covalentes avec une distance inter-atomique $a_{CC} = 1.44 \text{ \AA}$ et celles entre couches sont de type 'empilement π ' avec une distance inter-couches de l'ordre de 3.4 \AA .

Le réseau réel du graphène (voir figure 1.2) est défini à partir d'une maille élémentaire en losange et le motif est formé de deux atomes définissant 2 sites atomiques A et B. Les vecteurs de base sont ainsi \vec{a}_1 et \vec{a}_2 définis par rapport au vecteurs unitaires orthonormés (x, y) par :

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}\right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2}\right) \quad \text{avec} \quad a = \sqrt{3}a_{CC} = 2.49 \text{ \AA} \quad (1.1)$$

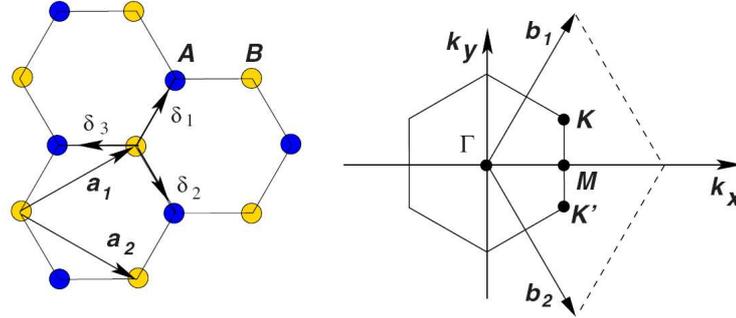


FIGURE 1.2 – Réseau direct et réciproque du graphène. Les vecteurs \vec{a}_i et les atomes A et B définissent le réseau de Bravais. Les vecteurs \vec{b}_i définissent la 1^{ère} zone de Brillouin. (Extrait de [Castro Neto 2009])

On en déduit le réseau réciproque (lui aussi hexagonal, figure 1.2) défini par les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 dont les points caractéristiques (de haute symétrie) sont le point Γ en centre de zone de Brillouin et les points non équivalents, K et K' , aux sommets de l'hexagone (on note également M le milieu des segments $[KK']$).

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.2)$$

Selon les méthodes de fabrication (ou les origines naturelles) du graphite, l'empilement des couches est plus ou moins régulier. Ainsi les deux types de graphite les plus étudiés ces dernières années sont le graphite fortement orienté obtenu par pyrolyse (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) et le graphite épitaxié, obtenu par sublimation de substrats de SiC [Berger 2006]. Alors que le premier va présenter un empilement dit type AB (ou Bernal), le graphite épitaxié va pouvoir présenter des modes d'empilements plus complexes ou des défauts rotationnels entraînant des liaisons et interactions moins fortes entre couches successives.

1.1.2 Dispersion électronique

Les atomes de carbone présentent trois liaisons de valence σ (hybridées sp^2 comme décrit précédemment) dans le plan de graphène. Les orbitales p_z , perpendiculaires à ce plan, vont quant à elles former des liaisons π . L'essentiel des propriétés de conduction est dicté par ces dernières. Nous considérons alors deux électrons par cellule unité (un par atome). Par ailleurs, nous utiliserons par la suite des modèles à électron unique, c'est-à-dire que nous négligerons les interactions électron-électron (lesquelles se révéleront effectivement négligeables pour les propriétés étudiées ici).

Une méthode simple permettant de déduire la structure de bande du graphène est la méthode des liaisons fortes. Elle revient à utiliser les orbitales de Bloch (vérifiant la condition de périodicité sur les sites équivalents du réseau) comme bases du système. Puis on calcule dans cette base les fonctions et énergies propres satisfaisant l'équation de Schrödinger, à partir des orbitales atomiques. L'Hamiltonien est donné par $H = \frac{P}{2m} + V_0$ où P est l'opérateur

moment cinétique et V_0 est le potentiel cristallin. Dans le cas du graphène, on peut obtenir une description suffisamment précise dans le domaine d'énergie qui nous intéresse en ne prenant en compte que les orbitales π (liante) et π^* (anti-liante) et les sauts entre 1^{ers} voisins afin de déterminer l'Hamiltonien du système. On obtient ainsi l'équation de dispersion 2D.

$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \right) \cos \left(\frac{k_y a}{2} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{k_y a}{2} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} ; \quad \gamma_0 = 2,9eV \quad (1.3)$$

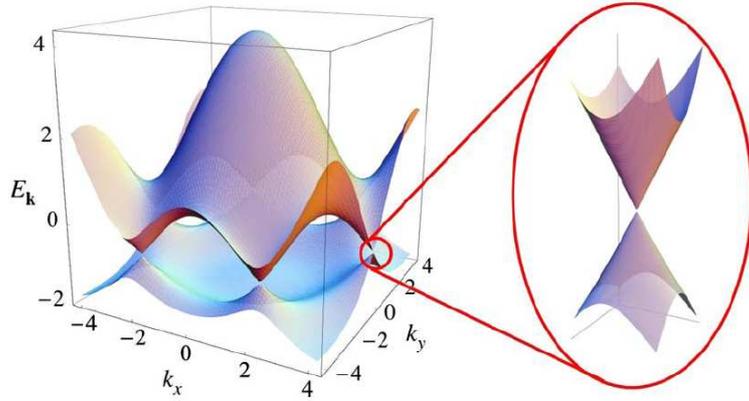


FIGURE 1.3 – Structure de bandes des liaisons π du graphène dans un modèle de liaisons fortes prenant en compte les 1^{ers} et 2^{nds} plus proches voisins. Le niveau de Fermi est en $E(\vec{k}) = 0$. A droite, dispersion conique au voisinage des points K et K' (Extrait de [Castro Neto 2009]).

A température nulle et à l'équilibre, la bande π (correspondant au signe *moins* de l'équation 1.3), dégénérée en spin, va être complètement remplie et la bande π^* complètement vide. Nous pouvons définir ainsi le niveau de Fermi à l'équilibre, que nous appellerons point de neutralité de charge (ou Charge Neutrality Point, CNP) comme l'énergie à l'intersection entre ces 2 bandes qui a lieu aux points K et K' (voir figure 1.3). La dispersion électronique est alors complètement symétrique par rapport au CNP. Le graphène est un semi-métal (ou un semi-conducteur de gap nul) avec la bande π (resp. π^*) la bande de valence (resp. de conduction) de plus haute (resp. basse) énergie.

La propriété la plus remarquable du graphène (à l'origine de l'engouement récent envers ce système) est sa dispersion linéaire (conique) au voisinage du CNP autour des points K et K' . On parle dans la littérature d'électrons de Dirac car ceux-ci vont se comporter comme des particules de masse nulle, satisfaisant l'équation de Dirac, et non plus celle de Schrödinger. La dispersion de bande est alors donnée par :

$$E(\delta k) = \pm \hbar \delta k v_F \quad \text{avec } v_F = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2\hbar} \simeq 9,5.10^5 m.s^{-1} \quad (1.4)$$

On note $k = k_F + \delta k$, et $\vec{k}_F = \vec{\Gamma K}$ et v_F sont le vecteur d'onde et la vitesse au niveau de Fermi. Cette dispersion va avoir des conséquences importantes sur les propriétés de trans-

port électronique comme une très grande mobilité des porteurs (paragraphe 2.2.4) ou sur la dépendance en champ magnétique des niveaux de Landau (cf. paragraphe 1.1.4).

Des modèles plus raffinés permettent de montrer que la prise en compte des 2^{nds} voisins va briser la symétrie électrons-trous ou que l'énergie de bas de bande σ va se situer aux environs de γ_0 . Ces considérations ne vont donc pas influencer sur les domaines énergétiques que nous sondons expérimentalement (chapitre 2). Par ailleurs, l'effet principal de l'empilement de plusieurs feuillets va être la courbure de cette dispersion au voisinage du CNP, c'est-à-dire que la dispersion va redevenir plus ressemblante au cas usuel de bandes paraboliques avec des électrons massiques, telles que généralement rencontrées dans la plupart des métaux et semiconducteurs.

1.1.3 Dispersion des phonons

On s'attend de manière intuitive à ce que la courbe de dispersion comprenne six bandes correspondant, d'une part, à la vibration se propageant dans la direction du mouvement relatif des atomes (longitudinale : L) et, d'autre part, aux 2 vibrations normales à la direction de propagation (transverses : T) dans ou hors plan (notées respectivement i et o pour 'in-plane' et 'out-of-plane') chacune pouvant être en phase (acoustiques : A) ou déphasée (optiques : O) entre atomes de la même maille.

Ainsi, de manière similaire à la dispersion électronique, la structure de bande des phonons peut être obtenue en déterminant l'Hamiltonien du système en approximant les vibrations du système par des oscillateurs à force constante [Dresselhaus 2005]. La courbe de dispersion ainsi obtenue, en considérant les forces exercées par les 3 plus proches voisins, est représentée sur la figure 1.4.

Notons quelques caractéristiques en centre de zone Γ . Les modes acoustiques (non marqués sur la figure 1.4) ont une énergie nulle. Les vibrations oTO sont quant à elles environ deux fois moins énergétique que les modes dans le plans. Ces deux derniers modes iTO et LO sont dégénérés, ceci peut se comprendre intuitivement en considérant que les variations relatives des liaisons sont les mêmes alors que seule la direction de propagation change. Cette dernière considération n'a à priori aucune influence pour une quantité de mouvement nulle $\vec{q} = \vec{0}$. Cette dégénérescence va être levée par les interactions entre feuillets dans le graphite et la bande LO va présenter un extremum local au point marqué sur la figure (croix verte). Les spécificités de cette courbe concernant les modes actifs en spectroscopie Raman seront commentées dans le paragraphe 1.5.

1.1.4 Niveaux de Landau

Du point de vue classique, un électron libre, de masse m et de charge e , en mouvement à la vitesse \vec{v} et soumis à un champ magnétique uniforme \vec{B} va subir la force de Lorentz orthogonale au plan défini par les deux vecteurs précédents. Ainsi, il va avoir un mouvement circulaire appelé orbite cyclotron de fréquence $\omega_c = \frac{eB}{m}$ et de rayon $r_c = \frac{v}{\omega_c}$.

Du point de vue quantique, le champ magnétique est introduit dans l'Hamiltonien du système à travers la transformation de l'impulsion, $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - e\vec{A}$ où \vec{A} est le vecteur potentiel ($\vec{B} = \text{rot}(\vec{A})$). C'est la substitution de Peierls. Si l'on résout l'équation de Schrödinger, on trouve les états propres dits de l'oscillateur harmonique. Ceux-ci sont quantifiés dans le plan orthogonal à \vec{B} . Les fonctions d'onde correspondantes ont une étendue donnée par les rayons

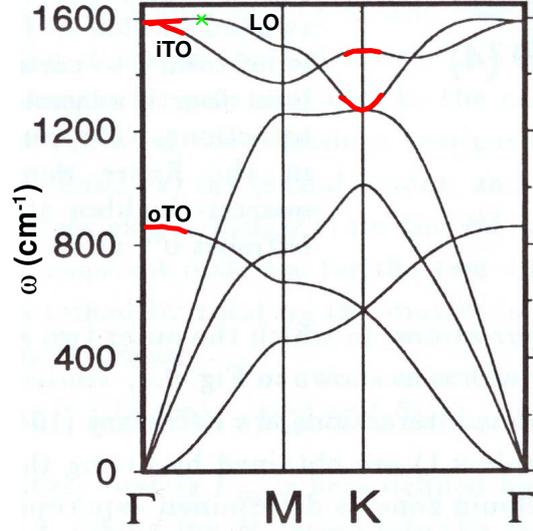


FIGURE 1.4 – Courbe de dispersion des phonons du graphène calculée selon le modèle d’oscillateur prenant en compte les 1^{ers}, 2^{nds} et 3^{es} plus proches voisins. (Extrait de [Saito 1998]) Les parties surlignées correspondent aux énergies sondées en spectroscopie Raman (et décrites dans le paragraphe 1.5). La croix marque la position du maximum local apparaissant dans le graphite.

de Landau

$$l_n = l_B \sqrt{2n + 1} \quad \text{où} \quad l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \quad (1.5)$$

l_B est la longueur magnétique. Les états ainsi obtenus sont dits de Landau, les énergies propres associées sont proportionnelles à B (voir figure 1.5.a) :

$$E_n(k_z) = \hbar\omega_C \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad n \in \mathbb{N} \quad (1.6)$$

Lorsqu’on applique un champ magnétique uniforme sur un solide cristallin, le même formalisme s’applique sur l’Hamiltonien obtenu par le modèle des liaisons fortes :

$$H = \frac{(\vec{P} - e\vec{A})^2}{2m^*} + V_0 \quad (1.7)$$

Où V_0 représente le potentiel cristallin permettant de prendre en compte l’influence des électrons liés au réseau.

Un terme de phase, dû à la transformation du vecteur \vec{p} , apparaît dans les fonctions d’onde du système. En d’autres termes, le champ magnétique introduit une rupture de la symétrie de translation dans le plan du réseau orthogonal à \vec{B} . Les énergies et états propres dans le cas des électrons π du graphène deviennent rapidement complexes comme illustré sur la figure 1.5.b. Un comportement fractal apparaît lorsque le rapport entre le flux à travers une cellule

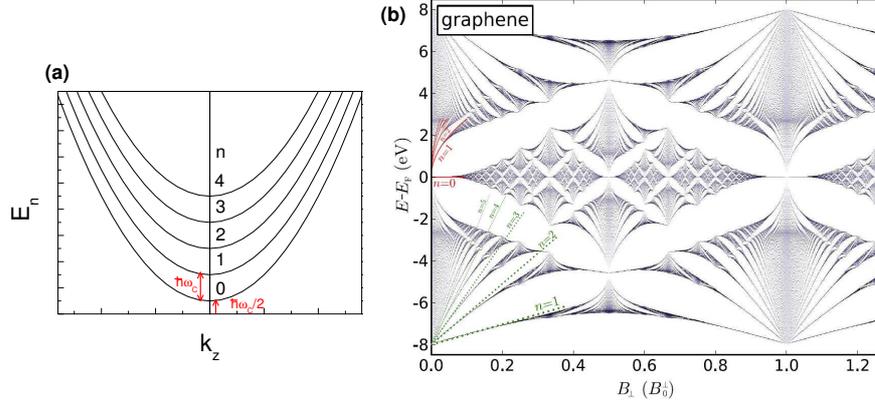


FIGURE 1.5 – (a) Structure de bandes des niveaux de Landau d’un point de vue semi-classique d’électrons libres (b) Papillons d’Hofstadter : représentation des niveaux de Landau du graphène en K en fonction du champ magnétique. Niveaux de Landau obtenus dans l’approximation de la dispersion de Dirac (Traits rouges) et de bandes paraboliques (Traits verts) (Extrait de [Nemec 2006]).

unité d’aire $a^2 = 5,24\text{\AA}^2$ et le quantum de flux ϕ_0 est rationnel [Hofstadter 1976] avec :

$$\phi_0 = \frac{h}{e} = 4,1356 \cdot 10^{-15} T \cdot m^2 = 4135,6 T \cdot nm^2 \quad (1.8)$$

Si nous nous intéressons seulement aux effets pour des champs accessibles expérimentalement, nous retrouvons la quantification en états de Landau avec deux cas distincts :

- les bandes de haute énergie ont une énergie proportionnelle à B comme pour les bandes de semiconducteurs traditionnels ; c’est-à-dire comme des électrons libres où la masse effective permet de prendre en compte les effets du potentiel cristallin. On retrouve une équation similaire à l’équation 1.6 (avec $m \rightarrow m^*$) : $E_n = \pm \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}) \mp W$ où $W = 3\gamma_0$.
- les bandes proches du point de neutralité de charge ont une énergie dépendant de la racine carrée du champ magnétique :

$$E_n = \pm v_F \sqrt{2e\hbar|n|B} \quad (1.9)$$

Le signe \pm étant celui de $n \in \mathbb{Z}$. Cette particularité est due à la dispersion linéaire des bandes ($m^* = 0$) (voir équation 1.4) dans ce domaine d’énergie.

1.2 Nanotubes monoparoi

Une description simple (et utile) des nanotubes de carbone consiste à définir ceux-ci comme des “cylindres” obtenus à partir de l’enroulement d’un ou de plusieurs feuillets de graphène (cf. figure 1.1). On distingue les nanotubes monoparoi ou monofeuillet (singlewall nanotubes, SWNT) et multiparois (multiwall nanotubes, MWNT). Ceux-ci peuvent être terminés par des hémisphères de fullérènes. Comme nous l’avons évoqué dans le cas du graphite, l’interaction

interfeuillets va pouvoir modifier les propriétés physiques des MWNT par rapport aux SWNT. Nous nous intéresserons dans un premier temps à ces derniers. Puis dans le chapitre suivant, nous évoquerons les effets interparois. Notons dès à présent que nous utiliserons également la notation DWNT pour les nanotubes double parois qui représentent le cas le plus simple d'étude des MWNT. Les résultats présentés ici sont détaillés dans plusieurs livres [Saito 1998, Loiseau 2006, Jorio 2008] et revues [Charlier 2007].

1.2.1 Réseau direct et chiralité

On définit la cellule unité d'un nanotube en enroulant un feuillet de graphène. La condition évidente d'enroulement d'un feuillet de graphène pour former un nanotube est que les atomes de carbone coïncident. On définit donc un premier vecteur du réseau direct parcourant la circonférence du tube (voir figure 1.6,a), le vecteur chiralité :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m) \quad \text{avec } [n, m] \in \mathbb{N}^2 \quad (1.10)$$

n et m sont des entiers afin de satisfaire la condition définie ci-dessus et on prend par convention $n \geq m$. On en déduit que la circonférence du tube est $L = |\vec{C}_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$ et son diamètre $d = \frac{L}{\pi}$ est compris entre $0,7nm$ et quelques dizaines de nm (on ne rencontre généralement des nanotubes de diamètre supérieur à $2nm$ que pour les MWNT). Afin de définir complètement la maille élémentaire, on définit un second vecteur \vec{T} appelé vecteur translation (voir figure 1.6,a) joignant l'origine de \vec{C}_h au premier point du réseau direct rencontré. Chaque cellule unité contient alors $N = \frac{2L^2}{a^2 d_R}$ hexagones et $2N$ atomes avec $d_R = \text{gcd}(2n+m, 2m+n)$. L'ensemble des propriétés des nanotubes seront décrites par la suite selon ces deux directions préférentielles, nous privilégierons donc les coordonnées selon $\left(\frac{\vec{C}_h}{|\vec{C}_h|}, \frac{\vec{T}}{|\vec{T}|}\right)$ aux coordonnées cylindriques.

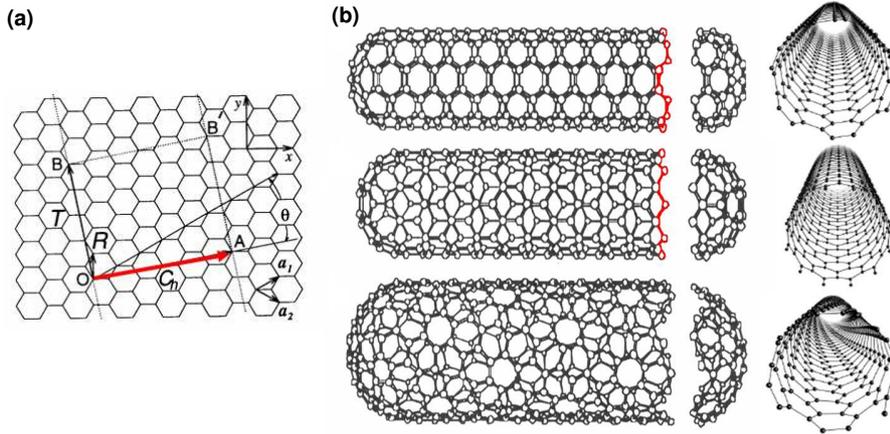


FIGURE 1.6 – (a) Réseau direct d'un SWNT chiral. Le vecteur $\vec{C}_h = (n, m) = (4, 2)$ relie les points O et A correspondant au même atome du nanotube. (b) Représentation de coupe et de face de 3 nanotubes, de haut en bas : un nanotube armchair (5, 5), un zig-zag (8, 0), un chiral (8, 4).

A partir du vecteur chiralité, on distingue trois types de nanotubes (voir figure 1.6,b) ; deux types étant achiraux et tirant leurs noms de la forme de leur section le long de \vec{C}_h :

- Les armchairs pour lesquels $\vec{C}_h = (n, n)$, leur section est dite *cis* c'est-à-dire que celle-ci a la forme d'un barreau de chaise ;
- Les zigzags pour lesquels $\vec{C}_h = (n, 0)$, leur section est dite *trans* c'est-à-dire en dent de scie ;
- Les chiraux pour lesquels $n \neq m$ (et $m \neq 0$).

Les nanotubes zig-zag et armchair seront utilisés pour illustrer certaines des propriétés évoquées dans les paragraphes suivants. Les nanotubes chiraux présentent des propriétés similaires à ces deux cas précédents, dans le cadre des propriétés considérées dans cette thèse.

Enfin, notons que les nanotubes peuvent être terminés par des "hémisphères" de fullène ou bien ouverts. Dans les deux cas, les effets sur les structures de bandes électroniques et vibrationnelles sont négligeables. Les considérations dans les paragraphes suivants seront généralement déduites pour des nanotubes infinis, sauf mention contraire.

1.2.2 Réseau réciproque et relation de quantification

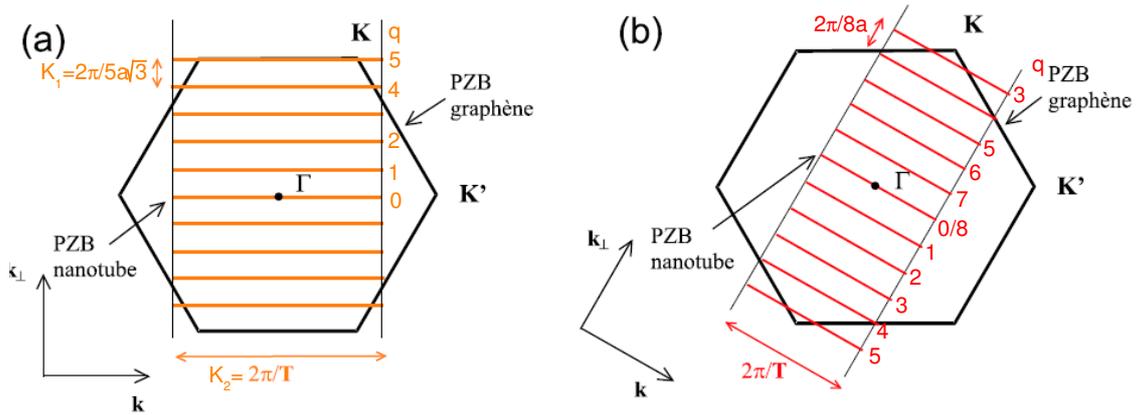


FIGURE 1.7 – 1^{ère} Zone de Brillouin et vecteurs quantifiés (a) d'un nanotube armchair (5,5) (b) d'un nanotube zig-zag (8,0) avec les indices rotationnels q correspondants à la méthode de repliement de zone. PZB = 1^{ère} Zone de Brillouin (Adapté de [Bourlon 2005]).

Le réseau réciproque est déterminé selon les relations d'orthogonalité habituelles avec le réseau direct [Saito 1998]. Les vecteurs de base \vec{K}_1 et \vec{K}_2 sont représentés sur la figure 1.7. L'enroulement du nanotube revient à introduire une condition de périodicité sur les fonctions d'ondes le long de la circonférence du nanotube. Les nanotubes vont donc être des systèmes unidimensionnels. Ainsi, il y a $\frac{2\pi}{N}$ vecteurs \vec{k} autorisés le long de la circonférence. Le vecteur \vec{K}_2 parallèle à l'axe du nanotube va être le vecteur de base des courbes de dispersion. Ainsi les vecteurs autorisés dans un nanotube quelconque vont être définis par :

$$\frac{-\pi}{|\vec{T}|} \leq k \leq \frac{\pi}{|\vec{T}|}; \quad k_q = k_\perp = \frac{2\pi q}{L}; \quad q \in [1 : 2N] \quad (1.11)$$

k est le vecteur (scalaire) définissant la première zone de Brillouin 1D le long de l'axe du

nanotube et $k_q = k_\perp$ donne la relation de quantification liée au confinement selon la circonférence.

Ainsi les nanotubes armchair ont pour 1^{re} zone de Brillouin et relation de quantification (figure 1.7.a) :

$$\frac{-\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}; \quad k_q = k_\perp = \frac{2\pi q}{na\sqrt{3}}; \quad q \in [1 : 2n] \quad (1.12)$$

et les zig-zag (figure 1.7.b) :

$$\frac{-\pi}{a\sqrt{3}} \leq k \leq \frac{\pi}{a\sqrt{3}}; \quad k_q = k_\perp = \frac{2\pi q}{na}; \quad q \in [1 : 2n] \quad (1.13)$$

1.2.3 Dispersion électronique et Densité d'états

La relation de dispersion monoélectronique (obtenue par un modèle à un électron, donc sans interactions électrons-électrons) des SWNTs peut être déduite directement de celle du graphène en tenant compte des considérations précédentes. C'est l'approche dite de "zone folding" (repliement de zone). On remplace le vecteur d'onde continu du graphène par un vecteur "semi-quantifié", c'est-à-dire continu selon la direction parallèle à l'axe du nanotube (k) et quantifié selon la direction de la circonférence (k_q). On obtient alors un système de 2N équations pour les bandes $\pi - \pi^*$ décrivant les bandes 1D du NT [Mintmire 1998] :

$$E_q(k) = E_{2D}\left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + q\vec{K}_1\right) \quad (1.14)$$

Dans cette approche, on ne prend pas en compte les effets dus au rayon de courbure du feuillet qui deviennent négligeables pour les diamètres des nanotubes étudiés dans notre cas ($d \geq 2nm$). L'équation précédente peut se traduire graphiquement, on voit alors que la condition de métallicité du nanotube se résume à vérifier géométriquement si une bande autorisée passe par les points K (et K') du réseau réciproque du graphène (cf. figure 1.7). On en déduit la relation sur \vec{C}_h : un nanotube est métallique si $n - m = 3l$ ($l \in \mathbb{N}$). On s'attend donc théoriquement à avoir un nanotube sur 3 métallique. Le vecteur d'onde au CNP vaut soit $k_F = 0$, soit $k_F = \frac{2\pi}{3T}$. La majorité des sous-bandes sont dégénérées et chaque sous-bande est dégénérée en spin puisque les interactions spin-orbite ou électrons-électrons permettant de lever cette dégénérescence ne sont pas prises en compte.

Autour du cône de Dirac, cette équation devient, par développement limité autour de k_F et en accord avec les autres formalismes utilisés dans la littérature (formalismes k.p et la résolution de l'Hamiltonien de Dirac) :

$$E_q(k) = \pm\gamma_0 \sqrt{\left(q - \frac{\beta}{3}\right)^2 + \left(\frac{kd}{2}\right)^2} \quad (1.15)$$

β est le reste de la division de $n - m$ par 3. $\beta = 0$ si le nanotube est métallique et $\beta = \pm 1$ s'il est semiconducteur. Un exemple dans le cas métallique est représenté figure 1.9.b.

Ainsi tous les nanotubes armchair (n, n) sont métalliques et ont leur vecteur de Fermi en $k_F = \frac{2\pi}{3T} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$. Les $2n$ sous-bandes vérifient l'équation générale (fig. 1.12.a) [Saito 1994] et

les bandes autour du CNP s'approximent par 1.17 (pour de faibles $\delta k = |k - k_F|$) :

$$E_q(k) = p \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.16)$$

$$E(\delta k) = \pm \gamma_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \delta k a = \pm \hbar \delta k v_F \quad (1.17)$$

Et les nanotubes zig-zag $(n, 0)$ vérifient $k_F = 0$ et ont pour équation (fig. 1.12,b) :

$$E_q(k) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.18)$$

Dans le cas $n = 3l$ (nanotube métallique), on retrouve bien la même expression de l'énergie de bas de bande que la dernière égalité de l'équation 1.17.

La relation détaillée entre les indices et la relation de quantification de la 1^{re} ZB du graphène sont illustrées sur le graphe 1.7. Ainsi les bandes de plus basse énergie ont pour indice $q = \frac{n+\beta}{3}$ et $\frac{2n-\beta}{3}$ dans un zigzag et $q = 0$ et n dans un armchair. Notons que l'indice q est aussi appelé moment (ou indice) rotationnel. En effet, la trajectoire dans l'espace réel correspondant à celui-ci est celle formant un angle $\frac{q\pi}{2n}$ par rapport à la direction axiale (cf. figure 1.13 à gauche).

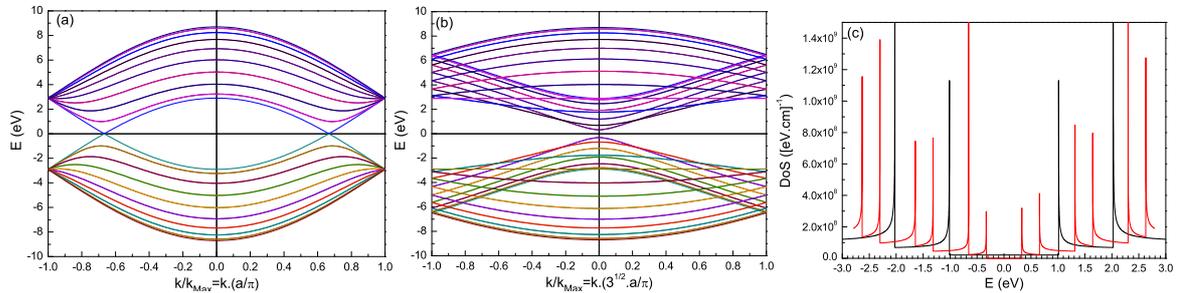


FIGURE 1.8 – Dispersion électronique [et densité d'états] (a) d'un nanotube armchair (9,9) [(c) courbe noire] et (b) d'un nanotube zig-zag (16,0) semi-conducteur [(c) courbe rouge]. Les deux nanotubes ont un diamètre comparable $d \simeq 1,2nm$.

A partir de ces différentes équations, nous pouvons également approximer les valeurs de la bande interdite (gap) et de l'énergie de bas de bande au voisinage du CNP. Ce calcul peut en outre être comparé aux valeurs données par l'équation du nanotube zig-zag (1.18) en choisissant n correctement pour un métallique ou un semiconducteur. Ainsi le gap d'un nanotube semiconducteur (E_g) et l'énergie de bas de bandes par rapport au CNP (E_p) sont donnés par :

$$E_g = 2E_1 = \frac{0.839}{d(nm)} \text{ en eV} \quad (1.19)$$

$$E_p = p \frac{\gamma_0 a}{\sqrt{3}d}, \quad p \in \mathbb{N} \quad (1.20)$$

Les bandes d'un nanotube métallique correspondent (seulement) à $p = 3l$ ($l \in \mathbb{N}$). Pour un nanotube semiconducteur $p = 3l + 1$ et $p = 3l + 2$ (seulement). Le passage de l'indice q à p permet d'avoir les plus petits indices pour les énergies les plus basses, afin de clarifier la notation.

Comme la structure de bande est unidimensionnelle, la densité d'état (Density of States, DoS) obtenue par dérivation de celle-ci présente des pics appelés singularités de van Hove (SvH) en bas (et haut) de chaque sous-bande. De plus, dans le cas des bandes linéaires, la densité d'état est constante. Ainsi, on peut obtenir une valeur analytique de la DoS d'un nanotube métallique :

$$\rho(E) = \rho(E_F) = \rho_0 = \frac{8}{\sqrt{3}\pi a \gamma_0} = \frac{8}{\hbar v_F} = 4,07 \cdot 10^7 [\text{eV.cm}]^{-1} \quad (1.21)$$

Et la contribution de chaque sous-bande peut être approximée par $\rho_p(E) \propto \frac{E}{\sqrt{E^2 - E_p^2}}$ (figure 1.8) [Mintmire 1998]. Le spin est pris en compte dans les expressions précédentes.

De la même manière, nous pouvons déduire la masse effective m^* dans l'approximation de bandes paraboliques pour un niveau de bas de bande E_p donné :

$$m^*(E_p) = \frac{2\hbar}{\sqrt{3}\gamma_0 a v_F} E_p \quad (1.22)$$

En particulier au niveau du gap d'un nanotube semiconducteur (figure 1.9,b) :

$$m^*(E_g) = \frac{2\hbar}{3d v_F} \quad (1.23)$$

1.3 Nanotubes multiparois

De la même manière que pour la comparaison du graphène et du graphite, il apparaît intuitivement que les bandes π issues des différents feuillets vont pouvoir être plus ou moins couplées. Par contre, contrairement au graphite, rien n'indique qu'il est nécessaire de respecter un empilement particulier durant la croissance pour la stabilité cristallographique de l'ensemble. Nous allons présenter ici quelques considérations qualitatives issues de la bibliographie théorique ([Charlier 2007] et références incluses), sachant que celles-ci concerne surtout les DWNTs pour des raisons de 'simplicité' de calcul. Soulignons dès à présent que les méthodes actuelles de synthèse ne nous permettent pas de maîtriser la position et la chiralité relative des différentes parois.

1.3.1 Commensurabilité et couplage interparois

La détermination du couplage entre parois peut être faite en calculant la probabilité de transmission tunnel entre les parois du nanotube. L'énergie de transfert (ou de saut) interfeuillets est de l'ordre de 0.4eV pour une distance de 0.34nm . Il est nécessaire de connaître l'enroulement relatif de celles-ci afin de déterminer la distance entre atomes des différents feuillets. Du point de vue cristallographique, un DWNT n'aura généralement pas de maille élémentaire permettant de décrire l'enroulement des deux parois en même temps. En d'autres termes, il faut savoir s'il est possible de superposer les deux mailles élémentaires de manière

à définir une base commune. On distingue deux principaux cas : le cas *commensurable* pour lequel les rapports entre les vecteurs de base sont des nombres rationnels et le cas *incommensurable*. Une vue de l'esprit consisterait à dire que dans le cas commensurable, si on superpose 1 atome de chaque paroi, on peut retrouver périodiquement d'autres atomes superposés si on parcourt le nanotube selon sa circonférence et sa longueur.

Or, le réseau réciproque et la structure de bandes dépendent directement des coordonnées (n, m) du nanotube. Les structures de bandes dues à chaque feuillet vont donc être fortement dissimilaires et leurs points K ne seront pas confondus dans l'espace réciproque. L'interaction interfeuillet va donc dépendre des conditions de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. On trouve ainsi que dans le cas incommensurable, la probabilité de transfert est nulle et ceci est également vrai pour presque tous les vecteurs \vec{k} du cas commensurable [Kwon 1998]. Or, ces conditions ne sont strictes que pour un nanotube de longueur infinie et se relaxent dans le cas d'une longueur finie (relation d'Heisenberg). Donc, une interaction et un transfert de charge interparois vont pouvoir intervenir.

Ainsi les sous-bandes vont théoriquement pouvoir être différentes de celles obtenues en superposant les deux structures isolées. Les deux principaux résultats de ce transfert de charge [Marganska 2009, Kwon 1998], sont :

- l'ouverture (ou fermeture partielle) d'un gap dans une paroi métallique (ou semiconductrice), mais cet effet reste propre au cas commensurable ;
- un décalage du niveau de Fermi de la paroi interne vers de plus basses énergies, ou en d'autres termes un dopage en trous de celle-ci.

Aucune évidence expérimentale claire de ces effets n'a encore été reportée à notre connaissance.

1.3.2 Autres effets : dimmensionnalité et écrantage

Dans les chapitres suivants, nous nous intéresserons principalement à des MWNT comprenant de très nombreuses parois. En effet, nous verrons au paragraphe suivant que les effets attendus ne seront observables avant $60T$ que pour des diamètres au moins égaux à $10nm$. Ainsi, avant même de considérer les effets interfeuillet, on se rend compte que la paroi externe va présenter un caractère moins unidimensionnel qu'un SWNT. Les valeurs typiques de l'énergie de gap (pour les semiconducteurs) et des distances entre-sous bandes vont être de l'ordre de quelques dizaines de meV. On s'attend également à un étalement progressif des SvH.

Un exemple est représenté sur la figure 1.9. On représente également sur cette figure un zoom de la structure de bande proche du CNP. Ainsi que les approximations de Dirac et paraboliques pour les 1^{res} sous-bandes métallique et semiconductrice respectivement.

D'autre part, il a été observé expérimentalement que la paroi externe va pouvoir protéger les parois internes [Iakoubovskii 2008]. Généralement, la paroi interne va présenter moins de défauts (en particulier moins d'adsorbats), être moins sensible à l'environnement chimique et, parfois, à une contrainte extérieure. Ceci va se traduire par un écrantage du potentiel extérieur, donc un plus faible dopage de celle-ci.

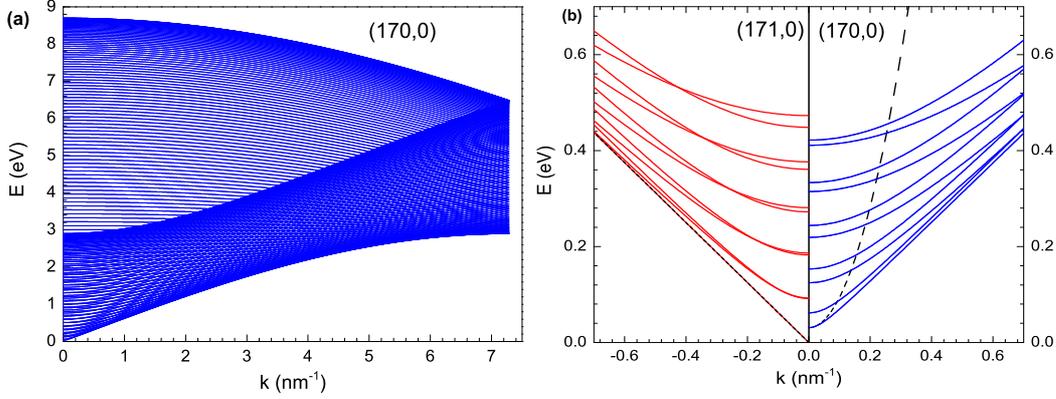


FIGURE 1.9 – Dispersion électronique (et densité d'états) (a) d'un nanotube zig-zag (170,0) (semiconducteur de diamètre $d = 13.5\text{nm}$) et (b) Comparaison d'un nanotube (171,0) métallique et de ce même nanotube avec les approximations linéaire et parabolique de chaque 1^{ère} sous-bande.

1.4 Modification de la structure de bandes électronique par un champ magnétique

L'application d'un champ extérieur va nous permettre de modifier la structure de bandes décrite au chapitre 1.2. Ainsi, un champ magnétique \vec{B} va moduler la condition de périodicité et les propriétés de confinement. On distingue deux directions principales pour son application, entraînant des effets propres aux nanotubes en raison de leur symétrie de révolution. Lorsque le champ magnétique appliqué est parallèle à l'axe du nanotube, une transition métal-insolant périodique en B est prédite, c'est l'effet Aharonov-Bohm. Par contre, si \vec{B} est appliqué perpendiculairement à l'axe du nanotube, nous allons rompre la symétrie de révolution et entraîner la formation de niveaux de Landau comparables à ceux du graphène.

Remarque : L'effet Zeeman n'est pas pris en compte dans l'ensemble des calculs de cette thèse. Pour les résultats présentés son effet sera soit négligeable, soit inférieur à la résolution expérimentale. Rappelons que sa valeur pour des électrons (ou trous) de spin $\frac{1}{2}$ est de $E_Z \simeq 5,8 \cdot 10^{-5} eV \cdot T^{-1}$.

1.4.1 Champ magnétique parallèle à l'axe du nanotube : Effet Aharonov-Bohm

Lorsque le champ est appliqué axialement, la force appliquée sur les électrons va s'exercer sur la composante de la vitesse selon la circonférence et perpendiculairement à la surface du nanotube. Le champ ne va donc pas modifier l'énergie de liaison (ou de saut), ni les composantes transverses des fonctions d'onde mais seulement affecter leur phase. Afin d'appliquer la substitution de Peierls telle que présentée dans l'équation 1.7, on utilise la jauge de Lan-

dau : $\vec{A} = (Bx, 0) = \left(\frac{\Phi}{L}, 0\right)$; où Φ est le flux à travers la section $S = \pi r^2$ du nanotube. Les vecteurs d'onde selon \vec{C}_h vont être décalés dans la première zone de Brillouin. La structure de bande sous champ est ainsi obtenue en effectuant directement une substitution de k_q dans les équations précédentes (1.15 à 1.18) :

$$k_q = k_{\perp} \quad \rightarrow \quad k_{\perp} + \frac{2\pi\phi}{L\phi_0} \quad (1.24)$$

$$k_q(B) = \frac{2\pi}{L} \left(q + \frac{\phi}{\phi_0} \right) \quad (1.25)$$

$$\phi_0 = \frac{h}{e} \simeq 4135.6T.nm^2 \quad (1.26)$$

Ainsi, le nanotube va subir des transitions métal-semiconducteur. Celles-ci vont se faire de manière périodique avec le champ. Puisque la condition de métallicité se résume à un critère géométrique ('les points K sont-ils autorisés?'), nous pouvons voir plus en détail cet effet sur la figure 1.10.a, ici dans le cas d'un nanotubes zig-zag. Le champ magnétique va décaler les états k_q , certains vont s'éloigner ou se rapprocher des points K et K'. Un gap va s'ouvrir dans les nanotubes métalliques alors qu'il va se fermer pour les semiconducteurs. Parallèlement, les états dégénérés à champ nul vont donc se décaler, un vers les hautes énergies et l'autre vers les basses énergies. Ce phénomène va être périodique en ϕ_0 . En effet, pour cette valeur du champ la bande d'indice $q + 1$ va venir remplacer celle d'indice q à champ nul. On peut retrouver les expressions de l'évolution du gap et des bas de bandes d'un nanotube métallique et semiconducteur représentées sur les figure 1.10.b et 1.11 dans les références [Saito 1998, Saito 1994, Roche 2000, Ando 1997, Lu 1995, Ajiki 1993]. Notons simplement que l'évolution de la bande de plus basse énergie et de la masse effective associée en fonction du champ peuvent être approximées (figure 1.11.b) linéairement par :

$$\left| \frac{dE_1}{d(\phi/\phi_0)} \right| = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{d} \quad (1.27)$$

$$\left| \frac{dm^*}{d(\phi/\phi_0)} \right| = \frac{2\hbar}{dv_F} \quad (1.28)$$

Rappelons que l'expression de m^* ne sera suffisamment proche de la valeur réelle que pour de faibles δk .

Le champ magnétique va donc permettre, en modulant la structure de bande, de déterminer la métallicité d'un nanotube et les effets des SvH sur les propriétés de transport (voir chapitre 2). L'expression numérique de ϕ_0 illustre un premier avantage de l'utilisation de MWNT sous champ magnétique, en effet afin d'observer au moins une période à $60T$, il est nécessaire d'avoir un diamètre $d \geq 2\sqrt{\frac{\phi_0}{\pi \cdot B}} \simeq 9,4nm$. Quelques valeurs numériques caractéristiques sont reportées en annexe A.

1.4.2 Champ magnétique normal à l'axe du nanotube : Niveaux de Landau

Lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à l'axe du nanotube, le flux total (net) traversant le réseau va être complètement nul. Ainsi, contrairement au cas du graphène (1.1.4), nous ne pourrons pas observer des niveaux de Landau au sens strict du terme, à priori. Dans la jauge de Landau, le potentiel vecteur s'écrit dans ce cas : $\vec{A} = (0, Br \sin(\frac{x}{r}))$. Le champ effectif va osciller le long de la circonférence du nanotube. La symétrie de révolution est brisée

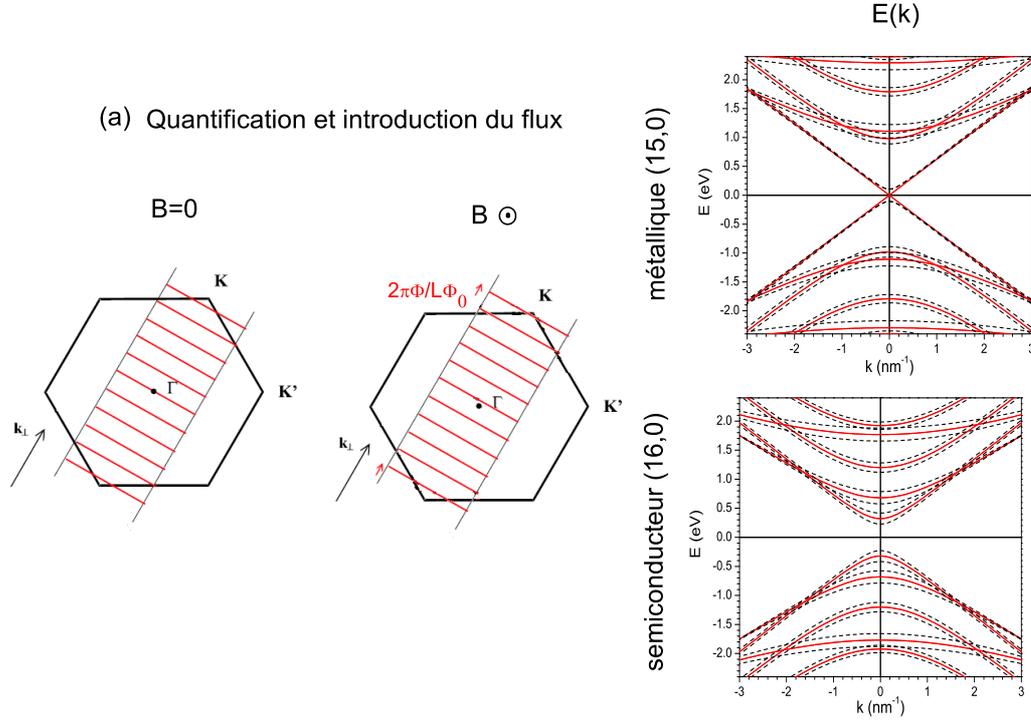


FIGURE 1.10 – (a) Illustration de l’effet d’un champ parallèle à l’axe du nanotube sur la relation de quantification. L’introduction d’un terme de phase entraîne un décalage des vecteurs \vec{k} autorisés proportionnel au flux à travers la section du nanotube. (b) Représentation de l’effet Aharonov-Bohm pour des nanotubes zig-zag (en haut : métallique (15,0) $d = 1.2\text{nm}$ et en bas semiconducteur (16,0) $d = 1.25\text{nm}$). Ceci se traduit par une modification des énergies de bande et des levées de dégénérescence illustrées dans la structure de bande en $\phi = 0$ et $0.1\phi_0$.

spatialement et le flux effectif n’est pas le même pour les différentes cellules unitaires du réseau. Dans ce cas, un ‘mélange’ des différents états propres à champ nul est introduit, le nombre de sous-bandes est conservé et la formation de niveaux de Landau va pouvoir avoir lieu.

Différents formalismes ont été utilisés dans la littérature afin de prédire la structure de bande alors obtenue (k.p, “Dirac-like electrons”, “tight-binding”) [Perfetto 2007, Nemeč 2006, Saito 1998, Avriller 2007b, Bellucci 2006, Nakanishi 1997, Ajiki 1993]. Sans revenir dans le détail des calculs et leurs distinctions, nous pouvons retenir quelques grandeurs et résultats généraux utiles pour la compréhension “avec les mains” du phénomène et l’interprétation des résultats des chapitres suivants.

Tout d’abord, les effets du champ magnétique deviennent drastiques lorsque son intensité devient comparable à l’énergie de confinement. En d’autres termes, des états localisés apparaissent lorsque la longueur magnétique devient comparable au rayon. Il apparaît donc naturel

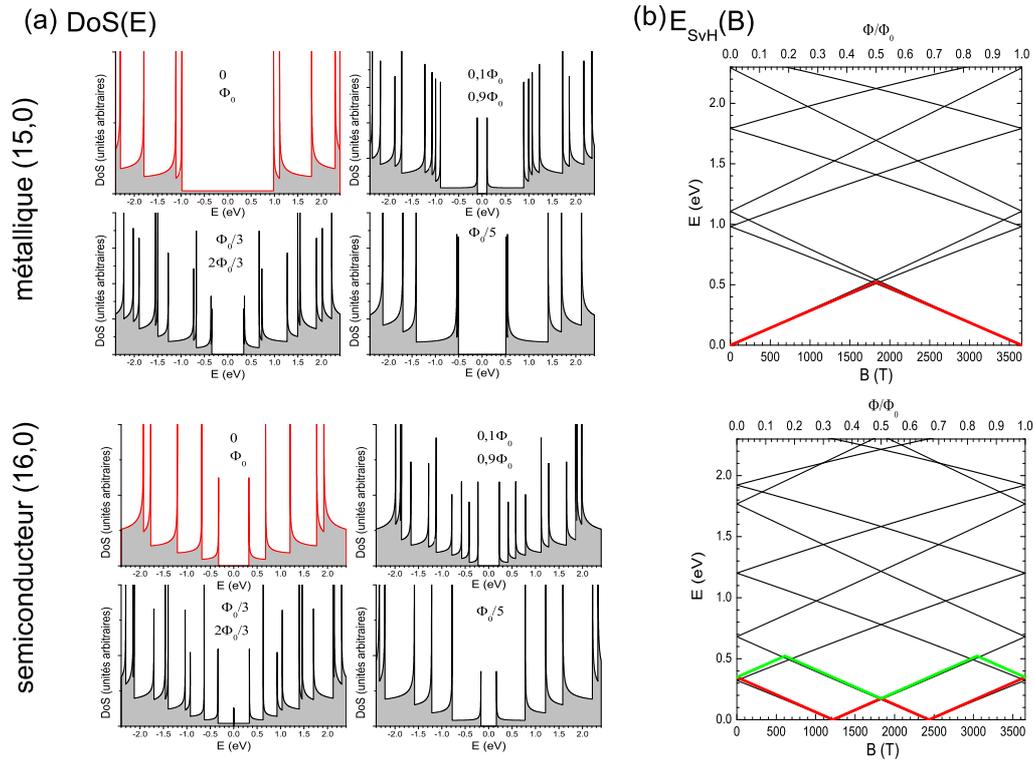


FIGURE 1.11 – Représentation de l’effet Aharonov-Bohm pour des nanotubes zig-zag (en haut : métallique (15,0) $d = 1.2nm$ et en bas semiconducteur (16,0) $d = 1.25nm$). (a) Représentation de la densité d’état pour différents flux. (b) Energies de bas de bande (ou des SvH) en fonction du flux ainsi que leur approximation par l’équation 1.27.

de normaliser le champ par rapport au rayon.

$$\nu^2 = \left(\frac{r}{l_B} \right)^2 = \frac{er^2}{\hbar} \cdot B = 2 \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (1.29)$$

On peut trouver dans la littérature l'expression de ν directement proportionnelle au champ. Nous utiliserons ici la convention de l'équation 1.29 par commodité de comparaison avec les travaux de Rémy Avriller et Stephan Roche.

Pour un nanotube métallique, l'effet principal va être un aplatissement de la bande au point de neutralité de charge (donc pour les δk faibles) induisant une augmentation drastique de la DoS en ce point. Un nanotube semiconducteur va d'abord voir son gap se fermer vers $\nu \simeq 1, 5$. Dans les deux cas, les autres sous-bandes vont s'éloigner du CNP et tendre vers les hautes énergies, la dégénérescence de ces bandes va également se lever partiellement (pour certains k). Ainsi pour la sous-bande de plus basse énergie, les expressions analytiques de la fermeture du gap du semiconducteur (figure 1.12.b), de la courbure de bas de bande (figure 1.12.a) et de la DoS du métallique au CNP (figure 1.12.d, *Insert*) sont respectivement :

$$E_g(B) = \frac{E_g(B=0)}{I_0(2\nu^2)} \quad (1.30)$$

$$E_0(\delta k, B) = \pm \hbar \delta k \left(\frac{v_F}{I_0(2\nu^2)} \right) \quad (1.31)$$

$$\rho_{CNP}(E_F, B) = \rho_0 \cdot I_0(2\nu^2) \quad (1.32)$$

I_0 est la fonction de Bessel modifiée de premier type et d'ordre 0.

Lorsque le champ est suffisamment intense (c'est-à-dire $\nu \gg 1$), l'énergie des sous-bandes 'magnétiques' va tendre vers les niveaux de Landau du graphène quelle que soit la métalllicité du nanotube à champ nul. Ce point de vue nous permet de tempérer les remarques en introduction de ce paragraphe. C'est-à-dire que la brisure de symétrie va être telle que l'on retrouve $E_1 = 0$ et $E_p \propto \sqrt{pB}$ pour des valeurs de ν suffisamment grandes (figure 1.12.c et d). C'est pourquoi nous retrouvons les papillons d'Hofstadter alors que ces systèmes sont a priori 1D. Pour observer ce cas à des champs magnétiques expérimentalement accessibles, il faudra donc des diamètres suffisamment grands.

Une manière claire de comprendre la modification de la structure de bande consiste à comparer le nanotube aux résultats obtenus pour le mouvement de charges ponctuelles sur une surface cylindrique (figure 1.13). On sait également que la dispersion dans l'espace des phases selon une direction donnée reflète celle dans l'espace réel dans la direction orthogonale à celle-ci. Ainsi, l'aplatissement des bandes à faible δk correspond à la formation d'états localisés (fonctions d'ondes similaires aux orbites de Landau) sur le haut et le bas du nanotube subissant le maximum d'intensité de B. Alors que sur les bords du nanotube, les états de fort δk restent propagatifs formant des états dits 'snake-like' car correspondant à un mouvement classique oscillant autour de l'axe où le champ effectif est nul.

1.5 Phonons et spectroscopie Raman des nanotubes de carbone

De la même manière que pour les électrons, le confinement selon la circonférence des modes de vibration du réseau permet de calculer la dispersion des phonons des nanotubes à partir

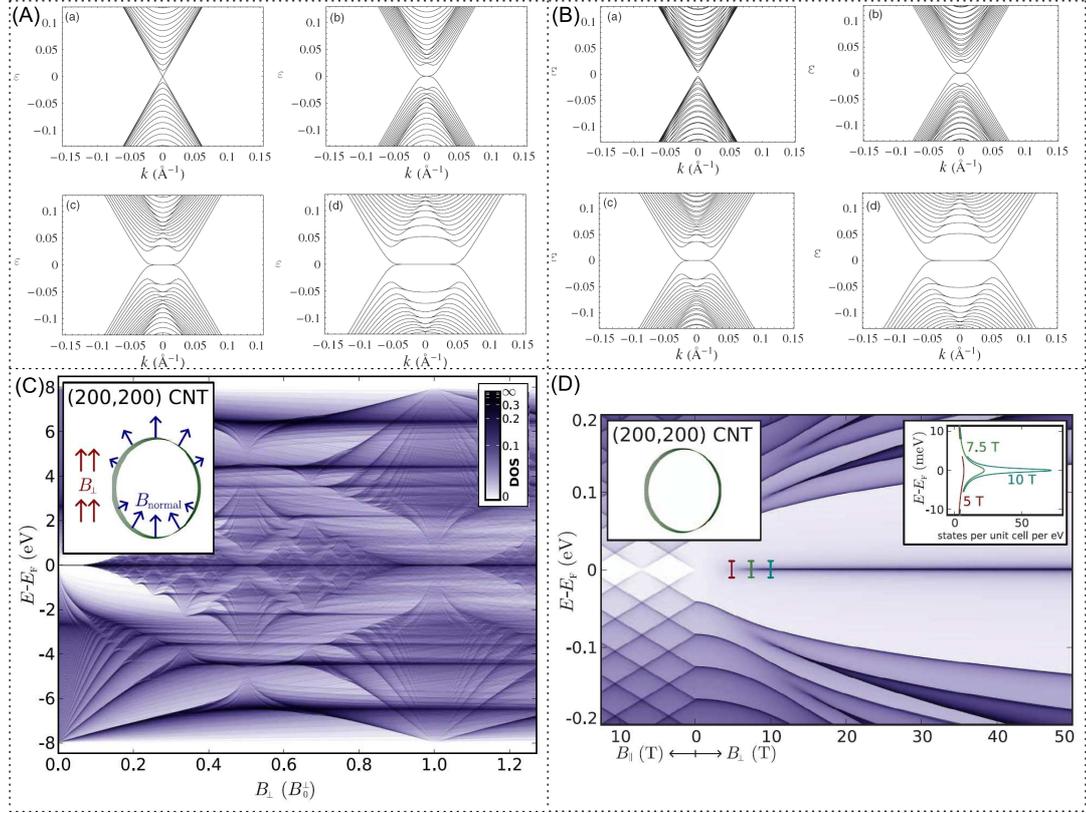


FIGURE 1.12 – Structures de bandes aux basses énergies (modèle d’électrons de Dirac) pour des nanotubes de diamètre $d \simeq 40nm$ (A) métallique (510,0) et (B)semiconducteur (500,0) et des champs magnétiques (resp .normalisé, cf. texte) de (a) $B = 0T$ ($\nu = 0$), (b) $B = 5T$ ($\nu = 1.75$), (c) $B = 10T$ ($\nu \simeq 2, 5$), (d) $B = 20T$ ($\nu = 3.5$). On distingue clairement l’aplatissement des bandes métalliques (équation 1.31), ainsi que la fermeture du gap semiconducteur (équation 1.30). [Adapté de [Perfetto 2007], E est en unités de γ_0]. (C) et (D) Densité d’états d’un nanotube métallique ((200,200), $d = 27nm$) en fonction du champ magnétique perpendiculaire ($B_0^\perp = 79000T$ correspond à un quantum de flux à travers une cellule hexagonale de graphène), en (C) on s’aperçoit que le comportement général est bien comparable à celui du graphène à très fort champ. On se restreint à des champs expérimentalement accessibles en (D), l’énergie des bas de bande augmente pour tendre vers les niveaux de Landau du graphène; la densité d’état au voisinage du CNP est tracée en insert (équation 1.32). [Adapté de [Nemec 2006]].

de celle du graphène. L’interaction et le couplage électrons-phonons (‘electron phonon coupling’, EPC) vont être primordiaux pour l’étude des propriétés fondamentales en particulier les propriétés de transport (que nous verrons au chapitre 2) et la spectroscopie Raman. Cette dernière porte sur l’étude des processus de diffusion inélastique de la lumière, en particulier ceux liés aux phonons.

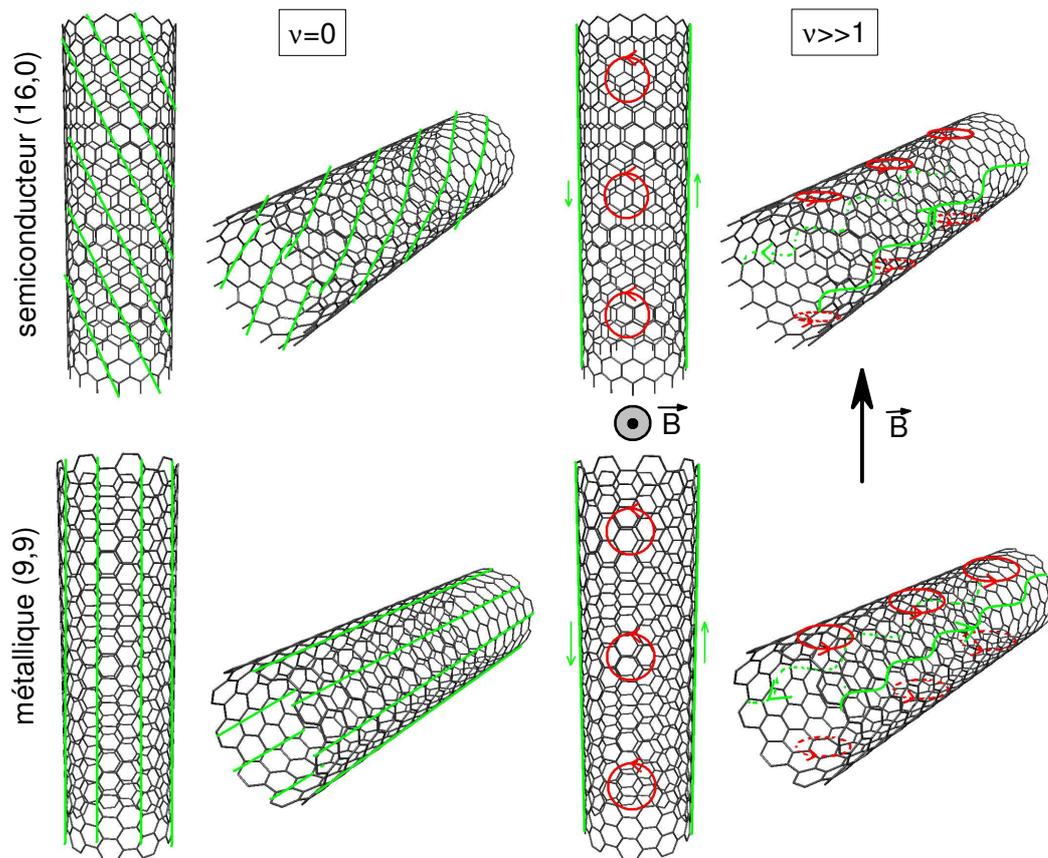


FIGURE 1.13 – Vision classique des états proches du point de neutralité de charge pour un nanotube semiconducteur zig-zag et un nanotube métallique armchair. A champ nul ($\nu = 0$) et lors de la formation du premier état de Landau ($\nu \gg 1$).

1.5.1 Modes de vibration des nanotubes

Les nanotubes vont présenter une richesse très particulière avec des bandes communes au graphène en raison de la nature identique de leurs liaisons sp^2 , mais aussi de nombreuses particularités issues de leur enroulement, que ce soit dû au confinement rendant ceux-ci unidimensionnels ou aux vibrations respectant la symétrie de révolution. Nous ne reviendrons pas ici sur l'ensemble des propriétés de la courbe de dispersion des phonons.

Tout d'abord, notons simplement que les phonons acoustiques ont une énergie nulle en Γ et vont avoir une importance fondamentale pour les propriétés de transport électronique à faible polarisation.

Pour les phonons optiques, on retrouve les bandes typiques du graphène mais également des modes de vibration propres aux nanotubes représentés sur la figure 1.14. Les modes iT0 et LO ne vont plus être dégénérés en Γ . On peut intuitivement s'attendre à ce que les modes de vibration selon l'axe et la circonférence n'aient plus la même énergie bien qu'ils concernent à l'origine le même type de liaisons. Ainsi, le mode TO selon la circonférence va présenter une déviation vers les basses énergies par rapport à celui du graphène. Mais le mode de vibration le plus caractéristique va être le mode RBM (Radial Breathing Mode), celui-ci correspond aux vibrations dans la direction du rayon. Il s'apparente à une respiration, d'où son nom. Son énergie va ainsi fortement dépendre du diamètre comme nous y reviendrons à la section suivante.

Remarque : Parmi les nombreuses spécificités de la courbe de dispersion, citons l'anomalie de Kohn. Celle-ci est due au très fort EPC pour certaines énergies et certaines bandes de phonon. Ce processus de forte diffusion électronique va abaisser l'énergie du phonon associé et, dans ce cas, c'est le mode LO qui aura une plus basse énergie que le mode iT0 dans les nanotubes métallique.

1.5.2 Principaux pics Raman du spectre des nanotubes

Le processus de diffusion inélastique de la lumière (Raman) le plus courant (et présenté ici) est l'absorption (ou l'émission) d'un phonon appelé processus anti-Stokes (resp. Stokes). Un tel processus comprend :

- l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction par absorption d'un photon d'énergie $E = h\nu_{inc}$;
- cet électron est diffusé en absorbant (resp. émettant) un ou plusieurs phonons d'énergie $E = \hbar\omega$;
- l'électron relaxe dans la bande de valence en émettant un photon d'énergie $h\nu_{inc} \pm \hbar\omega$.

Ce processus peut également concerner les trous. Des résultats récents montrent que ceux-ci sont fortement dépendant de la nature excitonique de l'excitation créée, mais ce dernier point n'influe pas sur les considérations de ce travail. On distingue en général les processus résonants pour lesquels soit l'énergie incidente est égale à l'énergie de séparation entre deux sous-bande (résonance incidente), soit le photon émis est égal à cette énergie (résonance diffusée). De plus, le spectre Raman d'un nanotube unique pourra être mesuré sur des durées raisonnables en raison de la présence de SvH dans la densité d'états électroniques à ces niveaux de transition entraînant une forte intensité du signal. Il est également important de distinguer les processus de 1^{er} et 2nd ordre. Pour les processus de 1^{er} ordre, un seul phonon est émis (figure 1.15.a) ; la conservation du vecteur d'onde impose dans ce cas que ces processus impliquent seulement des

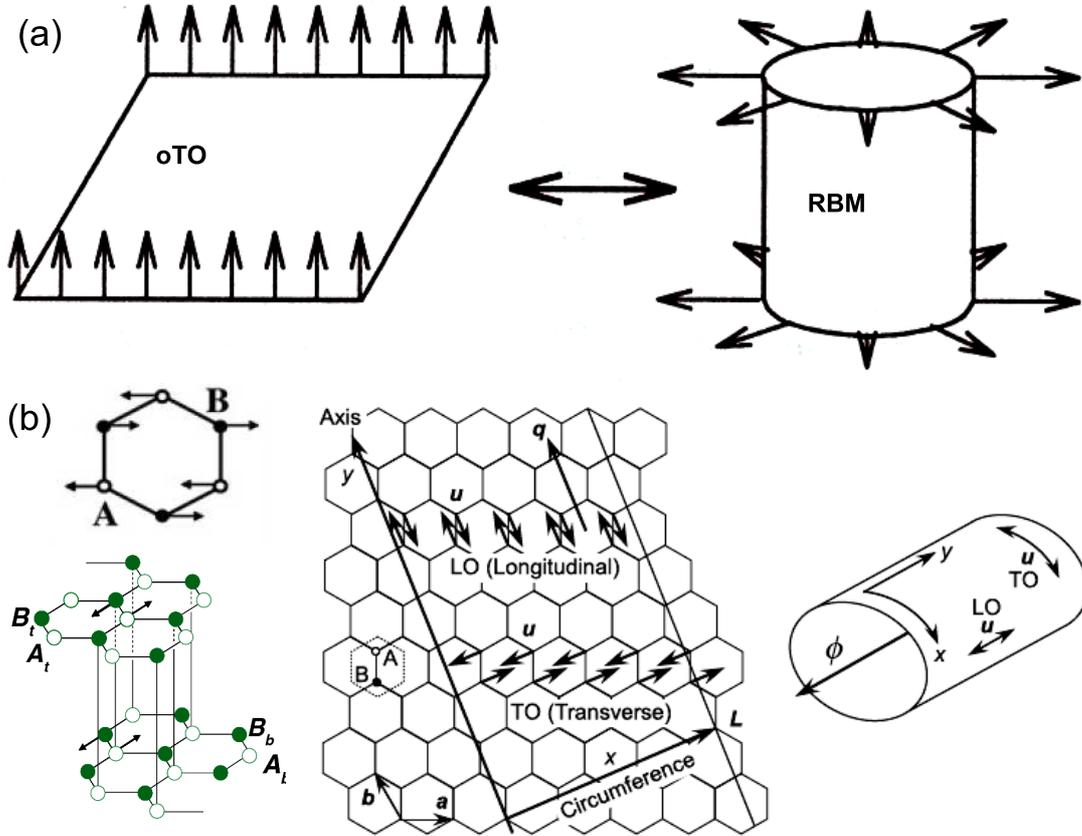


FIGURE 1.14 – (a) Mode de vibration oTO du graphène donnant le mode RBM d’après [Saito 1998] (b) Modes iTO et LO du graphène mono- et bifeuillets donnant les modes identiques du nanotube, adapté de [Yan 2007, Yan 2008, Ando 2008]

phonons de centre de zone en Γ (figure 1.4). Pour les processus de 2^{nd} ordre, deux événements diffusifs interviennent, soit l’émission de 2 phonons (figure 1.15.c), soit l’émission d’un phonon et une diffusion élastique (figure 1.15.b). Ces derniers concernent, en particulier, les phonons de bord de zone en K et les processus à deux phonons peuvent concerner les phonons aussi bien en K et en Γ (figure 1.4). Enfin, les pics n’apparaissent pas comme des singularités mais comme des Lorentziennes dont la largeur à mi-hauteur est donnée par la durée de vie des phonons selon le principe d’incertitude d’Heisenberg.

Un spectre typique de SWNT isolé est présenté sur la figure 1.16. Celui-ci peut présenter jusqu’à 16 pics en prenant en compte toutes les harmoniques. Une revue complète des différents pics est présentée dans [Dresselhaus 2005]. Les principales composantes de ce spectre sont données par deux processus du 1^{er} ordre, les bandes RBM et G, et deux de 2^{nd} ordre D et G’.

- Les pics à basse fréquence (vers $100-300\text{cm}^{-1}$) correspondent aux modes radiaux (RBM) propres aux nanotubes. Leurs fréquences précises dépendent de la chiralité (n, m) du nanotube et de son diamètre. Celles-ci suivent un comportement en $\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B$.

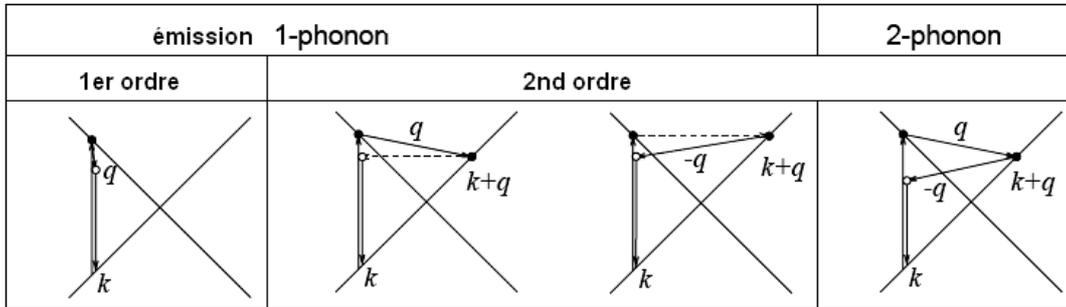


FIGURE 1.15 – Processus Raman Stokes en résonance incidente, adapté de [Dresselhaus 2005].

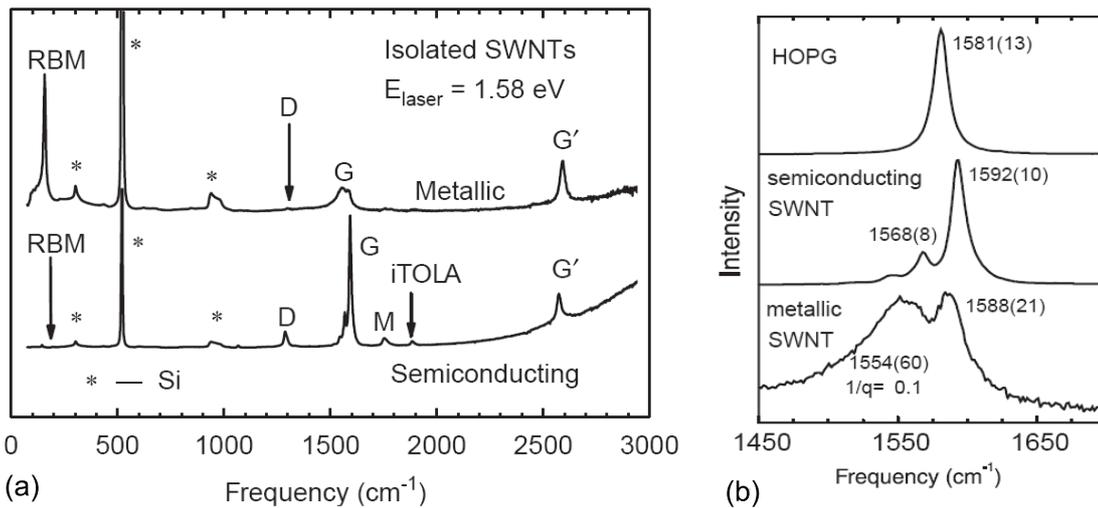


FIGURE 1.16 – Spectres Raman de SWNT individuels métalliques ou semiconducteurs d’après [Dresselhaus 2005]. (a) Principaux pics du 1^{er} ordre (RBM,G) et du 2nd ordre (D,G’). (b) Bande G du graphite orienté et d’un SWNT de chaque métallicité.

Les valeurs des constantes A et B vont dépendre de la métallicité du nanotube mais aussi de son environnement (en solution ou sur substrats, isolés ou en fagots). Ainsi $A = 248\text{cm}^{-1}.\text{nm}$ et $B = 0\text{cm}^{-1}$ pour des SWNT sur un substrat de SiO_2 [Jorio 2002].

- A $\omega_G = 1591\text{cm}^{-1}$, on trouve la bande G du graphène. Celle-ci correspond aux modes optiques (LO, iTO) en Γ typiques du graphène. Ceux-ci se retrouvent à 1582cm^{-1} dans le graphite, en raison du couplage interparois. Enfin, pour les nanotubes, en raison des arguments du paragraphe précédent cette bande est séparée en 2 composantes : G^+ qui conserve l’énergie de la bande du graphène et correspond à la bande LO, et G^- qui va quant à elle être décalée vers les basses énergies de manière d’autant plus importante

que le diamètre est faible (dépendance expérimentale en d^{-2}). Les processus de diffusion liés à ce pic vont être en réalité beaucoup plus riches que ce nous allons détailler ici. Des effets de chiralité vont pouvoir induire des bandes G composées de 4 lorentziennes ou les pics G^- de nanotubes métalliques vont présenter un profil asymétrique et beaucoup plus large (donc non-lorentzien) dit de Breit-Wigner-Fano et être associés à l'anomalie de Kohn dans la bande LO. Notons enfin que la position des pic et leur largeur vont être drastiquement modifiées par le dopage.

- A $\omega_D \simeq 1350\text{cm}^{-1}$, on trouve la bande D tirant son nom de ‘défaut’. En effet, celle-ci est due à un processus du 2nd ordre impliquant un phonon et un défaut. Ainsi, l’électron excité va être diffusé d’une bande proche du point K vers une bande proche du point K’ en absorbant un phonon de vecteur q . Le second processus de diffusion ($-q$) va avoir lieu élastiquement sur un défaut : impuretés, lacunes, mais aussi sur des molécules adsorbées, etc... Son intensité mesurée relativement à la bande G va donner une estimation directe de la qualité cristalline de l’échantillon étudié.
- Enfin, en $2\omega_D$, on trouve la bande 2D (ou G’ selon la littérature). Cette harmonique de la bande D est due à une diffusion par 2 phonons identiques ($q, -q$). Elle est formée d’un pic unique pour le graphène alors que 2 résonances peuvent avoir lieu en même temps pour des SWNT en raison d’effets de courbure (métalliques) ou à des résonances sur 2 singularités différentes apparaissant en même temps pour l’énergie incidente et diffusée (semiconducteurs).

1.5.3 Signature Raman des multi parois et de l’effet interparois dans le graphite

En raison de leur diamètre externe large et du fait qu’ils sont composés de nombreux tubes concentriques, le spectre Raman des MWNT va être plus complexe à interpréter que pour les SWNT. De plus, bien qu’on puisse s’attendre à de nouvelles particularités, ceux-ci n’ont pas fait l’objet d’une étude intensive, en particulier en tant qu’objets individuels. Nous pouvons tout de même nous référer à quelques travaux effectués sur de petits fagots de MWNT [Rao 2000, Zhao 2002a], sur des DWNT [Villalpando-Paez 2008, Yuan 2009] et sur les particularités de la transition graphène-graphite [Lee 2008, Gupta 2006a].

La transition du graphène au graphite HOPG a été étudiée en fonction du nombre de feuillets (non reproduit ici) [Gupta 2006a]. Considérons ce dernier point pour la bande G. La forme du pic en une seule Lorentzienne n’est pas modifiée, seule la fréquence du phonon actif décroît de $\omega_G = 1591\text{cm}^{-1}$ en $\omega_G = 1582\text{cm}^{-1}$ à cause de la levée de dégénérescence due aux liaisons interfeuillets. La bande 2D est quant à elle décalée vers les hautes énergies et va présenter une structure en deux pics (distincte de celle dans les SWNTs) également due à l’interaction entre feuillets. Si on considère maintenant du graphène epitaxié, le couplage entre parois étant beaucoup plus faible, le décalage de la bande G n’a plus lieu et la bande 2D est décalée vers les plus hautes énergies mais conserve une structure proche de la Lorentzienne unique [Lee 2008].

Nous ne reviendrons pas sur l’ensemble des particularités de l’étude de DWNT uniques mais soulignons tout de même deux résultats importants [Villalpando-Paez 2008]. Concernant la bande RBM, la fréquence correspondant à la paroi interne va être décalée vers les basses énergies par rapport aux SWNT et ceci d’autant plus que son interaction avec la paroi externe va être importante. Il est possible d’observer dans le même temps un seul pic de bande G

pour chaque paroi et il semble que le pic 2D n'est observé que lorsqu'il y a résonance. Par ailleurs, on s'attend à une Lorentzienne multiple pour ce dernier uniquement dans le cas de structures commensurables.

Enfin, les MWNT et le graphite partagent un pic caractéristique, appelé D^* , autour de 1610cm^{-1} , figure 1.17.B. Celui-ci est dû à un maximum local de la bande LO introduisant un processus similaire à celui de la bande D (mais intravallées) faisant intervenir ces phonons. Plus généralement, il a été observé pour les MWNT des spectres proches de ceux du graphite, en particulier pour la bande G. Et les pics RBM ne peuvent pas être observés car les signaux associés sont faibles et étalés en énergie en raison des nombreux pics. Pour certains MWNT obtenus par croissance par décharge à l'arc, la paroi interne peut être suffisamment petite pour entrer en résonance avec l'énergie du laser [Zhao 2002a, Rao 2000]. Dans ce cas seulement, des pics RBM peuvent être observés ainsi que le splitting de la bande G similaire à celui décrit pour les SWNT.

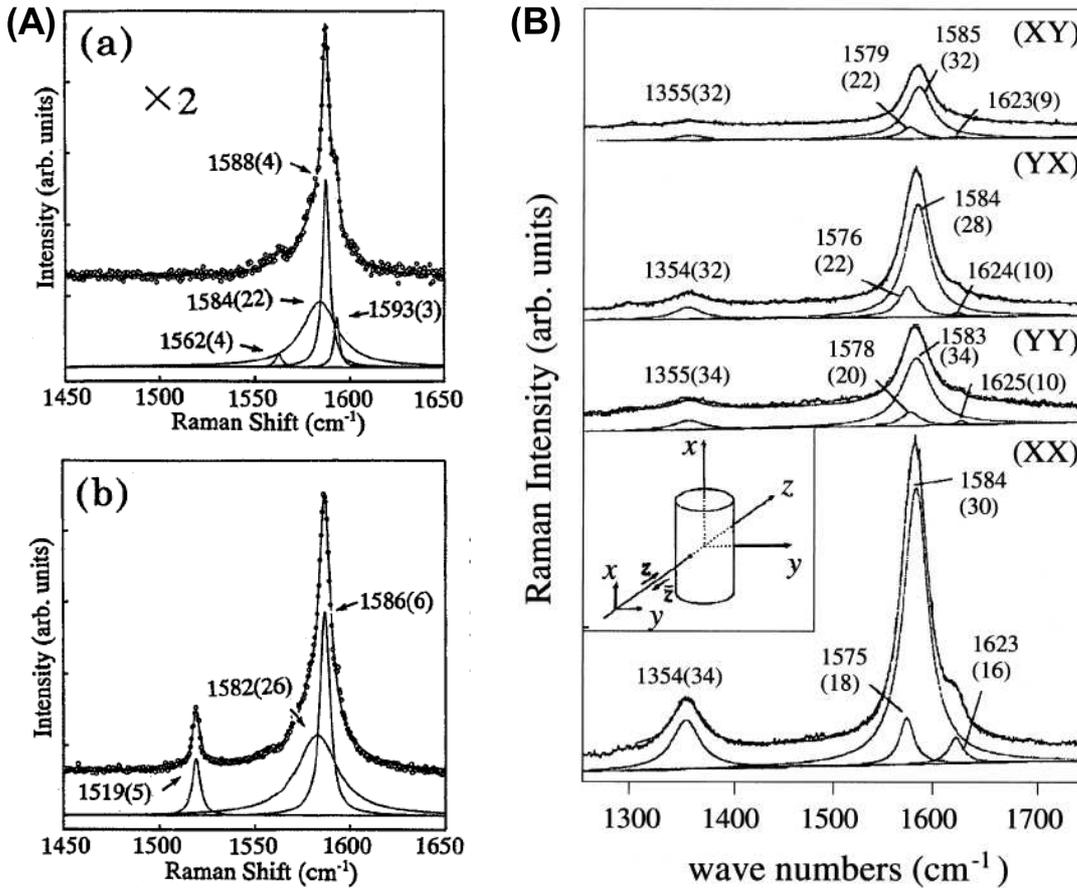


FIGURE 1.17 – Spectres Raman de MWNT (A) en petits fagots [d'après [Zhao 2002a]] (B) alignés et en lumière polarisée [d'après [Rao 2000]]. Dans les deux cas le pic le plus intense est attribué aux parois les plus externes avec un pic unique similaire au graphite. En (A), les autres pics de la bande G sont attribués au splitting de la paroi interne (RBM observés) ; en (B) on distingue clairement les pics D 1354cm^{-1} et D^* 1623cm^{-1} et la bande G est décalée de manière comparable aux SWNT.

Transport mésoscopique dans les nanotubes

Sommaire

2.1 Régimes de transport	37
2.1.1 Longueurs caractéristiques	38
2.1.2 Transport balistique et formalisme de Landauer-Büttiker	39
2.1.2.1 Conductance d'un système balistique entre deux contacts 'parfaits' :	39
2.1.2.2 Formalisme de Landauer-Büttiker	42
2.1.3 Transport incohérent ou hautes températures	44
2.1.3.1 Contacts non parfaits	44
2.1.3.2 Régime diffusif classique	44
2.1.4 Transport cohérent ou basses températures	46
2.1.4.1 Système balistique	46
2.1.4.2 Remarque : Localisation (faible à forte) et fluctuations universelles de conductance	48
2.2 Transport balistique et diffusif dans les nanotubes	50
2.2.1 Configuration transistor	50
2.2.2 Contacts et nanotube parfaits	53
2.2.3 Transmission aux contacts	54
2.2.3.1 Contacts ohmiques et transistors à barrière Schottky	54
2.2.3.2 Régime de Fabry-Pérot : $T \lesssim 1$ guide d'onde électronique	58
2.2.4 Défauts et désordre : transition balistique à diffusif	59
2.2.4.1 Désordre homogène	60
2.2.4.2 Défauts résonants	61
2.2.5 Effet du champ magnétique sur la conductance	62
2.2.5.1 Configuration de champ magnétique parallèle à l'axe du nanotube	62
2.2.5.2 Configuration de champ magnétique perpendiculaire à l'axe du nanotube	65
2.3 Conclusion : Choix technologiques et paramètres clefs du transport	68

Comme nous venons de le montrer au 1^{er} chapitre, le confinement géométrique va induire des propriétés de transport unidimensionnelles qui vont présenter de nombreuses originalités par rapport aux gaz d'électrons de semiconducteurs ; en particulier en raison de la dispersion linéaire du graphène au voisinage du point de neutralité de charges (CNP). Le confinement magnétique va modifier profondément la structure de bandes électronique et donc les propriétés de transport électronique. De plus, à basse température des effets quantiques importants

seront observables. L'objet des chapitres 5 et 6 sera d'isoler les effets liés directement aux modifications de la densité d'état de ceux liés à des changements des propriétés diffusives des nanotubes sous champ magnétique et à différentes énergies. Il sera nécessaire de moduler l'énergie des porteurs afin d'identifier clairement l'origine des effets observés. Nous ferons appel, dans les analyses, principalement au formalisme de Landauer-Büttiker, adapté aux systèmes unidimensionnels et décrivant la conductance en terme de probabilité pour un électron d'être transmis à travers le système.

Nous allons revoir dans une première partie les différents régimes de transport observables dans un système mésoscopique. Dans une seconde partie, après une présentation de l'intérêt de la configuration transistor (permettant de moduler le niveau de Fermi), nous expliciterons les différents régimes de transport d'un transistor à nanotube individuel, avec et sans champ magnétique.

2.1 Régimes de transport

Ce paragraphe est en grande partie inspiré du livre de Supriyo Datta "*Electronic Transport in Mesoscopic Systems*" [Datta 1995]. Le formalisme de Landauer-Büttiker permet de décrire les systèmes mésoscopiques, c'est-à-dire ceux dont une ou plusieurs dimensions sont inférieures aux longueurs caractéristiques du système décrites au paragraphe 2.1.1. Ceux-ci n'obéissent alors plus à la loi d'Ohm, pour laquelle la conductance G est directement proportionnelle aux dimensions du système (dans un cas bidimensionnel sa largeur W) et inversement proportionnelle à la longueur L :

$$G = \sigma \frac{W}{L} \quad (2.1)$$

La conductivité $\sigma = ne\mu$ est une propriété du matériau proportionnelle à sa densité de porteurs n et leur mobilité μ , et indépendante de W et L . Or, pour un conducteur dont les dimensions sont fortement réduites le libre parcours moyen (distance entre 2 collisions) peut devenir supérieur à la distance entre les contacts, le conducteur est alors dit balistique. Les électrons traversant le système ne vont subir aucune collision et l'équation 2.1 prédit alors que la résistance du système doit tendre vers 0. Or, on constate que dans ce régime celle-ci tend vers une valeur finie. Afin de rendre compte de cet effet, il est nécessaire de développer le formalisme de Landauer (§2.1.2) prenant en compte les effets liés à l'interface entre les contacts macroscopiques et l'objet. Celui-ci peut alors s'étendre aux corrections liées à la diffusion (par les phonons, le désordre statique, les contacts) via un terme de transmission lié à la probabilité pour un électron d'être transmis à travers le système. Ce terme peut avoir une origine classique ou quantique selon que la phase des électrons va être cohérente ou non dans le système (respectivement décrits dans les 2 derniers paragraphes).

Remarques :

Les descriptions présentées dans ce paragraphe ne sont bien entendu pas exhaustives. Le formalisme est présenté pour des systèmes 1D car correspondant au cas des nanotubes et nous nous limiterons à des régimes de transports rencontrés (ou ayant pu l'être, et donc à considérer) lors de cette thèse. Par ailleurs, d'autres formalismes sont parfois employés, en particulier le formalisme de Kubo dans le cas d'interactions quantiques, ou les formalismes de Drude, Boltzmann bien connus pour la détermination de la conductivité dans le cas semi-

classique. De plus, nous négligerons les interactions électrons-électrons dont l'effet n'a pas été rencontré dans les expériences présentées dans cette thèse.

2.1.1 Longueurs caractéristiques

Les longueurs dites caractéristiques du transport électroniques sont celles associées soit au temps moyen entre deux collisions des porteurs, soit au comportement ondulatoire des électrons. Afin de déterminer le régime de transport, il est nécessaire de déterminer le rapport entre ces différentes longueurs et celle du système : L . Deux types de collisions peuvent être distinguées en fonction du mécanisme de diffusion considéré : les collisions élastiques ou inélastiques. Une collision élastique va seulement affecter le sens et/ou la direction du moment de l'électron (et laisser son énergie inchangée) alors qu'une collision inélastique va également pouvoir affecter la phase de l'électron (donc la valeur absolue du moment et, selon les cas, affecter ou non sa direction). On peut alors définir deux temps moyen associés aux collisions :

- τ_e le temps de relaxation du moment, représentant la durée moyenne pendant laquelle un électron va conserver son moment, c'est-à-dire le temps pendant lequel l'état d'un électron est conservé ;
- τ_φ le temps de relaxation de phase, représentant la durée pendant laquelle un électron va conserver sa phase ; ou plus rigoureusement, le temps moyen pendant lequel la relation de phase va être conservée avec l'état initial.

Nous reverrons qu'on peut considérer uniquement les électrons situés autour du niveau de Fermi comme participant à la conduction, lorsqu'on applique un champ électrique externe. Ceci nous permet de définir un libre parcours moyen

$$l_e = v_F \tau_e \quad (2.2)$$

où v_F est la vitesse de Fermi (chapitre 1, équation 1.4). De même, on peut définir une longueur de cohérence de phase, en prenant un peu plus de précautions. Il faut en effet distinguer les cas de forte et faible mobilité. Ainsi, si $\tau_\varphi < \tau_e$, on considère que les électrons conservent leur moment avant de perdre leur phase et la vitesse caractéristique est la vitesse de Fermi. Dans le cas contraire, le transport va être diffusif dans une région où la phase reste cohérente, il faudra donc considérer le coefficient de diffusion d'Einstein $D = \frac{v_F^2 \tau_e}{2}$ afin de déterminer la distance moyenne parcourue pendant que la phase est conservée. Selon les cas,

$$l_\varphi = v_F \tau_\varphi \quad \text{si } \tau_\varphi < \tau_e \quad (2.3)$$

$$l_\varphi^2 = D \tau_\varphi \quad \text{si } \tau_\varphi > \tau_e \quad (2.4)$$

La limite inférieure du domaine mésoscopique va correspondre à l'électronique moléculaire ou quantique. On atteint ce domaine lorsque le mouvement des électrons ne peut plus être considéré que d'un point de vue purement quantique. Les dimensions du matériau deviennent inférieures à la longueur d'onde de De Broglie au niveau de Fermi, $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}$. Les différentes longueurs utilisées sont résumées en annexe A.

Enfin, nous verrons qu'il peut être important de considérer les longueurs d'écrantage, en particulier aux contacts (paragraphe 2.2.3). Rappelons également l'importance du confinement lié à la longueur magnétique l_B .

2.1.2 Transport balistique et formalisme de Landauer-Büttiker

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la conductance G , d'un conducteur balistique ($l_e > L$) n'est pas nulle mais finie. Une approche intuitive de sa détermination permet d'introduire le formalisme de Landauer et son extension au cas généralisé aux contacts multiples et en présence de champ magnétique par Büttiker. On se référera par la suite au formalisme de Landauer ou Landauer-Büttiker. Celui-ci permet de mettre en évidence que la conductance d'un échantillon est proportionnelle au nombre de canaux de conduction et à un terme de transmission prenant en compte la diffusion dans le système et/ou aux contacts. Nous nous contenterons par la suite du cas de conduction par les électrons mais ce raisonnement peut s'appliquer à la conduction par les trous en modifiant les statistiques d'occupation et en considérant certaines valeurs absolues.

2.1.2.1 Conductance d'un système balistique entre deux contacts 'parfaits' :

Ce cas correspond au cas idéal où il n'y a aucune diffusion dans le conducteur ($l_e > L$) et aucun phénomène d'interférence (auquel nous nous référerons sous le nom de contacts 'parfaits'). Considérons un système balistique unidimensionnel de longueur L relié à deux réservoirs (les électrodes amenant le courant) (voir figure 2.1.a). Les contacts entre le système et les réservoirs sont 'parfaits', c'est-à-dire qu'on considère qu'il n'y a pas de réflexion des électrons allant du système vers les réservoirs (ce n'est pas nécessairement le cas dans l'autre sens). Ceci a pour conséquence que tous les électrons de vecteur d'onde $+k$ proviennent uniquement du réservoir 1 (de gauche) et ces états se dépeuplent uniquement dans le réservoir 2 (de droite) et réciproquement pour $-k$.

Nous noterons N le nombre de canaux (ou modes) de conduction accessibles sous polarisation ($\mu_1 - \mu_2$), ceux-ci correspondent aux sous-bandes accessibles dans le domaine d'énergie alors considéré. Les réservoirs macroscopiques ont une très grande densité d'états au niveau de Fermi alors que le conducteur 1D ne va pouvoir conduire qu'à travers un nombre restreint de canaux en raison de la quantification des états électroniques dans les directions perpendiculaires au courant. Le système peut ainsi être vu comme un guide d'onde électronique (voir paragraphe 2.1.4.1).

Ainsi, sous polarisation nulle, le courant doit être nul ce qui implique que le potentiel du fil est aligné aux potentiels des réservoirs. Lorsqu'on applique une différence de tension entre les réservoirs, la variation de potentiel dans les réservoirs va être négligeable en raison de la très forte densité d'état : $(\mu_1 - \mu_2) \equiv -e(V_1 - V_2)$. Par contre, dans le conducteur mésoscopique, le quasi-niveau de Fermi des électrons de vecteur d'onde $+k$ va s'aligner avec celui du réservoir de gauche car aucun électron provenant du réservoir de droite ne peut être dans un état de vecteur d'onde positif (cf. figure 2.1.b) ; idem pour $-k$ et le réservoir de droite. Il apparaît une distribution hors-équilibre qui va entraîner l'apparition d'un courant.

Afin de calculer le courant, on considère que seuls les électrons de vecteur d'onde positif et d'énergie comprise entre μ_2 et μ_1 vont conduire le courant, les autres se compensant avec ceux de vecteur d'onde négatif. Notons que l'on se place dans un modèle diffusif où la vitesse de dérive de l'ensemble de la mer d'électrons n'est plus le paramètre pertinent du transport comme dans le modèle de Drude. Le nombre de modes de conduction en fonction de l'énergie peut être donné en fonction d'une énergie de coupure E_p correspondant au bas de chaque

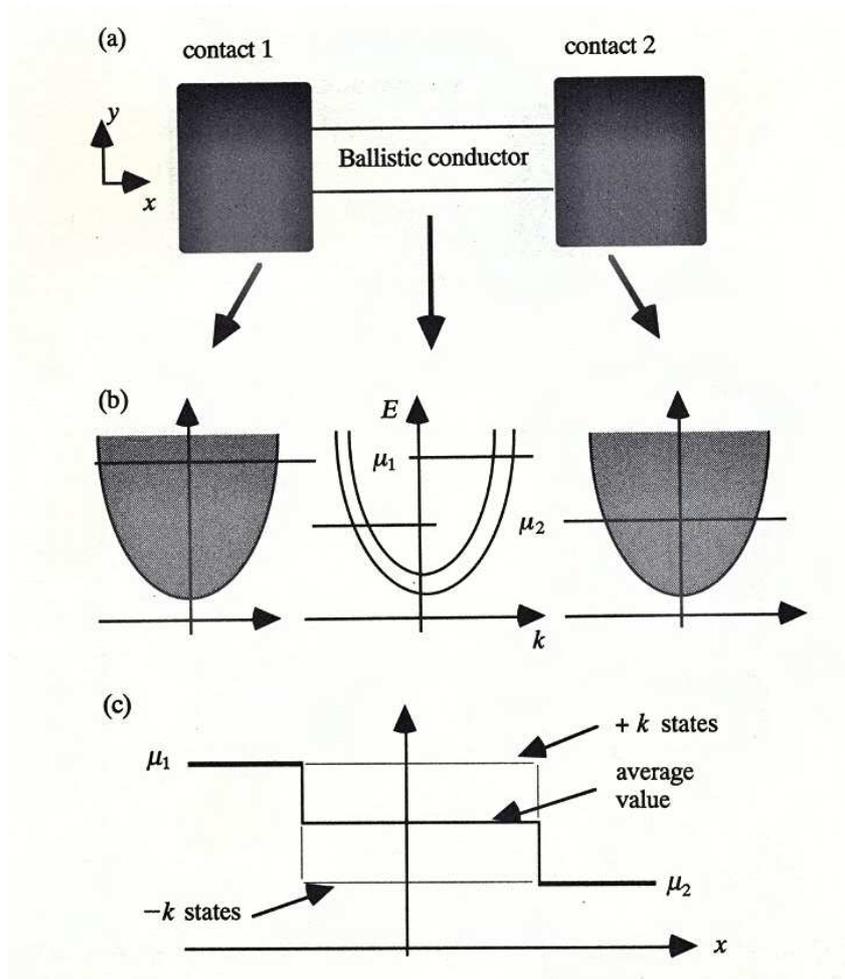


FIGURE 2.1 – (a) Schéma d’un conducteur balistique 1D connecté à 2 contacts appelés aussi réservoirs (b) Structure de bande électronique, les réservoirs ont des densités d’états beaucoup plus fortes que le conducteur présentant seulement $N = 2$ canaux de conduction dans cet exemple. Les potentiels μ_1 et μ_2 sont appliqués aux contacts de droite et de gauche respectivement ($\mu_1 > \mu_2$). Pour de contacts transparents, les états de vecteur d’onde $+k$ (resp. $-k$) se retrouvent au potentiel μ_1 (resp. μ_2). Voir le texte pour les détails. (c) Potentiel dans le système, on définit une valeur moyenne entre le potentiel des états $+k$ et $-k$ (pseudo niveau de Fermi). La résistance d’un conducteur balistique tire son origine d’une chute de potentiel aux contacts. (Tiré de [Datta 1995])

sous-bande. Il est alors donné par la somme des fonctions de Heavyside $H(E - E_p)$:

$$M(E) = \sum_p H(E - E_p) \quad (2.5)$$

Avec $\mu_2 < E < \mu_1$.

On note $\Delta f(E) = f(E - \mu_1) - f(E - \mu_2)$ la statistique d'occupation des états participant au courant, $f(E - \mu_i)$ est la distribution de Fermi-Dirac des électrons dans le réservoir i au niveau des contacts. Pour un mode j donné, un gaz d'électrons avec n électrons par unité de longueur se déplaçant à la vitesse v_j porte un courant égal à env_j . Considérant que la densité d'électrons associée à un état k est de $1/L$ (confinement selon la longueur), le courant porté par un mode est donné par :

$$I_j = \frac{e}{L} \sum_k v_j \Delta f(E_j) = \frac{1}{L} \sum_k \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \Delta f(E_j) \quad (2.6)$$

En utilisant la convention usuelle permettant de passer d'une sommation discrète à une intégrale pour un système 1D (via la densité d'états dans l'espace des phases) et en considérant que la dégénérescence de spin n'est pas levée (facteur 2), on obtient

$$I_j = \frac{1}{L} \frac{2L}{2k} \int_{k>0} \frac{1}{\hbar} \Delta f(E_j) dk = \frac{2e}{h} \int_{E_j}^{\infty} \Delta f(E_j) dE_j \quad (2.7)$$

On détermine alors le courant total en sommant le courant porté chaque canal d'énergie comprise entre μ_1 et μ_2 ,

$$I = \sum_j I_j = \frac{2e}{h} \sum_j \int_{E_j}^{\infty} \Delta f(E_j) dE_j = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta f(E) N(E) dE \quad (2.8)$$

Cette expression est une expression générale quelle que soit la distribution énergétique des modes de conduction et la statistique d'occupation. La densité de courant par mode et par unité d'énergie est donc de $\frac{2e}{h} \sim 80nA/meV$ dans un conducteur balistique. Enfin, on se place dans le cas où (1) le nombre de modes est constant dans l'intervalle d'énergie considéré et (2) à suffisamment basse température pour que la fonction de Fermi-Dirac puisse être approximée par celle de Heavyside, et donc sa dérivée par la distribution de Dirac. Alors,

$$I = \frac{2e}{h} N(\mu_1 - \mu_2) = \frac{2e^2}{h} N(V_2 - V_1) \quad (2.9)$$

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} \simeq 7,748.10^{-5} \Omega^{-1} \quad (2.10)$$

G_0 est appelé quantum de conductance et la conductance totale est directement proportionnelle au nombre de modes de conduction dans le système, on se réfère parfois à celle-ci comme étant la résistance de contact. L'inverse d'un quantum de conductance est égal à $R_0 = 1/G_0 \simeq 12,91k\Omega$.

La résistance de contact va évoluer de manière proportionnelle au quantum de résistance et de manière inversement proportionnelle au nombre de canaux de conduction. Il faut bien faire attention au fait que cette résistance n'a en aucun cas un rapport avec la qualité des contacts (nous avons pris un cas sans réflexions) et n'est pas non plus due au conducteur puisqu'aucun processus de diffusion ou d'interférence n'est présent. Elle tire son origine de la diminution brutale du nombre de modes de conduction au niveau des contacts, imposant une redistribution énergétique des électrons. On peut avoir une idée de la nature de cette résistance en considérant que plus le nombre de modes va être faible et plus il va être "difficile"

de redistribuer les électrons. Une analogie peut être faite avec le guide d'onde optique : une lumière polarisée aléatoirement ne va pas être propagée intégralement car seuls certains modes vont pouvoir être propagés (mais l'analogie est à manipuler avec précaution).

Afin de justifier ce raisonnement, il faut examiner où se situe précisément la chute de tension. En d'autres termes, comment varie le potentiel électrostatique à l'intérieur du système ? Un moyen simple de le calculer est de considérer le potentiel électrochimique moyen à l'intérieur du fil sachant qu'il est égal à μ_1 pour les vecteurs d'onde $+k$ et μ_2 pour $-k$ (voir figure 2.1.c). Nous savons également qu'il doit être égal au potentiel des réservoirs au niveau des contacts. Le potentiel ainsi calculé va correspondre au niveau de Fermi à l'équilibre en tout point du conducteur et va faire un saut de $(\mu_1 - \mu_2)/2$ au niveau des contacts. En toute rigueur, la variation de potentiel électrostatique ne sera pas aussi abrupte que celle du pseudo-niveau de Fermi ainsi calculé, elle va être étalée sur quelques nanomètres au niveau des contacts (voir paragraphe 2.2.3) dans des zones de déplétion et/ou d'accumulation. Dans tous les cas, puisque la résistance est associée aux variations de tension, celle-ci est bien située au niveau des contacts. Enfin, rien ne justifie a priori que le potentiel électrostatique suive le pseudo-niveau de Fermi. Dans tous les cas, quelle que soit la référence choisie les variations de tensions auront lieu au niveau des contacts (par exemple, si on considère le potentiel des électrons provenant du réservoir de droite, ils auront un potentiel μ_1 tout le long du fil et devront acquérir le potentiel μ_2 pour conduire dans le réservoir 2, la chute de potentiel se situera alors entièrement sur le contact de droite).

2.1.2.2 Formalisme de Landauer-Büttiker

Généralisation aux systèmes non balistiques, contacts non 'parfaits', et n contacts :

Le raisonnement sur le transport électronique dans un conducteur balistique permet de mettre en avant les deux contradictions importantes entre la loi d'Ohm (équation 2.1) et un modèle mésoscopique. Le premier critère à prendre en compte est l'existence d'une résistance d'interface indépendante de la longueur du système et le second est que la conductance n'est plus inversement proportionnelle à la section du conducteur (elle dépend de manière discrète de la quantification introduite par le confinement dans ladite section). Le raisonnement en terme de conductivité (ou de résistivité) n'a plus aucun sens.

Une manière simple de généraliser la conductance aux cas non-balistiques est d'introduire un coefficient de transmission T correspondant à la probabilité moyenne qu'un électron pénétrant par le contact de gauche d'être transmis dans le contact de droite. En appliquant le même raisonnement que précédemment, on trouve une expression de la conductance (la *formule de Landauer*) :

$$G = \frac{2e^2}{h} N.T = \frac{2e^2}{h} \bar{T} \quad (2.11)$$

$$\bar{T} = N.T = \sum_{ij} |t_{ij}|^2 \quad (2.12)$$

où \bar{T} est la "transmission totale", c'est-à-dire la somme de toutes les probabilités qu'un électron entrant par le canal i a de sortir par le canal j . Les t_{ij} correspondent aux amplitudes de probabilité de transmission d'un électron entrant par un canal j de sortir par un canal i .

Ces amplitudes de probabilité de transmission peuvent être reliées aux processus diffusifs au niveau des interfaces ou bien à l'intérieur de l'échantillon.

Ce raisonnement s'applique aux mesures à deux pointes et ne tient pas compte des effets liés à la température. Lorsqu'on considère l'ensemble des contacts, il nous faut déterminer tous les coefficients de transmission $\overline{T_{pq}}$ d'un contact q vers un contact p . Ainsi, une formule plus globale pour un nombre quelconque de contacts, tenant compte de la distribution de Fermi-Dirac en chaque contact, nous donne pour le courant passant à travers un contact p :

$$I_p = \int i_p(E) dE \quad \text{où} \quad i_p(E) = \frac{2e}{h} \sum_q [\overline{T_{qp}}(E) f_p(E) - \overline{T_{pq}}(E) f_q(E)] \quad (2.13)$$

La condition de conservation du courant à l'équilibre devant être vérifiée, la somme des courants entrant doit être égale à celle des courants sortant lorsqu'on n'applique aucune polarisation, soit $\sum_q \overline{T_{pq}} = \sum_q \overline{T_{qp}}$. Lorsqu'on polarise l'échantillon, ce cas n'est rigoureusement vrai qu'en l'absence de diffusion inélastique dans le système. Il est en général applicable dans la limite des faibles polarisations. On peut alors exprimer la conductance entre deux terminaux p et q :

$$I_p = \sum_q G_{pq} (V_p - V_q) \quad (2.14)$$

où,

$$G_{pq} = \frac{2e^2}{h} \int \overline{T_{pq}}(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \quad (2.15)$$

Soit à température nulle,

$$G_{pq} = \frac{2e^2}{h} \overline{T_{pq}}(E_F) \quad (2.16)$$

C'est ce que l'on nomme le *formalisme de Landauer-Büttiker*. Celui-ci donne des résultats rigoureusement exacts lorsque le transport le long du conducteur est cohérent, c'est-à-dire lorsque la fonction d'onde électronique s'étale à travers tout le conducteur. On peut alors déterminer la valeur des coefficients de transmission à partir de l'équation de Schrödinger dans le système. Il est également applicable s'il n'existe que des diffusions élastiques aux interfaces et dans l'échantillon. Lorsque les phénomènes de diffusion à prendre en compte introduisent des transitions entre les différents canaux de conduction, ce formalisme peut rester tout de même applicable en généralisant l'équation 2.13. Différents formalismes existent pour calculer ces coefficients de transmission, comme les matrices de diffusion (matrices \mathbf{S}) ou encore la fonction de Green hors-équilibre (dont l'application aux nanotubes de carbone est détaillée dans la thèse de Rémi Avriller [Avriller 2007b]). De même, le modèle développé ici est un modèle à un électron, donc ne prenant pas en compte le principe d'exclusion de Pauli : voir les livres de S. Datta [Datta 1995] ou D.K. Ferry et S.M. Goodnick [Ferry 1997], pour plus de détails.

Notons également que les équations 2.14 et 2.15 impliquent que les variations inférieures en énergie à l'étalement thermique sont moyennées. En d'autres termes, le régime de transport est linéaire pour :

$$\Delta\mu = e\Delta V \ll k.T \quad (2.17)$$

T est ici la température.

En bref, la conductance d'un système mésoscopique s'exprime comme un terme proportionnel au nombre N de modes de conduction et aux coefficients de probabilité des différents

canaux. Ces coefficients T sont obtenus à partir de la probabilité de transmission aux contacts, ainsi qu'à l'intérieur du conducteur proprement dit. Selon la nature du régime de transport la magnétoconductance pourra donc être affectée fortement par les modulations soit des propriétés de confinement : $N(E, B)$, soit des paramètres diffusifs : $T(E, B)$.

2.1.3 Transport incohérent ou hautes températures

La longueur de cohérence de phase des électrons est diminuée, entre autres origines, par les collisions électrons-phonons. La densité de phonons augmentant avec la température, la probabilité de collisions électrons-phonons augmente également. C'est pourquoi, nous assimilons dans ce chapitre le transport incohérent aux hautes températures : $l_\varphi \ll l_e$. Les phénomènes diffusifs soit ont lieu au contacts, soit sont liés à la diffusion classique. Nous verrons donc brièvement les origines physiques du contact non parfait. Les défauts statiques et les phonons vont également affecter le libre parcours moyen, quel est alors l'analogie avec la loi d'Ohm classique ?

2.1.3.1 Contacts non parfaits

Certains des électrons ne vont pas nécessairement être transmis tel que supposé dans le cas 'parfait'. Nous considérerons en détail l'effet des contacts au paragraphe suivant (2.2.3) et nous nous contentons ici de considérations générales. Il faut en effet garder à l'esprit qu'il n'est pas aussi trivial de déterminer ce que mesurent les sondes de tension ou de courant que dans le cas macroscopique (même dans un cas de mesure à quatre pointes). Trois points de vue peuvent être considérées afin d'aborder les effets de diffusion (ou réflexion) aux contacts sur la conductance :

écranage celui-ci concerne tous les centres diffusifs. Le potentiel du contact à l'équilibre peut être différent de celui du conducteur, mais également présenter des défauts sur la zone de contact (etc...). Il faut alors considérer que la densité de porteur va varier localement induisant un dipôle local car le potentiel électrochimique ne peut pas varier abruptement. Dans le cas de l'interface aux contact, la densité d'état est plus faible dans le conducteur, donc le potentiel électrochimique va varier de manière notable à l'interface, principalement dans le conducteur. Cette chute de potentiel va être une source de réflexion des porteurs donc de diminution du coefficient de diffusion

invasivité le couplage des électrodes avec le conducteur va pouvoir être plus ou moins bon. Le potentiel créé par la présence des contacts va ainsi pouvoir perturber celui du système et modifier les états électroniques de celui-ci.

symétrie des contacts Enfin, même s'ils sont à priori identiques à l'échelle macroscopique, les contacts peuvent être localement différents. Ils vont donc présenter un couplage différent avec l'objet et pouvoir rendre les mesures asymétriques dans le cas de mesures à deux pointes (c'est-à-dire le cas considéré ici, où les mêmes contacts servent à appliquer une différence de potentiel et mesurer le courant).

2.1.3.2 Régime diffusif classique

Les sources de diffusion élastique les plus courantes sont les défauts statiques et les impuretés (non magnétiques). Certaines collisions inélastiques, en particulier sur les phonons

(acoustiques à basse polarisation et optiques, ainsi que ceux du substrat à plus haute polarisation), vont également modifier le libre parcours moyen. Nous n'allons pas détailler toute la démonstration, mais une expression simple permet de prendre en compte la diffusion classique dans l'expression de Landauer-Büttiker [Avriller 2007b, Saito 1998, Datta 1995]. Cette expression permet effectivement de retrouver la conductance de l'expression 2.1.

Puisque nous considérons des systèmes unidimensionnels, nous pouvons considérer que les centres diffuseurs sont en série dans le système. Chacun a pour coefficient de diffusion T_i et pour coefficient de réflexion $R_i = 1 - T_i$. Dans le cas de deux centres en série (figure 2.2), il faut prendre en compte les réflexions multiples (figure 2.2.b). La probabilité de transmission totale s'exprime alors :

$$T_{12} = T_1 T_2 + T_1 T_2 R_1 R_2 + T_1 T_2 R_1^2 R_2^2 + \dots = \frac{T_1 T_2}{1 - R_1 R_2} \quad (2.18)$$

L'expression $R_i/T_i = (1 - T_i)/T_i$ a donc une propriété additive. Ainsi, pour N centres diffuseurs de coefficient T en série :

$$T_N = \frac{T}{N(1 - T) + T} \quad (2.19)$$

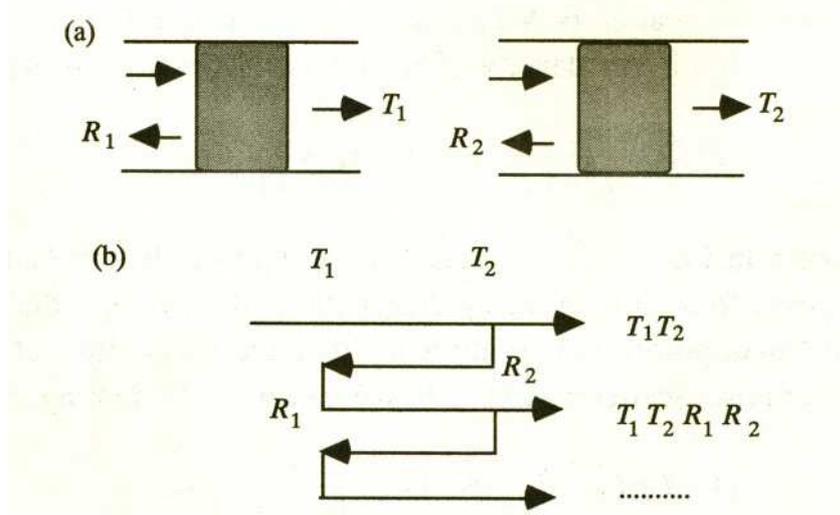


FIGURE 2.2 – (a) Modèle à deux centres diffuseurs dans le système. Chacun va avoir un coefficient de transmission T_i et de réflexion R_i avec $T_i + R_i = 1$ (b) Calcul du coefficient de transmission total dans un cas incohérent. Il faut tenir compte des réflexions multiples pour déterminer la bonne valeur. Remarque : Dans un cas cohérent, il faut sommer les amplitudes de probabilité t_i et r_i . (Extrait de [Datta 1995])

La conductance totale liée à un ou plusieurs centre diffuseurs (incohérents) peut ainsi s'exprimer en considérant que son inverse (la résistance) est additif lorsqu'on les considère en série.

$$G^{-1} = (NG_0)^{-1} + G_{diff}^{-1} = \frac{h}{2e^2 N} + \frac{h}{2e^2 N} \frac{1 - T}{T} \quad (2.20)$$

On retrouve le terme de résistance de ‘contact’ et un terme G_{diff} lié à la diffusion par les centres considérés précédemment. Notons que l’on retrouve la propriété d’additivité de la résistance.

On peut montrer de manière heuristique que cette expression tend effectivement vers la loi d’Ohm d’un conducteur 2D. En prenant en compte la densité linéique de centres diffuseurs, nous pouvons passer de l’expression en fonction du coefficient de transmission à l’expression en fonction du libre parcours moyen l_e . Notons qu’en toute rigueur, l’expression ci-dessous s’applique si les centres diffuseurs considérés ont un coefficient de transmission proche de 1 et pour des diffusions intrabandes.

$$T(L) = \frac{l_e}{L + l_e} \quad (2.21)$$

Il faut considérer que le nombre de mode lié au confinement est proportionnel à la largeur W et à la vitesse de Fermi. Ainsi, le premier terme $(NG_0)^{-1}$ de l’équation 2.20 tend vers 0 lorsqu’on élargit le système et G_{diff} est égal à $G_{classique}$ de l’équation 2.1, soit $L/\sigma W$.

Les expressions précédentes peuvent être obtenues également à partir de modèles cohérents et moyennés sur différentes configurations de désordre, afin de supprimer les effets d’interférence ([Avriller 2007b] et paragraphe 2.2.4). L’expression générale de la conductance est alors :

$$G = N \cdot \frac{2e^2}{h} \cdot \frac{l_e}{l_e + L} \quad (2.22)$$

Selon les cas limites, la prise en compte du libre parcours moyen dans la conductance (avec des contacts parfaits) devient :

régime balistique $L \ll l_e$, $G = N \cdot 2e^2/h$

régime quasi-balistique $l_e \approx L$, $G = N \cdot e^2/h$

régime diffusif $l_e \ll L$, $G = N \cdot 2e^2/h \cdot \frac{l_e}{L}$

2.1.4 Transport cohérent ou basses températures

A suffisamment basse température (très variable selon les systèmes et matériaux), les probabilités de collision électron-phonon et électrons-électrons vont diminuer et la longueur de cohérence de phase va pouvoir être suffisamment grande pour devenir comparable au libre parcours moyen. Celui-ci n’est alors généralement dominé que par les défauts statiques. Lorsque $l_\varphi > l_e$, des phénomènes d’interférence vont pouvoir apparaître donnant lieu à une augmentation de résistance appelée localisation et aux fluctuations universelles de conductance. Dans le cas où $l_e > L$, les effets dus aux réflexions aux contacts peuvent être très importants. Si $l_\varphi > L$, la conductance va être dominée par des effets quantiques dont la nature exacte va dépendre de la transmission au contacts (équation 2.15).

2.1.4.1 Système balistique

Réflexion aux contacts : Du blocage de Coulomb au régime de Fabry-Pérot

Le traitement quantitatif des régimes décrits ci-dessous fait appel à différents formalismes de détermination des coefficients de transmission. Ceux-ci correspondent au problème traditionnel de particules dans un puits de potentiel ou boîtes quantiques [Cohen-Tannoudji 1998].

Nous allons montrer ici que la quantification introduite dans le cas d'une bonne transmission aux contacts va être proportionnelle à $1/L$.

Selon la transparence des contacts, les effets quantiques vont être de nature sensiblement différente, voir figure 2.3.a. Pour des contacts quasi-transparent, les modulations de conductance sont dues à la nature ondulatoire de la fonction d'onde électronique ($l_\varphi > L$), on parle de régime de Fabry-Pérot par analogie avec les cavités optiques, figure 2.3.c. Dans le cas de contacts où la transmission est faible, la répulsion coulombienne va introduire une quantification supplémentaire des états dans la boîte, c'est le blocage de Coulomb, figure 2.3.b. Dans le cas intermédiaire, plusieurs électrons occupant la boîte, leur interaction mutuelle devra être prise en compte, c'est le régime de Kondo.

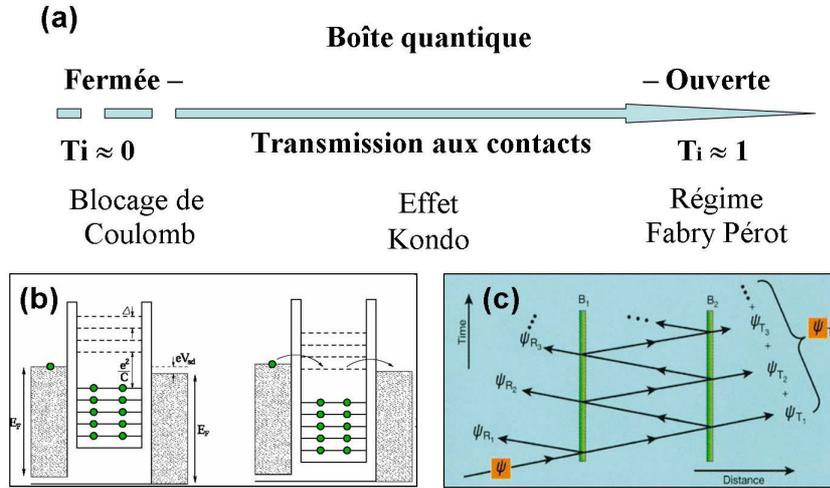


FIGURE 2.3 – Modèle cohérent avec des contacts non parfaits. Le système correspond alors à celui de la boîte quantique. (a) Le coefficient de transmission aux contacts T_i pilote le régime de transport observé (b) Si la probabilité de transmission est faible, l'électron reste piégé "longtemps" dans la boîte et les interactions de Coulomb vont introduire une discrétisation supplémentaire des états disponibles. Le régime de transport est de type blocage de Coulomb correspondant à un système $0D$. (c) Si les contacts sont presque transparents, se sont les conditions d'interférences des électrons qui vont piloter les résonances. Le régime de transport est de type Fabry-Pérot de manière analogue à une cavité optique.

En régime de type Fabry-Pérot, la phase étant cohérente à l'intérieur du système, une partie de la fonction d'onde électronique va être réfléchi et pouvoir interférer avec elle-même. La condition de résonance va alors correspondre au cas où la phase sera la même après un aller-retour de l'électron dans le système, soit aux longueurs d'onde telles que $n \cdot \lambda_F = 2L$. Celle-ci peut s'exprimer en fonction du vecteur d'onde $1D$ par :

$$k = n \frac{\pi}{L} \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (2.23)$$

On voit sur la figure 2.4 que cette quantification du vecteur d'onde va entraîner une

discrétisation des niveaux d'énergie ΔE dans la boîte. L'expression de ΔE va dépendre de la structure de bande du système. Ainsi, pour des températures telles que $\Delta E > k.T$, des oscillations de conductance vont apparaître dont le maximum (à la résonance) sera égal à $N.G_0$.

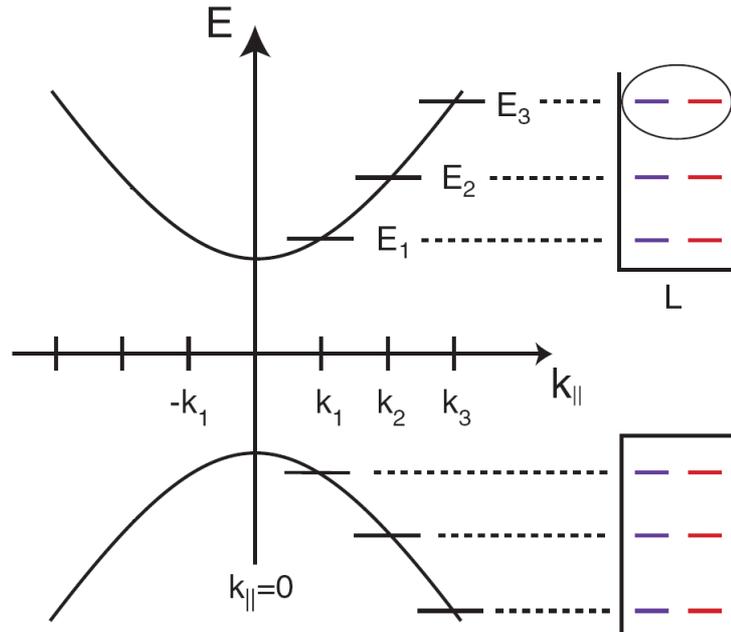


FIGURE 2.4 – Illustration de la quantification des vecteurs d'onde 1D par le confinement dû aux contacts. La relation de quantification 2.23 va se reporter sur les conditions de résonance en énergie via la dispersion électronique. Extrait de [Grove-Rasmussen 2006]

2.1.4.2 Remarque : Localisation (faible à forte) et fluctuations universelles de conductance

Nous nous contenterons dans ce paragraphe de considérations très générales. Alors que dans le paragraphe 2.1.3.2 nous avons considéré les propriétés d'additivité de la transmission ; dans le cas où $l_\varphi > l_e$, il faut tenir compte de la phase des électrons transmis et réfléchis. Ceci revient à un calcul similaire aux boîtes précédentes placées en série. Un terme de correction de la conductance lié à la diffusion quantique (aux interférences constructives et destructives) va apparaître. De manière générale, la résistance ne va plus dépendre linéairement de l_e/L mais exponentiellement. Cette correction va correspondre aux régimes de localisation. Les électrons se 'localisent' dans les boîtes en série d'un point de vue classique.

On distingue la localisation forte et faible. La localisation forte apparaît dans les systèmes à plusieurs (N) canaux de conduction, lorsque la longueur dite de localisation $L_c = Nl_e$ est

du même ordre de grandeur que L (la conductance décroît alors exponentiellement avec la longueur du système). Dans le cas contraire, si $L_c \gg L$, on parle de localisation faible, celle-ci peut se traiter en rajoutant un terme correctif $G_{loc} < 0$ à la conductance totale. On distingue les cas où la longueur de cohérence de phase est plus grande ou plus petite que celle du système.

$$G^{-1} = (NG_0)^{-1} + G_{diff}^{-1} + G_{loc}^{-1} \quad (2.24)$$

$$G_{loc} = -\frac{e^2}{h} \quad \text{si } l_\varphi > L \quad (2.25)$$

$$G_{loc} = -\frac{2e^2}{h} \frac{l_\varphi}{L} \quad \text{si } l_\varphi < L \quad (2.26)$$

Notons que dans le régime de localisation faible, la distribution inhomogène des centres diffusifs va induire des variations de conductance en fonction de l'énergie et d'un échantillon à l'autre. Ces variations de conductance sont appelées fluctuations universelles de conductance.

Des démonstrations claires sur le régime de localisation sont faites dans de nombreux livres [Datta 1995, Saito 1998, Ferry 1997] et revues [Lee 1985], ainsi que sur leur particularités dans les nanotubes [Aronov 1987, Avriller 2007a]. Pour les thèses expérimentales, voir [Bourlon 2005, Lassagne 2006b, Stojetz 2004] par exemple. Nous reviendrons brièvement sur les conditions d'observation de ces effets sous champ, nous ne rappellerons pas ceux-ci dans les chapitres expérimentaux mais nous avons systématiquement vérifié que les effets observés ne sont pas dus à ce type de corrections quantiques.

2.2 Transport balistique et diffusif dans les nanotubes

Afin de sonder les régimes de transport dans un nanotube de carbone unique, et ainsi isoler les effets liés à la structure de bande de ceux liés au coefficient de transmission, il est nécessaire de pouvoir appliquer une tension de polarisation et de moduler le niveau de Fermi. La configuration transistor permet à partir de trois contacts d'obtenir ces résultats. L'application d'un potentiel de grille permet de moduler l'énergie et la densité de porteurs pendant qu'une différence de potentiel source-drain permet de mesurer les propriétés de transport à ces énergies, ainsi qu'il a été démontré expérimentalement en 1998 [Tans 1998, Martel 1998]. Par ailleurs, si la physique associée aux nanotubes monoparois (SWNT) est aujourd'hui très approfondie aussi bien du point de vue du transport que des effets du champ magnétique [Loiseau 2006, Jorio 2008], elle est encore controversée concernant les nanotubes multiparois (MWNT) du point de vue du transport [Bourlon 2005, Stojetz 2004]. Mais comme nous l'avons vu au chapitre 1, il est nécessaire d'avoir des diamètres suffisamment grands pour sonder les effets à fort champ. Dans ce paragraphe, nous présenterons la configuration transistor et les effets de modulation du niveau de Fermi par le potentiel de grille. Nous évoquerons ensuite les différents régimes de transport observables à faible polarisation source-drain à la lumière du paragraphe précédent. Les effets du champ magnétique sur la conductance apparaîtront naturellement en fin de chapitre.

2.2.1 Configuration transistor

La configuration de connexion nécessaire à l'étude du transport électronique d'un nanotube individuel (figure 2.5.a) est comparable aux transistors à base de silicium (ou autres semiconducteurs) à grille isolée et basés sur l'effet de champ (MOSFET, *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*) [Mathieu 2001]. Deux électrodes appelées *sources et drain* permettent d'injecter et collecter les électrons en appliquant une tension V . Elles sont séparées par un canal de conduction intermédiaire de longueur L déterminant la résistance du système qui sera ici un nanotube isolé. Ces deux contacts nous permettront donc de mesurer la conductance à deux pointes du système. La tension de grille V_g est utilisée pour contrôler la densité d'électrons dans le canal, et ainsi, le niveau de Fermi des porteurs (le canal ayant une faible densité d'états). Le rôle de grille métallique est ici joué par le silicium (Si) fortement dégénéré (ici, en électrons n^{++}), et séparé du nanotube par un oxyde SiO_2 . L'objet de ce paragraphe est de déterminer le niveau de Fermi en fonction de la tension de grille. La majorité des transistors mésoscopiques et moléculaires sont basés sur le principe de l'effet de champ [Datta 2006].

Afin de déterminer le niveau de Fermi dans le nanotube en fonction de la tension électrostatique appliquée, nous nous plaçons à tension de polarisation nulle ($V_S = V_D = 0V$) et à température nulle. Le modèle utilisé est standard des MOSFETs [Mathieu 2001] et identique à celui de la boîte de Coulomb lorsque les capacités aux contacts sont négligeables $C_S \sim C_D \sim 0$ [Lassagne 2006b, Yamada 2000]. Lorsqu'un potentiel externe est appliqué, deux effets sont à prendre en compte. Un champ externe lié aux charges injectées de part et d'autre de l'oxyde se développe, induisant une différence de potentiel électrostatique entre le nanotube et la grille. Et, le niveau de Fermi E_F est décalé en raison de l'addition de porteurs dans le nanotube. Le couplage de grille total peut donc être modélisé par une capacité de grille géométrique C_g en série avec une capacité quantique (ou chimique) C_{nt} [Krüger 2001, Heller 2008] dépendant de la densité d'état d'états ; représentés sur la figure 2.5.b.

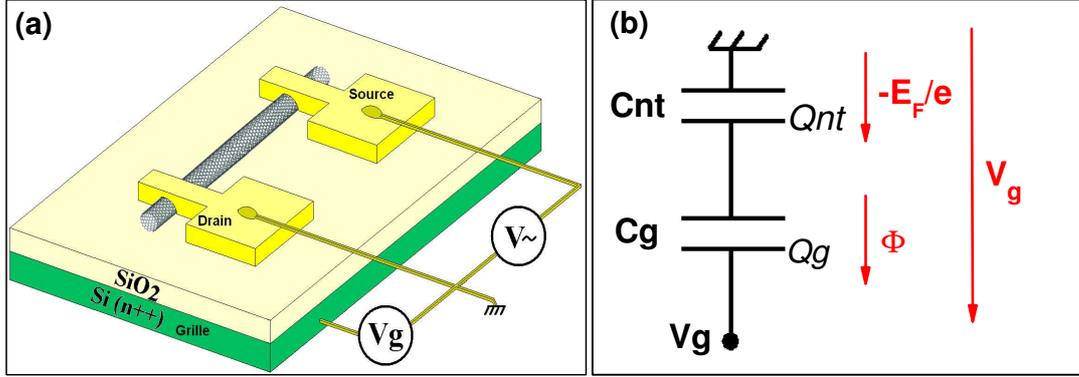


FIGURE 2.5 – (a) Configuration transistor de connexion d'un nanotube individuel, 2 contacts de palladium (Pd) servent de source et drain de courant ; la tension de grille V_g est appliquée sur le $Si\ n^{++}$ du wafer via un isolant SiO_2 (grille arrière). (b) Modèle capacitif du couplage de grille, la tension V_g se répartit aux bornes d'une capacité géométrique C_g et induit une variation du niveau de Fermi due à l'injection de charges dans le nanotube donnée par une capacité quantique C_{nt} .

Le potentiel électrochimique total doit être égal à celui induit aux bornes de ces deux capacités soit :

$$-eV_g = E_F - e\phi \quad (2.27)$$

Or la capacité géométrique est donnée par la variation de charges sur la grille $C_g = \frac{dQ_g}{d\phi}$ et, de même, pour la capacité du nanotube $C_{nt} = \frac{dQ_{nt}}{d(E_F/e)}$. Or le système reste à l'équilibre si les charges injectées de part et d'autres sont égales, $dQ_{nt} = dQ_g$. On en déduit, avec l'équation 2.27,

$$\Delta E_F = e\Delta V_g + e\frac{\Delta Q_{nt}}{C_g} \quad (2.28)$$

Cette équation générale est valide quelque soit le système considéré. En toute rigueur, il faudrait considérer pour la suite les dopages intrinsèques et extrinsèques du nanotube (charges dans le nanotube, en surface ou pièges dans l'oxyde) induisant un $E_F(V_g = 0V)$ différent du CNP. Il faudrait également tenir compte du couplage avec les contacts et de la température que nous ne considérerons que pour les équations du transport (§2.2.2 et 2.2.3). L'effet de ces deux considérations va se traduire par l'existence d'une tension de décalage (*threshold* en anglais), $V_g = V_{th}$ correspondant à la position du CNP [Guo 2002, Charlier 2007], et d'une hystérésis [Vijayaraghavan 2006, Kar 2006, Kim 2003] dans le cas de pièges dynamiques (en surface ou dans l'oxyde). Nous supposons $V_{th} = 0V$ (soit $\Delta V_g = V_g$ et $\Delta E_F = E_F$) dans la suite de cette partie afin d'alléger l'écriture. Enfin, sous polarisation ($V_S \neq V_D$) il faudrait résoudre de manière auto-cohérente l'équation du transport avec l'équation de Poisson (chapitre 5 et [Datta 2006]).

Le nombre de charges injectées dans le nanotube est donnée par intégration de la DoS à partir du CNP jusqu'au niveau de Fermi à l'équilibre électrostatique.

$$Q_{nt} = -e \int_{CNP}^{E_F} \rho(E) dE \quad (2.29)$$

La capacité géométrique (linéique) peut-être donnée en première approximation par un couplage plan/ruban infinis à travers l'oxyde :

$$C_g = \frac{\varepsilon_{SiO_2} d}{t} \quad (2.30)$$

Les épaisseurs d'oxyde (de permittivité diélectrique $\varepsilon_{SiO_2} = 3.9\varepsilon_0$) utilisées étant de $t = 300nm$ et $40nm$ pour des diamètres de $d = 10 - 20nm$, les capacités obtenues sont de l'ordre de $C_g = 115 - 230pF.cm^{-1}$ et $C_g = 0.86 - 1.7nF.cm^{-1}$ pour l'oxyde le plus fin. Nos diamètres de nanotubes sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur d'oxyde. L'expression ci-dessus permet, pour nos mesures, une meilleure approximation que celle généralement rencontrée dans la littérature pour les SWNTs, estimée à partir du couplage cylindre fin avec un plan [Martel 2001], comme nous avons pu le constater expérimentalement.

L'équation permettant de déterminer le niveau de Fermi à l'intérieur du nanotube devient donc :

$$E_F = e.V_g - e^2 \frac{\int_{CNP}^{E_F} \rho(E) dE}{C_g} \quad (2.31)$$

La figure 2.6 représente un exemple du décalage du niveau de Fermi obtenu à partir de l'équation précédente, par intégration numérique de la DoS.

Enfin, cette relation peut être simplifiée dans les bandes métalliques où la DoS, ρ_0 (équation 1.21), est constante. Or, $C_g \ll C_{NT} = e^2 \cdot \rho_0 \simeq 65nF.cm^{-1}$ [Krüger 2001, Datta 2006], dès que des charges peuvent être injectées dans le nanotube.

$$E_F(eV) = \frac{C_g}{e^2 \cdot \rho_0} V_g = \frac{h\nu_F}{8e^2} C_g V_g \quad (2.32)$$

Ainsi les variations maximales du niveau de Fermi avec les paramètres précédent vont du meV/V pour l'oxyde épais à quelques dizaines de meV/V . Nous seront donc capables d'observer des décalages du niveau de Fermi au mieux de $\sim 100meV$ en raison des limitations sur la tension de grille pouvant être appliquée avant le claquage de l'oxyde et de l'apparition de courants de fuite au delà de $V_G \simeq 15V$ selon l'épaisseur et la température.

Lorsque le niveau de Fermi est dans une bande interdite, donc qu'aucune charge ne peut être injectée, ce modèle prédit que la variation du niveau de Fermi est directement égale au potentiel de grille. Ce qui revient à considérer que $C_g \gg C_{NT}$. Les nanotubes considérés dans cette thèse sont des multiparois, des charges peuvent à priori être tout de même injectées par effet tunnel dans des parois plus internes [Bourlon 2004]. Dans le cas d'une paroi externe semi-conductrice, nous avons considéré que la grille était couplée à une paroi métallique de diamètre juste inférieur.

L'ensemble des calculs ci-dessus est en accord avec l'expérience à un facteur près toujours inférieur à 2. Ce qui correspond aux incertitudes pouvant être données sur l'épaisseur de grille et par la non prise en compte des effets d'écrantage du potentiel de grille par les contacts.

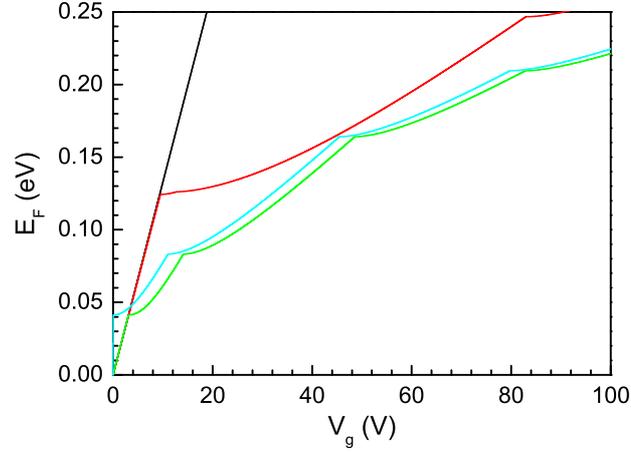


FIGURE 2.6 – Décalage du niveau de Fermi en fonction de la tension de grille obtenu à partir de l'équation analytique 2.32 (droite noire) ou par intégration numérique de la DoS (équation 2.31) pour un nanotube métallique (courbe rouge) ou semiconducteur (courbe cyan) de diamètre $d = 10nm$ et une épaisseur d'oxyde de $40nm$. On distingue clairement les inflexions liées au passage des SvH et la diminution de pente associée à l'augmentation de la DoS. La courbe verte représente le modèle utilisé pour un MWNT à paroi externe semiconductrice, en supposant qu'une paroi métallique 'prend le relais' dans le gap.

2.2.2 Contacts et nanotube parfaits

Le cas du nanotube balistique avec des contacts transparents découle naturellement des paragraphes 2.1.2 et 1.2, 1.3. La conductance du nanotube va directement être proportionnelle au nombre de sous-bandes accessibles à E_F , $G = N(E_F).2e^2/h$ (équation 2.9) à température nulle. $N(E_F)$ va être directement donné par les relations du chapitre 1.2.3. On s'attend donc à une conductance en marches d'escaliers (équation 2.7). Le choix de l'équation des liaisons fortes ou de son approximation dans le cône de Dirac dépendra de la proximité du CNP. Le nombre de canaux de conduction associé à un bas de bande va être donné par leur dégénérescence. Ainsi, près du CNP, toutes les bandes de semiconducteur ont une dégénérescence de 2 et les bandes dispersives du métallique ont une dégénérescence de 4. Ainsi, comme représenté sur la figure 2.7, pour un nanotube métallique $N = 2$ au CNP, puis lorsqu'on arrive en bas de bande suivante la nouvelle sous-bande est dégénérée 4 fois, donc $N = 2 + 4 = 6$; et ainsi de suite. De manière similaire pour un nanotube semiconducteur $N = 0$, puis $N = 2, 4, 6$.

La conductance va être moyennée par la distribution de Fermi dans les contacts lorsque la température augmente (équation 2.15) (figure 2.8). Le modèle de transistor balistique ainsi obtenu va donner la conductance maximale possible puisqu'elle correspond au cas où $T = 1$.

Les nanotubes étudiés peuvent être modélisés en première approche par des SWNT de gros diamètre. Dans ce cas, l'énergie thermique pour des mesures allant de $4K$ à $300K$ ($kT \leq 26meV$) (voir figure 2.8.a) va devenir comparable à l'énergie entre les sous-bandes ($\Delta E_p \sim 30meV$ pour un semiconducteur de diamètre $d = 15nm$). La courbe de conductance ne va

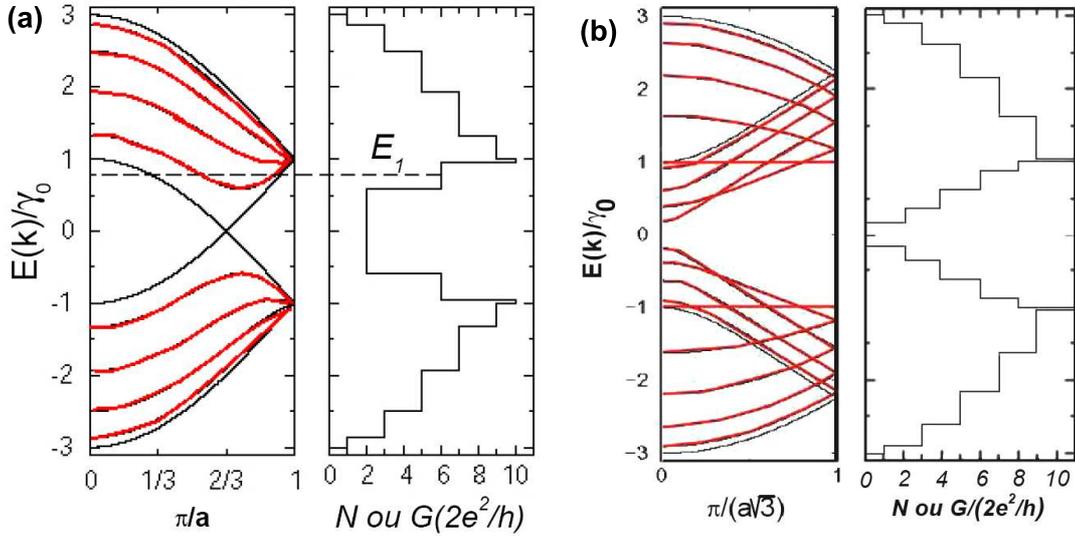


FIGURE 2.7 – Modèle balistique avec contacts parfaits de la conduction à $0K$ de deux nanotubes. La conductance est proportionnelle à N , le nombre de sous-bandes accessibles. Les bandes dégénérées deux fois sont représentées en rouge. (a) *Nanotube métallique* : $N = 2$ au CNP, lorsque que E_F augmente, 4 nouvelles sous-bandes sont accessibles (2 en $+k$ et 2 en $-k$ dans le cas d'un nanotube armchair) donc $N = 6$. (b) *Nanotube semiconducteur* : il n'y a pas d'états dans le gap, puis $N = 2$, 4 sous-bandes accessibles, etc...

alors plus présenter de caractéristique en marches d'escaliers bien marquées, à suffisamment haute température (figure 2.8.b).

2.2.3 Transmission aux contacts

Ainsi que nous l'avons évoqué au chapitre 2.1.3.1, la probabilité de transmission des électrons du nanotube vers l'électrode métallique doit être prise en compte dans la détermination de la conductance. Deux effets principaux sont à l'origine de l'apparition d'une résistance de contact :

- l'interface locale entre les atomes du nanotube et ceux du métal ;
- la position relative du CNP et des bas de bande par rapport au niveau de Fermi du contact.

Par ailleurs, en régime cohérent, l'apparition d'un coefficient de réflexion à l'interface va entraîner l'apparition de régimes résonants (chapitre 2.1.4.1), nous reviendrons sur le régime de Fabry-Pérot rencontré lors de nos expériences.

2.2.3.1 Contacts ohmiques et transistors à barrière Schottky

Contact ohmique et jonctions métal-nanotube métallique-métal

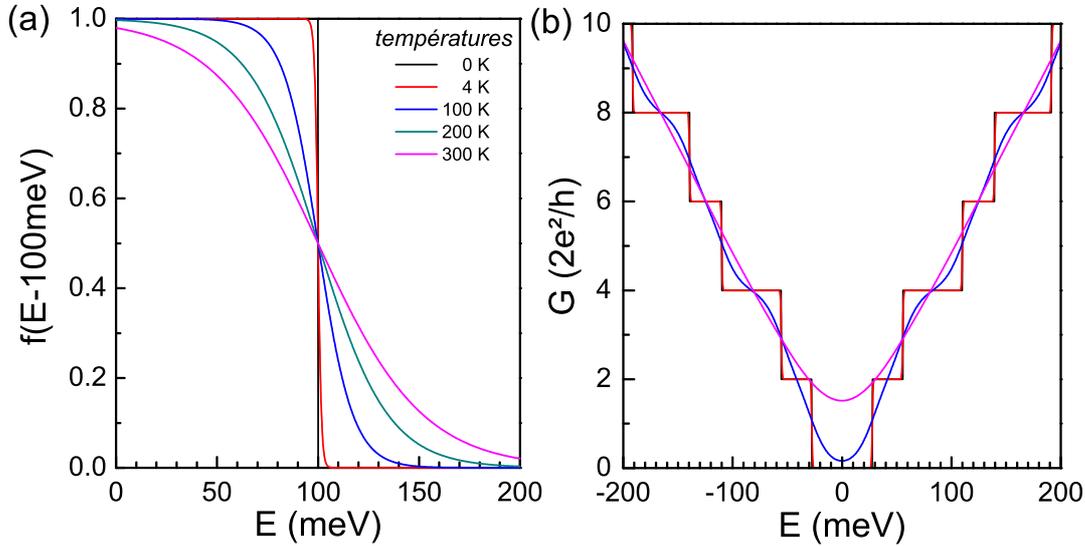


FIGURE 2.8 – (a) Distribution de Fermi-Dirac pour un niveau de Fermi $E_F = 100\text{meV}$ à différentes températures entre 0K et 300K (soit $0\text{meV} \leq kT \leq 26\text{meV}$) (b) Conductance balistique (et contacts parfaits) calculée à différentes températures pour un nanotube semi-conducteur de diamètre $d = 15\text{nm}$ (zig-zag $(190, 0)$). Les énergies des premières sous-bandes sont de 27meV , 55meV , 110meV , donc rapidement comparables à kT .

Afin de considérer les effets dus aux liaisons atomiques entre le carbone et les atomes du métal, considérons le cas d'un nanotube métallique pour lequel l'effet d'une barrière de potentiel est négligeable [Charlier 2007]. La résistance de contact va être dominée par la nature chimique des liaisons ainsi que le recouvrement entre les orbitales des deux types d'atomes. Ce second paramètre va dépendre fortement de la géométrie du contact. Les contacts les moins résistifs sont obtenus en déposant les électrodes sur le nanotube et non l'inverse ainsi qu'il a été souligné dans différents travaux théoriques (voir références dans [Charlier 2007]). Il a été constaté expérimentalement que lorsque le nanotube est déposé sur l'électrode, le régime à basse température est de type blocage de Coulomb donc dû à une faible transmission aux contacts [Tans 1998, Bezryadin 1998].

Lorsque les contacts se font après dépôt (ou croissance) des nanotubes, la résistance de contact est meilleure que dans le cas précédent, mais une grande disparité des résistances de contacts est tout de même observée. Ceci est dû au choix du métal, son traitement et sa pureté. Les métaux historiquement utilisés sont le titane (Ti), l'or (Au), le platine (Pt), le palladium (Pd) et certains de leurs alliages (Ti/Au, en particulier). Dans le cas du Ti, Pt et Au des états d'interface peuvent se former liés à l'absence de liaisons covalentes, parfois dû au métal ou à la présence d'oxyde résiduel (TiO). Diverses méthodes ont été développées afin de résoudre ces problèmes [Lee 2000, Bachtold 1998, Martel 2001], un recuit rapide s'étant révélé la méthode la plus efficace et durable [Lee 2000, Martel 2001, Babić 2004].

L'avantage du Pd est que le contact formé est systématiquement et durablement ohmique

ainsi que démontré par [Chen 2005, Babić 2004, Mann 2003] et vérifié dans notre groupe avec des coefficients de transmission de l'ordre de $T \simeq 0.7$ par contact dans le cas de nanotubes métalliques [Lassagne 2007]. Ainsi, la diminution de conductance issue de ces effets pourra généralement être modélisée par une résistance de contact R_C (soit un coefficient de transmission T_C), au premier ordre indépendante des champs électriques et magnétiques externes.

Barrières Schottky et jonctions métal-nanotube semiconducteur-métal

Dans le cas de nanotubes semiconducteurs, le choix du métal va influencer sur l'ancrage du niveau de Fermi au niveau du contact. Le CNP du nanotube à l'interface va se retrouver à un niveau d'énergie fixe au contact du métal quelle que soit la tension de grille. En d'autres termes, le décalage du niveau de Fermi par dopage ou par un potentiel externe ne va pas entraîner uniformément les bas de bandes sur la longueur du nanotube, mais introduire une courbure le long de l'axe du nanotube (figure 2.9.a). Ceci va se traduire par la formation de barrières Schottky et une injection tunnel et thermo-ionique des porteurs à l'intérieur du nanotube (figure 2.9.c), donc une déviation au comportement ohmique du contact dans le cas semiconducteur. L'importance de ces barrières Schottky en fonction du gap du nanotube (donc de son diamètre et du champ magnétique), du travail de sortie du métal et du transfert de charges avec les adsorbats, a été démontré par des mesures de transport [Appenzeller 2004a, Appenzeller 2004b] et microscopie à balayage de grille [Freitag 2001]. Leurs profils ont été mesurés directement par des mesures d'optoélectronique (photocourant, photovoltage et électroémission) (voir [Avouris 2006] et les références incluses ainsi que les travaux de Balasubramanian, par exemple [Balasubramanian 2005]).

On s'attend à ce que les barrières ainsi formées soient beaucoup plus étendues que dans le cas de semiconducteurs massifs en raison du faible écrantage des charges présentes localement par le potentiel coulombien du réseau. Dans le cas de nanotubes de grand diamètres, le choix d'un métal à fort travail de sortie vient limiter leur importance (ce qui est le cas du Pd) lors de la conduction par trous en particulier [Palacios 2008, Heinze 2002].

Ainsi, le modèle du chapitre précédent (auquel on se référera parfois sous le nom de modèle de bandes plates), peut se révéler inadéquat en présence d'une paroi externe semiconductrice. Il a par exemple été démontré que le comportement des transistor balistiques à base de nanotubes semiconducteurs était dominé par les barrières Schottky [Appenzeller 2004b]. Afin de déterminer le coefficient de transmission des barrières ainsi formées, il est nécessaire de connaître le profil de ces barrières et leur dépendance en énergie, ainsi que la probabilité de transmission en fonction de l'énergie des électrons par rapport à ce profil. Lorsque le nanotube est électriquement neutre (E_F au CNP), nous pouvons considérer que les bandes sont plates, il n'y a pas d'ancrage direct au niveau de Fermi du métal [Léonard 2000, Svensson 2009]. Par contre, ces niveaux vont rester fixés à l'interface lors du dopage électrostatique du nanotube alors que, loin du contact, les bandes sont décalées par rapport au niveau de Fermi (figure 2.9.a/b). Les bandes seront courbées avec une hauteur de barrière égale à $E_g/2$ par rapport au niveau de Fermi (soit de ΔE_F par rapport au bas de bande dans le nanotube) [Avouris 2006].

Une étude systématique des différents profils faites dans le cadre de mesures de l'effet Aharonov-Bohm, nous permet de confirmer que le meilleur profil permettant de reproduire les résultats expérimentaux dans notre cas est donné par une dépendance logarithmique (figure

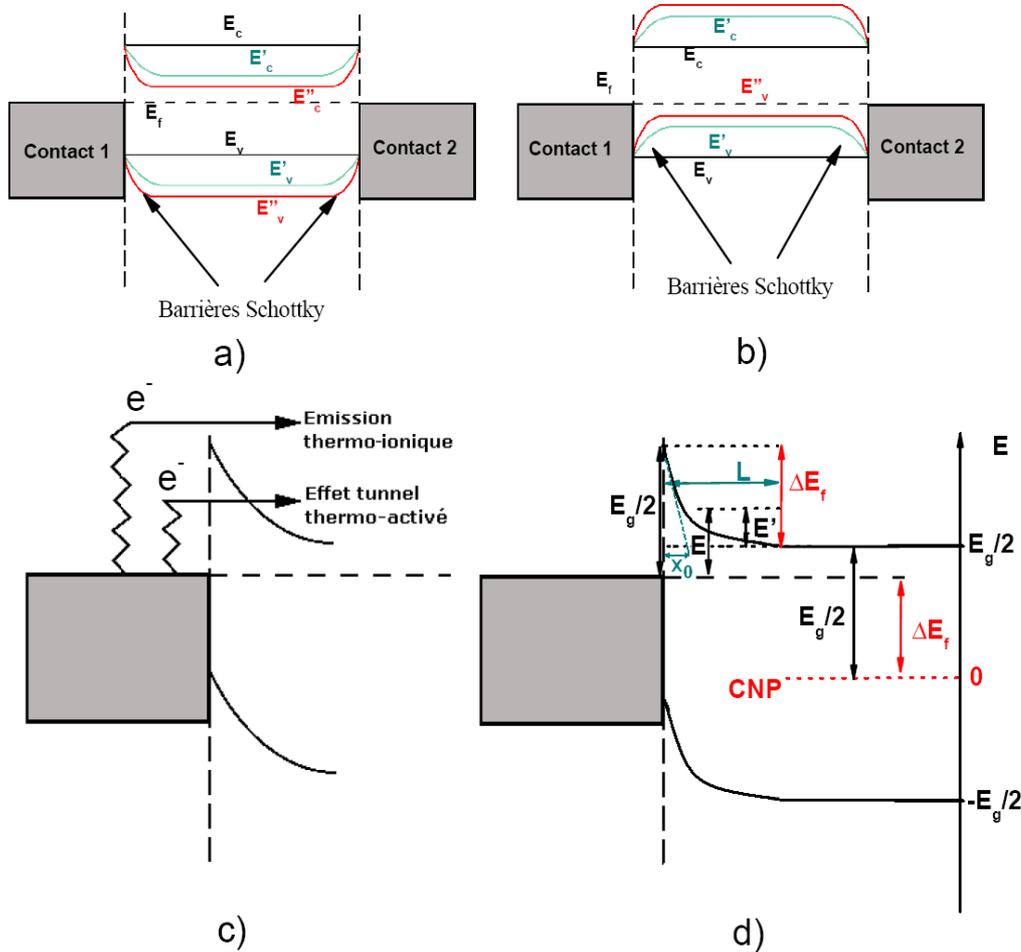


FIGURE 2.9 – Formation de barrières Schottky dues à l’ancrage du niveau de Fermi au niveau des contacts dans un nanotube semiconducteur. On suppose que les bandes sont plates lorsque $E_F = 0$ (trait noir en (a) et (b)), ce qui revient à considérer que la différence des travaux de sortie entre le Pd et le nanotube n’a aucune influence. Les bas de bande restent fixes au contacts (ancrage) quel que soit le dopage. (a) Lorsqu’on dope le nanotube en électrons, E_F augmente ou de manière équivalente E_C diminue dans le système (en rouge et vert pour deux dopages différents). Les bandes se courbent et induisent la formation d’une barrière. (b) Le même raisonnement s’applique pour le dopage en trous. (c) En présence d’une barrière, les électrons pourront être transmis soit par effet tunnel à travers la barrière, soit par émission thermo-ionique au-delà de la barrière. Un modèle d’effet tunnel thermo-activé permet de prendre en compte ces deux composantes. (d) Modèle logarithmique de la barrière Schottky, la hauteur de barrière est de $E_g/2$ vue du contact et ΔE_F vu de la zone de bandes plates. La barrière présente deux longueurs caractéristiques : sa profondeur de pénétration L et x_0 pilotant une pente beaucoup plus forte au voisinage du contact.

2.9.d) de l'énergie en fonction de la position le long de l'axe du nanotube [Lassagne 2006b]. Une détermination précise du profil (soit de l'énergie potentielle associée $U(x)$) faisant appel aux calculs auto-cohérents déjà évoqués (§2.2.2) [Heinze 2002, Heinze 2003, Léonard 2000].

$$U(x) = -\frac{\Delta E_F \ln(L + x_0) \ln(x_0)}{\ln(x_0) - \ln(L + x_0) \ln(x + x_0)} + \frac{\Delta E_F \ln(L + x_0)}{\ln(x_0) - \ln(L + x_0)} + \frac{E_g}{2} + \Delta E_F \quad (2.33)$$

Avec x la position le long de l'axe du nanotube avec le contact pour origine, L la profondeur de pénétration de la barrière (de l'ordre de grandeur de l'épaisseur d'oxyde à faible dopage et du diamètre à fort dopage [Heinze 2003, Palacios 2008]) et x_0 un paramètre ajustable pilotant une pente très rapide directement à l'interface. Le choix d'une dépendance logarithmique permet de rendre compte des particularités du profil de barrière formé dans les nanotubes. La longueur de pénétration traduit ainsi l'étendue importante de la barrière due aux faibles DoS dans les nanotubes alors que la pente rapide à l'interface permet de rendre compte de l'écrantage du potentiel de grille par les contacts.

L'émission des électrons (symétriquement des trous) à travers la barrière va être de type tunnel thermo-activé [Appenzeller 2004b], c'est à-dire une combinaison de transmission tunnel et thermo-ionique. Une approximation du coefficient de transmission est alors donnée par l'approximation WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) :

$$T(E) = \exp\left(-2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m^*(U(x) - E)}{\hbar^2}} dx\right) \quad (2.34)$$

x_1 et x_2 sont les points d'entrée et de sortie dans la barrière de la fonction d'onde à l'énergie E . On prend m^* la masse effective de l'électron dans le nanotube, car il a été démontré par comparaison avec des nanotubes de nitrure de bore que celle-ci domine le coefficient de transmission [Appenzeller 2004b]. Ceci est dû à la pénétration de la barrière principalement dans le nanotube et non dans l'électrode écrantant le potentiel électrostatique.

2.2.3.2 Régime de Fabry-Pérot : $T \lesssim 1$ guide d'onde électronique

En régime de transport cohérent, les sources de diffusion aux contacts vont pouvoir entraîner les régimes résonants évoqués au paragraphe 2.1.4.1. Le choix des électrodes de Pd étant fait de manière à minimiser les résistances de contact, et donc, maximiser le coefficient de transmission; les oscillations observées sont de type Fabry-Pérot ($T \sim 1$) [Liang 2001, Kong 2001]. La structure de bande des nanotubes (chapitre 1) ainsi que les conditions de résonance sur le vecteur d'onde ($k = n\frac{\pi}{L}$, equation 2.23) nous étant connus, nous pouvons alors exprimer les conditions de résonance en énergie (voir figure 2.10). Une expression analytique simple peut ainsi être déduite au voisinage du CNP pour un nanotube métallique.

Sachant que $E(\delta k) = \pm \hbar \delta k v_F$ (équation 1.17), l'écart entre deux résonances (en énergie) va être donné par :

$$\Delta E_{FP} = \frac{\hbar v_F}{2L} \quad (2.35)$$

De même, en fonction de la tension de grille V_G , nous pouvons extraire une expression analytique (equation 2.32). L'écart entre deux résonances va alors être donné par :

$$\Delta V_{g,FP} = \frac{t}{d} \frac{4e}{L \cdot \epsilon_{SiO_2}} \quad (2.36)$$

On rappelle que t est l'épaisseur d'oxyde, d le diamètre du nanotube.

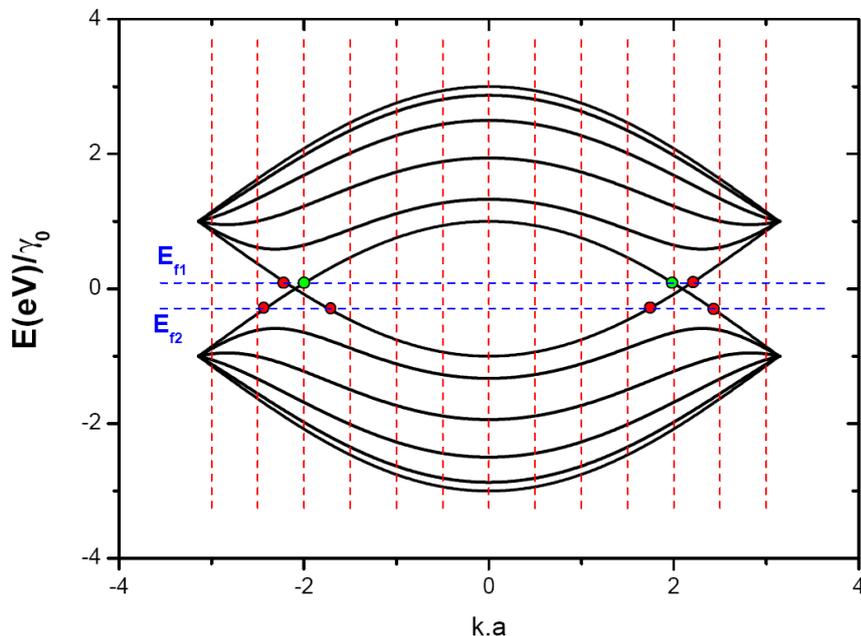


FIGURE 2.10 – Quantification du vecteur d’onde dû à un régime de Fabry-Pérot. La dépendance en énergie est donnée via la structure de bande. En E_{F1} , le transport est résonant (point vert). Lorsqu’on décale le niveau en E_{F2} l’état devient anti-résonant.

Ce calcul simple permet une première identification du régime de transport, dans le cas réel il pourra être nécessaire de prendre en compte d’autres paramètres [Grove-Rasmussen 2006] tels que la non-linéarité des bandes à haute énergie (figure 2.10) entraînant des battements de l’amplitude d’oscillation [Jiang 2003, Raquet 2008], la présence de défauts (chapitre 5) et les nouvelles sous-bandes. L’amplitude des oscillations est donnée quant à elle par la transparence des contacts. Plus celle-ci est faible, plus les oscillations seront grandes [Avriller 2007b].

2.2.4 Défauts et désordre : transition balistique à diffusif

L’ensemble des considérations précédentes ont été faites dans un régime de transport balistique. Or, des régimes de transport diffusifs (classiques et quantiques) ont été fréquemment observés dans les nanotubes. Il faut évidemment prendre en compte le fait que la qualité cristalline des nanotubes n’est jamais parfaite, ceci vont présenter des défauts structuraux et/ou des impuretés liés à leur synthèse et leur manipulation. Nous allons présenter brièvement dans ce paragraphe quelques considérations qualitatives issues d’études théoriques aussi bien analytiques que numériques ([Charlier 2007] et références incluses, ainsi que les thèses et publications de [Trioizon 2002, Avriller 2007b]). Deux types de modélisations du désordre permettent de prendre en compte les effets principaux attendus. Un modèle de désordre homogène permet de considérer les modifications moyennes des énergies de sites donc des intégrales de saut dues à ces impuretés, il permet de modéliser un effet général mais également l’influence

des phonons acoustiques. Alors qu'un modèle prenant en compte un type d'impureté ou de défaut réel va permettre de considérer l'influence des nouveaux états électroniques induits par celui-ci dans la structure de bande.

2.2.4.1 Désordre homogène

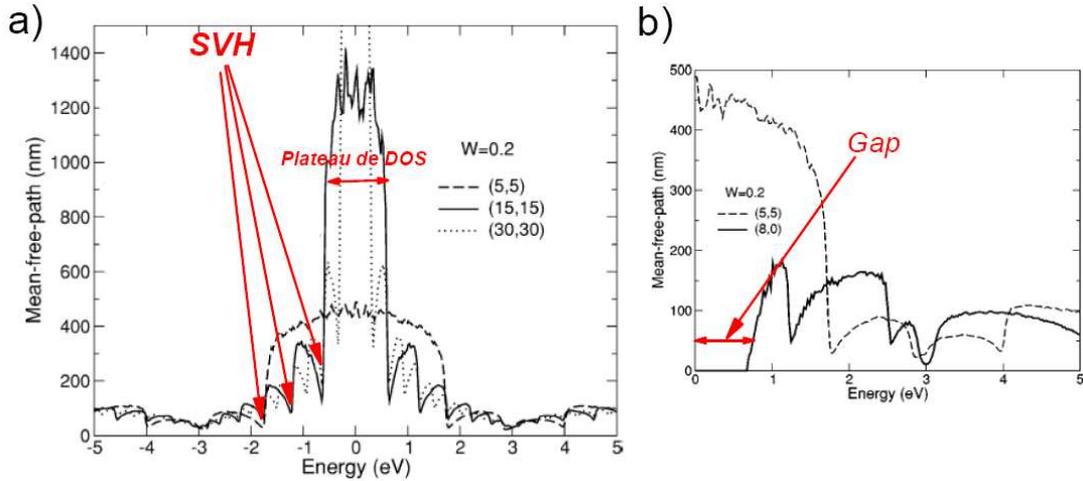


FIGURE 2.11 – (a) Libre parcours moyen calculé pour un désordre homogène $W = 2\gamma_0$ pour des nanotubes métalliques de différents diamètres. l_e est inversement proportionnel à la DoS, donc celui-ci diminue lorsque l'énergie augmente en passant par des minima marqués aux SvH. Au CNP, on voit que l_e est inversement proportionnel au diamètre. (b) Calcul pour un même taux de désordre du libre parcours moyen d'un nanotube métallique et d'un semiconducteur de même diamètre. Le semiconducteur est globalement plus diffusif. Tiré de [Trioizon 2004]

L'effet prédit le plus spectaculaire dans les nanotubes est l'absence de rétrodiffusion dans les bandes métalliques due au désordre de longue portée (c'est-à-dire dont l'étendue spatiale du potentiel associé correspond à plusieurs distances inter-atomique) [Ando 1998]. La diffusion via des faibles variations de vecteur d'onde doit avoir lieu entre les deux bandes linéaires au voisinage du même point K au CNP, on parle de diffusion *intra-vallée*. Celle-ci est interdite en raison de règles de sélection des pseudo-spins. Cette propriété a motivé leur utilisation pour l'étude du transport balistique sur de longues distances [White 1998].

Des modèles plus réalistes prennent également en compte le désordre de courte portée [Trioizon 2004] entraînant une diffusion *inter-vallée* (du point K vers K'). La figure 2.11.a représente le libre parcours moyen l_e en fonction de l'énergie ainsi déterminé pour plusieurs nanotubes armchair. Nous pouvons faire plusieurs observations :

- l_e diminue fortement au franchissement de chaque singularité de van Hove. La densité d'états étant beaucoup plus importante en bas de bande, la probabilité de diffusion va être drastiquement augmentée (règle d'or de Fermi). De manière générale, le libre parcours moyen l_e est inversement proportionnel à la DoS.

- celui-ci est nettement plus important dans les bandes métalliques. Les électrons peuvent être diffusés mais avec une probabilité très faible. Puis, celui-ci diminue au fur et à mesure que de nouvelles bandes sont franchies.
- Au CNP, l_e augmente lorsque le diamètre augmente. Il a été démontré que $l_e \propto d/W^2$ où W est le potentiel représentant l'intensité du désordre [White 1998, Roche 2000].

Sur la figure 2.11.b est représenté le libre parcours moyen l_e d'un nanotube métallique et celui d'un semiconducteur calculés pour un même niveau de désordre en fonction de l'énergie. Le nanotube semiconducteur ne comportant pas de bandes linéaires, on s'attend à un comportement plus diffusif à basse énergie.

2.2.4.2 Défauts résonants

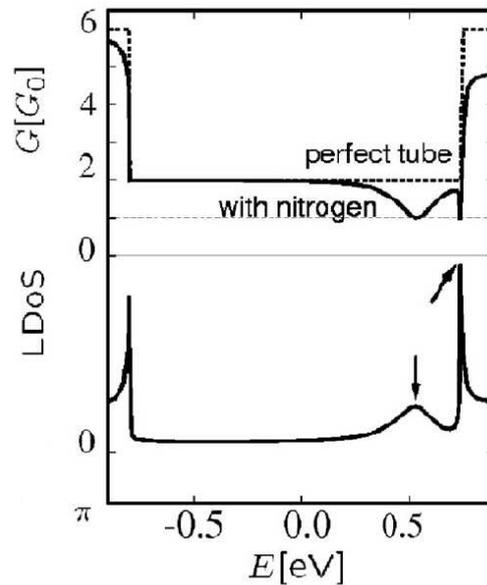


FIGURE 2.12 – (a) Calcul de la conductance pour un défaut résonant dans la DoS (schéma du bas), ici d'azote. Le nanotube devient diffusif à l'énergie de résonance, ainsi que dans les SvH. L'énergie de résonance est fonction du type de défaut mais les conséquences sur le transport sont qualitativement comparables. Adapté de [Choi 2000]

Un type de défaut donné va entraîner une modification locale de la répartition spatiale électronique. Un atome ou un défaut va créer des états localisés en énergie dans la structure de bande (de manière similaire aux donneurs et accepteurs d'un semiconducteur). Ces états vont localement augmenter la densité d'états et donc, diminuer le libre parcours moyen. La figure 2.12 représente un exemple où un atome d'azote est introduit. Ces calculs peuvent être combinés à des méthodes plus statistiques afin de reproduire des cas plus réalistes, les conclusions qualitatives restant les mêmes. Ainsi un même nanotube va pouvoir présenter un comportement diffusif et balistique selon l'énergie des porteurs dans les bandes métalliques.

2.2.5 Effet du champ magnétique sur la conductance

L'effet du champ magnétique dans les nanotubes sur la structure de bande électronique (§1.4) et les différents régimes de transport a été intensivement étudié aussi bien théoriquement [Roche 2000, Triozon 2004] qu'expérimentalement. Afin de clarifier les objectifs de cette thèse, il est utile de revoir les équations de Landauer-Büttiker (équations 2.14 et 2.15) à faible polarisation, en considérant explicitement les dépendances en champ magnétique.

$$G(E_F, B) = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^{N(B)} \int_{E_i(B)} T_i(E, B) \frac{\partial f(E - E_F)}{\partial E} dE \quad (2.37)$$

N est le nombre de sous-bandes à E_F . Le champ magnétique va moduler la position E_i des bas de sous-bandes (donc N), mais également le coefficient de transmission T_i associé à celles-ci.

Différentes approches expérimentales ont permis de mettre en avant l'intérêt de coupler des champs magnétiques forts aux mesures de transport afin de caractériser en profondeur l'influence de ces différents paramètres. La localisation faible dans un système "pseudo-1D" (le confinement 1D est induit par la symétrie de révolution) a ainsi été étudiée pour des champs parallèles et perpendiculaires à l'axe du nanotube [Schönenberger 1999, Stojetz 2004, Langer 1996, Bachtold 1999, Fedorov 2007]. Celui-ci a permis l'observation expérimentale de l'effet AAS (Alt'Schuler, Aronov, Spivak [Aronov 1987]) périodique en $\phi_0/2$ en champ parallèle, ainsi que de la suppression de la localisation par un champ perpendiculaire à l'axe du nanotube. Plus récemment, la présence d'un couplage spin-orbite a été mis en évidence grâce à l'étude détaillée du blocage de Coulomb [Kuemmeth 2008], ainsi que l'apparition d'une nouvelle phase électronique (cristal de Wigner) [Deshpande 2008].

Nous allons revenir ici sur les effets dans un régime balistique (ou quasi-), en soulignant les effets principaux déjà observés.

2.2.5.1 Configuration de champ magnétique parallèle à l'axe du nanotube

L'étude de régime résonants (blocage de Coulomb [Coskun 2004, Minot 2004], effet Kondo [Jarillo-Herrero 2005a, Jarillo-Herrero 2005b] et Fabry-Pérot [Liang 2001]) a permis l'observation du décalage Aharonov-Bohm des sous-bandes (en accord avec les mesures de photoluminescence sur une assemblée de nanotubes [Zaric 2004]). Plus récemment, l'étude en régime balistique non-résonant a permis de mettre en évidence le rôle prépondérant des barrières Schottky dans les modulations du gap liées au champ magnétique [Lassagne 2007, Fedorov 2005]. Rappelons que l'effet Zeeman étant négligeable dans les cas étudiés nous ne le prendrons pas en compte dans les considérations ci-dessous.

Description balistique et bandes plates

Nous pouvons prédire qualitativement les effets attendus en régime non-cohérent via le régime balistique et en négligeant les barrières Schottky en première approche. Dans ce cas, $T = 1$ et la conductance à $0K$ est directement proportionnelle au nombre de sous-bandes accessibles. Ainsi, sur la figure 2.13, sont représentés les décalages des bas de bandes électroniques et les courbes de magnétoconductance déduites jusqu'à $60T$ pour un nanotube métallique de diamètre $d = 17.3nm$ et un nanotube semiconducteur de diamètre $d = 12nm$.

Alors que les premières sous-bandes induisent des ouvertures et fermetures successives du gap, les autres sous-bandes sont décalées vers les plus hautes ou basses énergies ; le tout étant périodique en $\phi_0 = \frac{h}{e}$. Une période correspondant dans ce cas à un champ magnétique de $B_0(17.3nm) = 18T$ et $B_0(12nm) = 36T$. Le champ va induire des oscillations périodiques de la conductance dont l'amplitude et la phase magnétique vont être modulées par l'énergie de Fermi respectivement à la position des sous-bandes.

Considérons tout d'abord le nanotube métallique au CNP. Trois courbes noires sont représentées à $E_F = 0meV$ en fonction de la température sur la figure 2.13.a. La courbe en pointillé à $0K$ montre l'ouverture directe du gap, le nombre de sous-bande passant de 2 à 0. La conductance vaudra $2G_0$ seulement en $B = B_0$ et 0 sinon. Ce comportement va être moyenné par la distribution de Fermi dans les contacts et les sous-bandes supérieures vont commencer à participer de plus en plus, de manière identique au cas décrit pour $G(E)$ (§2.2.2) (courbe en trait plein, $100K$ et en pointillé, $300K$). Ainsi, la conductance va osciller périodiquement, le nombre de sous-bandes entre E_F et $E_1/2$ passant de 2 à 0 pendant la première demi-période puis de 0 à 2, etc... Les maxima de conductance correspondant à $\phi_0/2$ et les minima à ϕ_0 . Lorsqu'on commence à doper le nanotube (représenté ici à $100K$), l'amplitude des oscillations va diminuer puis s'inverser au-delà de $E_F = E_1/2$ (courbe rouge). Entre $E_1/2$ et E_1 , le décalage vers le bas de la première sous-bande diffusible va d'abord induire une augmentation de la conductance (N passant de 2 à 4), puis ré-augmenter entre $\phi_0/2$ et ϕ_0 . Ceci va correspondre à un déphasage de π des courbes de conductance. De nouvelles diminutions d'amplitude et inversion de signe vont être attendues si l'on continue de doper le nanotube (courbe magenta).

Pour un nanotube semiconducteur, (figure 2.13.b) les courbes attendues vont être différentes car les valeurs de champ correspondant à des fermetures de gap seront en $\phi_0/3$ et $2\phi_0/3$ intercalées par des réouvertures partielles de celui-ci. Au-delà de $E_1 = E_g/2$, un comportement comparable est attendu avec des décalages de sous-bande induisant des déphasages "magnétiques" uniquement lorsque E_F coïncide avec une énergie $E_i/2$. Les extremas vont quant-à-eux être plus nombreux et, selon l'énergie, correspondre à différents multiples de $\phi_0/6$.

L'étude de l'effet Aharonov-Bohm sur un nanotube unique via des mesures de magnéto-transport peut se révéler un moyen original d'identifier la métallicité d'un nanotube ainsi que la position des singularités de van Hove, sans modélisation préliminaire de l'effet de grille, qui n'a jusqu'à présent pas été exploité expérimentalement.

Barrières Schottky

Plus particulièrement, les mesures effectuées sur des nanotubes métalliques multiparois ont permis l'observation d'une ouverture et fermeture complète du gap sous champ magnétique soit l'observation d'une période Aharonov-Bohm complète en accord avec le diamètre. Les courbes ajustées pour un diamètre de $d = 8nm$, en accord avec l'observation AFM, sont représentées sur la figure 2.14, avec (2.14.b) ou sans (2.14.a) prise en compte des barrières Schottky à une température $T = 100K$. Celles-ci ont permis de mettre en évidence l'influence prépondérante de l'ancrage du niveau de Fermi aux contacts, et la courbure spatiale des bandes associées, lorsque la paroi externe devient semiconductrice (parallèlement à un travail similaire sur des SWNT [Fedorov 2007]). Ceci nécessite de considérer la prise en compte de l'influence de la forme des barrières, de leur hauteur et de la masse effective dépendant du

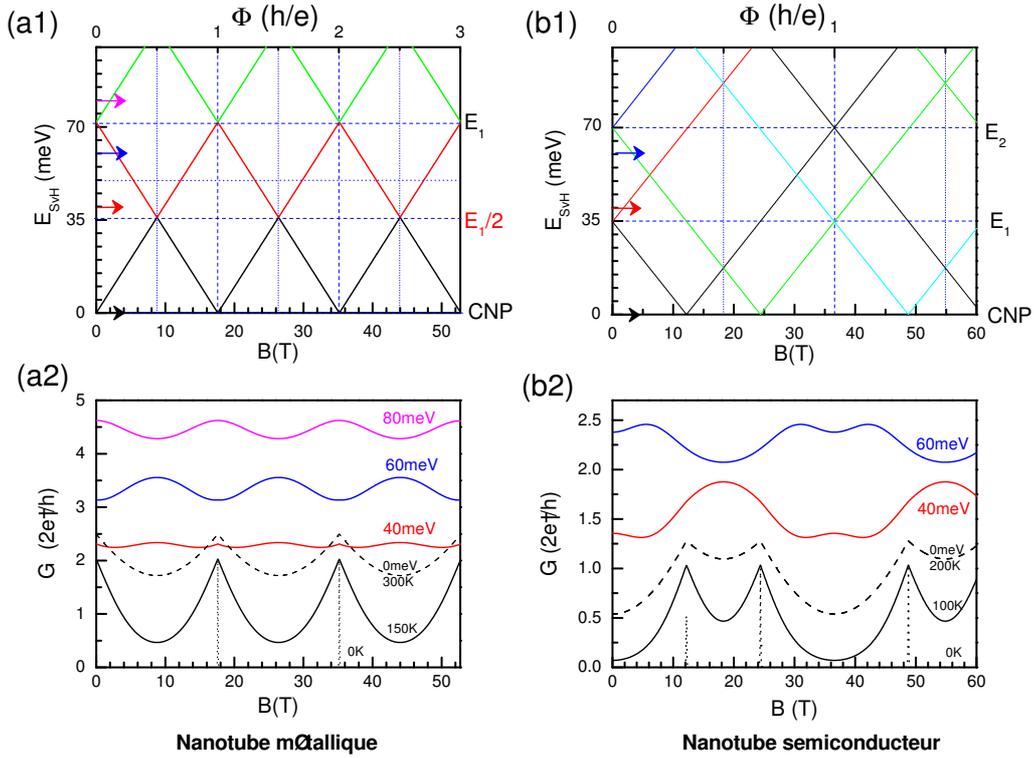


FIGURE 2.13 – (1) Calcul du décalage des premières sous-bandes en fonction de l'énergie pour des niveaux de Fermi positifs jusqu'à $60T$ et (2) de la conductance en régime balistique de bandes plates (nanotubes zig-zag) pour (a) un nanotube métallique de diamètre $d = 17.3nm$ et (b) un nanotube semi-conducteur de diamètre $d = 12nm$. *Nanotube métallique* (a1) La période correspondant à un quantum de flux est $B_0(17.3nm) = 18T$, l'énergie de bas de bande à champ nul est $E_1 = 70meV$. Le gap s'ouvre et se ferme; la première sous-bande est décalée avec une levée de dégénérescence. (a2) La conductance aux énergies marquées par les flèches va osciller avec différentes phases selon si l'on 'perd' ou 'gagne' des sous-bandes (voir texte) *Nanotube semi-conducteur* (b1) La période correspondant à un quantum de flux est $B_0(12nm) = 36T$, l'énergie de bas de bande à champ nul est $E_1 = 35meV$, $E_2 = 70meV$. (b2) Les variations de conductance sont plus complexes que dans le cas métallique en raison de la réouverture partielle du gap.

champ magnétique.

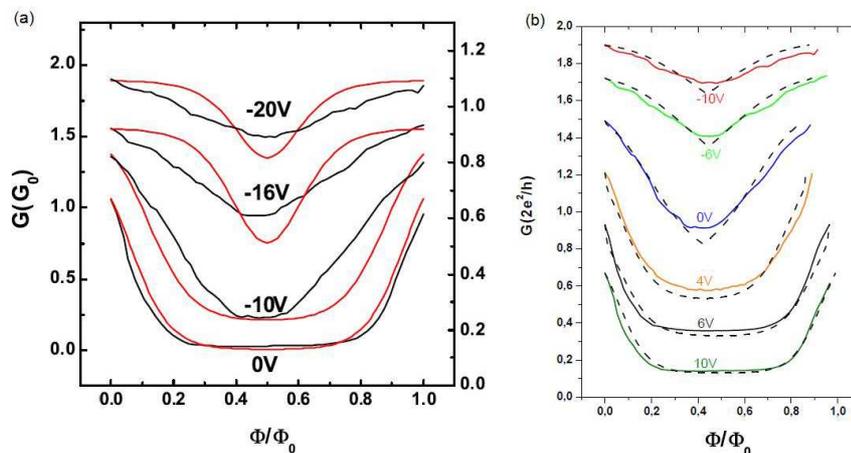


FIGURE 2.14 – Courbes de magnétoconductance expérimentales et comparaison avec la magnétoconductance calculée en régime balistique pour un nanotube métallique de diamètre $d = 8nm$ (a) dans un modèle de bandes plates (b) dans un modèle avec barrière Schottky. D’après [Lassagne 2007].

Influence du désordre

Enfin, notons l’influence du désordre, et en particulier des défauts résonants prédits théoriquement [Avriller 2007a]. La courbe dans le cas balistique à température nulle obtenue à partir d’un formalisme plus rigoureux est représentée en niveaux de couleur sur la figure 2.15, *gauche*. Si nous la comparons au cas en présence d’un défaut résonant 2.16, *gauche*, nous pouvons constater que des structures supplémentaires vont apparaître. L’énergie de résonance des défauts, et donc les minima de conductance induits vont être modulés en énergie par le champ de manière comparable aux sous-bandes. Et la diffusion dans les singularités va également augmenter. “Avec les mains”, nous pouvons dire que des pseudo-oscillations correspondant au passage du défaut à E_F vont se superposer au cas parfait.

2.2.5.2 Configuration de champ magnétique perpendiculaire à l’axe du nanotube

Dans le cas d’un champ magnétique perpendiculaire, les effets de magnétoconductance induits par la formation des niveaux de Landau sont prédits de longue date, dont le plus spectaculaire est la réintroduction de la rétrodiffusion, sans évidence expérimentale claire [Ando 1998].

Si nous nous contentons de la description du cas balistique quel que soit l’énergie des porteurs, nous pouvons appliquer un raisonnement similaire au cas précédent. Dans le cas d’un nanotube métallique, lors de la formation du niveau de Landau au CNP, le nombre de sous-bandes ne va pas changer (seule leur dispersion évolue), on s’attend donc à une

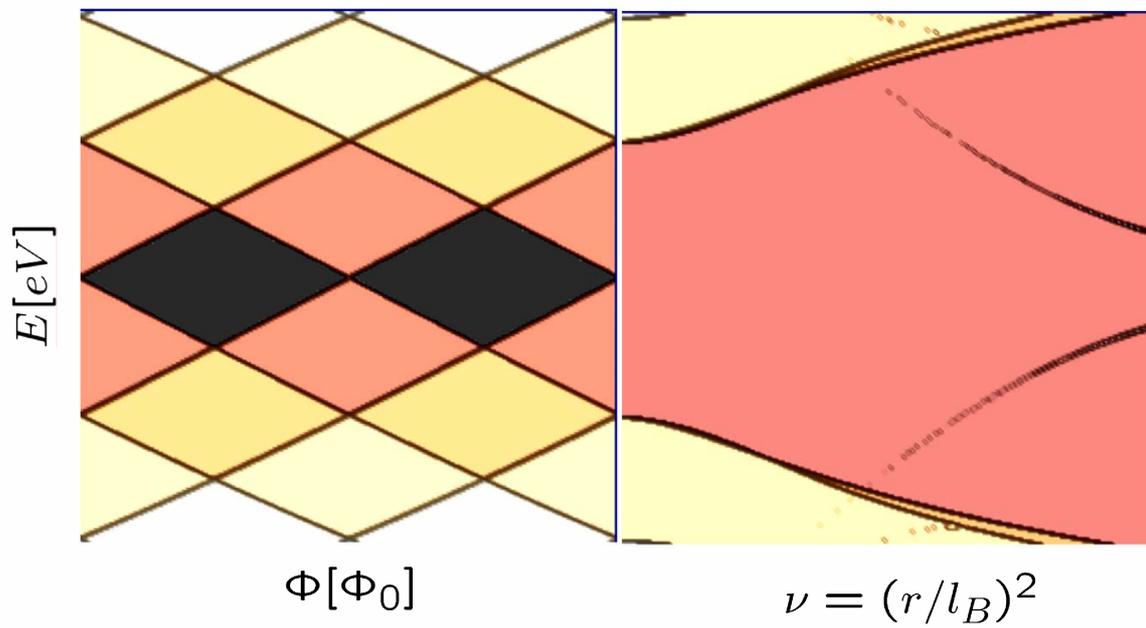


FIGURE 2.15 – Modèle de magnétoconductance balistique dans le formalisme de Landauer avec le calcul de transmission donné par la fonction de Green retardée. La conductance est représentée en niveaux de couleur et le franchissement des sous-bandes est marqué par des traits noirs. (a) En champ magnétique parallèle (b) En champ magnétique perpendiculaire. Communications avec Rémi Avriller et Stephan Roche, également reproduites dans [Avriller 2007a].

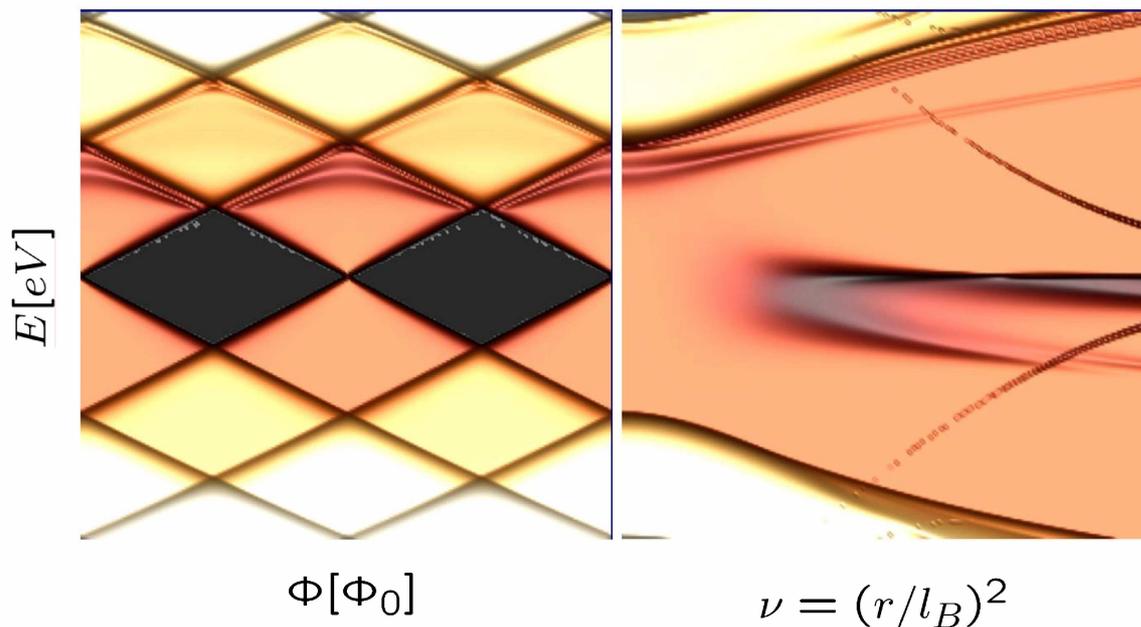


FIGURE 2.16 – Même modèle que précédemment en intégrant des impuretés d’azote (défaut résonant) (et mêmes sources).

magnétoconductance nulle (figure 2.15, *droite*). Les sous-bandes de plus hautes énergie vont quant-à-elles être décalées vers les plus hautes énergie. Lorsque le niveau de Fermi franchit la première sous-bande, la magnétoconductance va être monotone et négative. Et, ainsi de suite, lorsque l’énergie augmente, le nombre de sous-bande va progressivement diminuer avec le champ et donc induire une magnétoconductance négative jusqu’à ce qu’il ne reste qu’une seule sous-bande (le niveau de Landau ‘attaché’ au CNP) [Ando 1998, Nemeč 2006].

Le comportement à haute énergie d’un nanotube semi-conducteur va être identique. Par contre, au voisinage du CNP, la formation du premier niveau de Landau va entraîner la fermeture du gap et donc une magnétoconductance positive.

Remarque : L’énergie de résonance des défauts va suivre une sous-bande de manière identique au cas décrit précédemment [Avriller 2007a], figure 2.16, *droite*.

Nous avons précédemment souligné que les nanotubes peuvent fréquemment être décrits par des modèles balistiques en raison de la faible rétrodiffusion dans les bandes métalliques. Or, la formation du premier niveau de Landau s’accompagne d’une courbure de celles-ci par le champ magnétique (figure 2.17.a). La probabilité de diffusion va augmenter avec le champ au point de neutralité de charges. La théorie prédit une magnétoconductance négative dans les nanotubes métalliques au voisinage de $E_F = 0\text{meV}$, aussi bien en présence de désordre homogène (figure 2.17) qu’inhomogène (figure 2.16, *droite*).

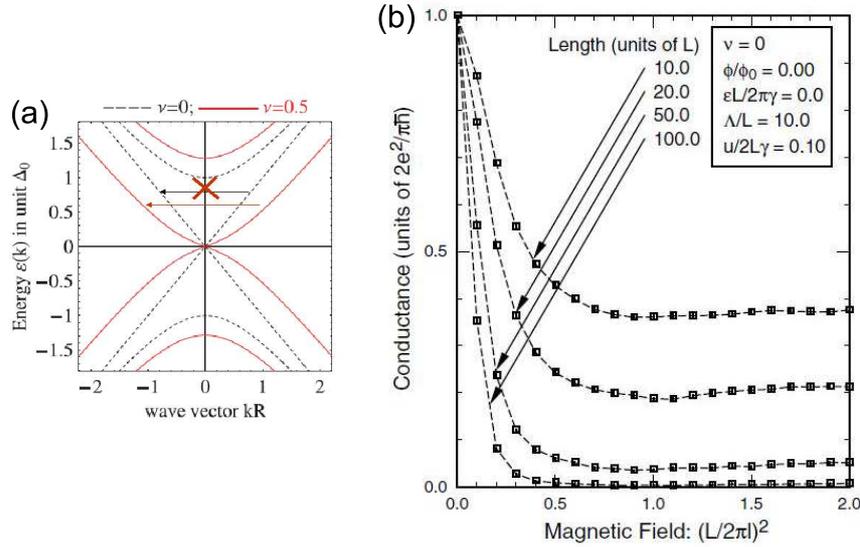


FIGURE 2.17 – (a) La rétrodiffusion est interdite dans les bandes linéaires. La probabilité de diffusion augmente drastiquement sous champ magnétique. (b) Courbes de magnétoconductance au CNP en fonction de ν^2 obtenues dans le formalisme de Kubo pour différents diamètres (ici, $L = |\vec{C}_h|$) et un même taux de désordre. [Ando 1997]

2.3 Conclusion : Choix technologiques et paramètres clés du transport

Afin d’observer les effets de structure de bande à très fort champ, il est nécessaire d’avoir des diamètres assez grands ainsi que des comportements balistiques ou, au minimum, le moins diffusifs possibles. Nous allons donc connecter des MWNT avec des distances courtes entre les contacts. Nous allons considérer ce que ces choix impliquent.

Au-delà des particularités évoquées dans le chapitre 1.3, les résultats expérimentaux actuels ne permettent pas une connaissance parfaite des mécanismes à prendre en compte pour le transport électronique dans des MWNT. Sans revenir sur tous les détails des connaissances expérimentales actuelles, soulignons quelques résultats notables.

- Des travaux sur l’“épluchage” de nanotubes multifeuillets [Collins 2001a, Collins 2001b, Bourlon 2005] ont permis de mettre en évidence que les variations de conductance observées lorsqu’on retire successivement leurs parois alternent entre des comportements métalliques et semiconducteurs. Les courbes de conductance dans le cas semiconducteur restent malgré tout très faiblement marquées en raison de la conduction par les parois plus internes.
- Des mesures multi-pointes de conductance en fonction de la longueur et des positions relatives des sondes de tension par rapport au courant [Bourlon 2004] apportent également quelques renseignements statistiques sur la conductance inter-parois. Les valeurs

de transconductance obtenues fournissent un ordre de grandeur de 10% du courant passant par le feuillet interne sur une distance de 500nm ; mais elles restent relativement disparates : $g = (3.7 - 20k\Omega)^{-1}/\mu\text{m}$. Par ailleurs aucun résultat clair n'apparaît sur l'injection de charge dans les parois internes directement depuis le contact.

- Les libres parcours moyens observés dans les MWNT sont bien inférieurs à ceux dans les SWNT (voir Annexe A). Les mesures de magnétoconductance précédemment citées (par exemple [Bachtold 1998, Bachtold 2001, Lassagne 2006a, Schönenberger 1999]) reportent des valeurs de $l_e \sim 5 - 100\text{nm}$. Ces mesures ont généralement été attribuées à l'effet de forts dopages des nanotubes par l'environnement.

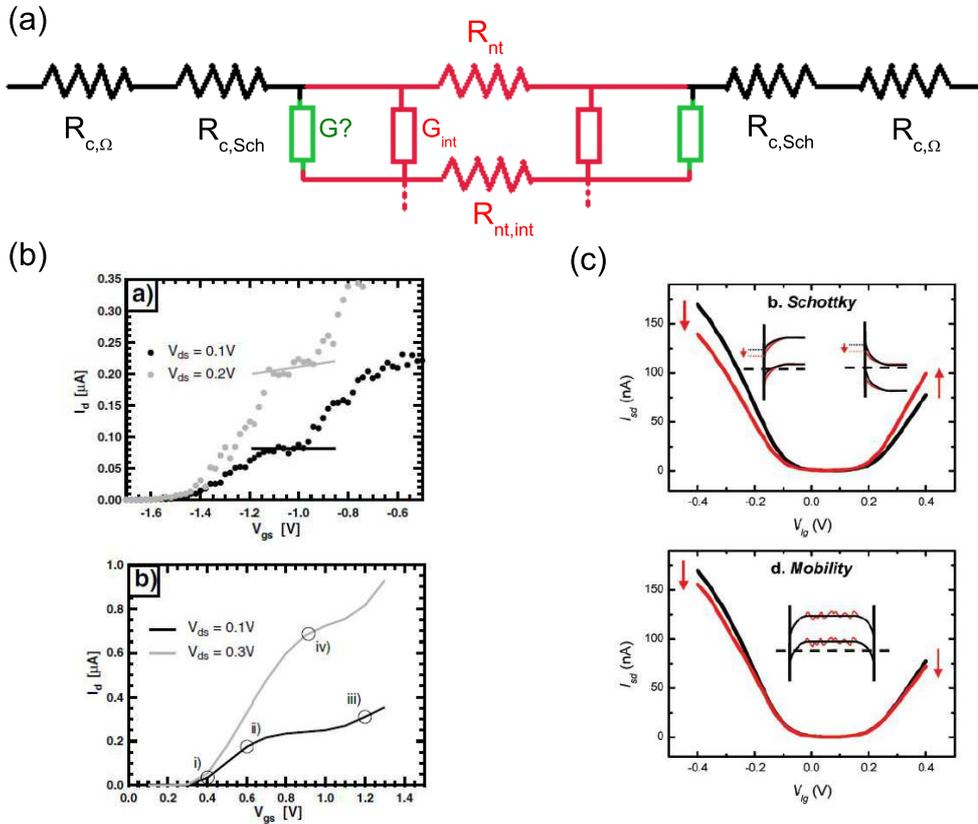


FIGURE 2.18 – (a) Exemple de modèle résistif prenant en compte les principaux paramètres influant sur le transport dans un MWNT : la résistance de contact de couplage avec le métal $R_{c,\Omega}$, celle liée à la transmission à travers les barrières Schottky $R_{c,Sch}$, la diffusion (classique et quantique) dans la paroi externe R_{nt} , la transmission vers les parois plus internes par injection directe depuis le contact $G?$ (si elle a lieu) ou interparois G_{int} . (b) Mesures et modèle multi-bandes de la conductance d'un SWNT diffusif [Appenzeller 2004a]. (c) Modèles de l'effet d'une variation de l'énergie d'ancrage des barrières Schottky et d'un changement de mobilité des porteurs [Heller 2008].

Un modèle complet prenant en compte l'ensemble de ces paramètres, et leur dépendance en énergie et en champ magnétique est reporté sur la figure 2.18.a. Il faudrait ainsi prendre en compte les résistances de contact ohmiques ainsi que les barrières Schottky, la diffusion classique et quantique (effets cohérents) dans le nanotube et enfin la contribution des parois internes. Nous devons donc faire parfois appel à des modèles 'simplifiés' afin de mettre en avant les termes dominants. En guise d'illustration le cas de SWNT semiconducteurs diffusifs à température ambiante est reproduit 2.18.b et c. Un modèle correct permettant de les décrire nécessite de prendre en compte les barrières Schottky et $l_e < L$ [Appenzeller 2004a, Heller 2008]. Les doubles inflexions théoriques et expérimentales représentées sur la figure 2.18.b sont ainsi dues à une alternance entre un effet lié à l'amincissement des barrières en (i) et (iii) et les régimes où la diffusion domine en (ii). L'effet d'un changement du travail de sortie à l'interface réduisant la transmission côté p et augmentant celle côté n est comparé à celui d'une augmentation des défauts diminuant la mobilité des deux types de porteurs sur la figure 2.18.c.

Par ailleurs, la préparation des échantillons (chapitre suivant) nous permet de contrôler certains de ces paramètres.

- Les MWNT produits par décharge à l'arc ont une très bonne qualité cristalline, ce qui limite la diffusion par les défauts.
- Les distances entre contacts sont choisies les plus courtes possibles. Des régimes quasi-balistiques ($l_e \sim L$) ont ainsi déjà été reportés au laboratoire [Lassagne 2007]. Ceci nous permet également de minimiser la contribution des parois internes sur le transport.
- L'utilisation d'oxydes amincis pour le contact de grille nous permet de moduler le niveau de Fermi sur plusieurs sous-bandes.

La spectroscopie Raman en configuration transistor a permis ces dernières années de caractériser la dépendance en énergie du couplage électron-phonon sur le graphène et les SWNT (voir par exemple, [Piscanec 2004, Cronin 2004, Yan 2007, Yuan 2009]) et a montré son intérêt pour l'étude de l'interaction interfeuillet sur des DWNT et le graphite [Park 2008, Villalpando-Paez 2008, Yuan 2009]. Il nous a donc semblé intéressant de faire appel à cette technique pour déterminer plus en détail le couplage des différentes paroi d'un MWNT avec le potentiel de grille. En effet, la contribution des parois aux propriétés de transport devrait à priori varier en fonction du nombre de sous-bandes accessibles dans celles-ci, donc de leur niveau de Fermi respectifs.

Ainsi, comme nous l'avons évoqués au chapitre 2.2.5, les mesures de conductance sous champ magnétique présentées dans cette thèse nous ont permis de caractériser des modulations de la DoS et de la dispersion électronique par des mesures de transport sous champ magnétique. Le champ permet de conclure de manière univoque sur le régime de transport, sur la position en énergie du niveau de Fermi ainsi que sur la métallicité du nanotube, ce que nous nous attacherons à démontrer dans les chapitres expérimentaux.

Pour conclure, nous bénéficions de dispositifs pour caractériser les effets du confinement magnétique sur la structure de bande des nanotubes : les transistors (quasi-)balistiques à MWNT individuels (chapitre 5) permettant de contrôler le dopage électrostatique. Et nous bénéficions d'un outil pour caractériser le transport dans les MWNT en fonction de l'énergie : les champs magnétiques pulsés (chapitre 6).

Cadre Expérimental

Sommaire

3.1	Préparation d'échantillons	72
3.1.1	Nanotubes de carbone étudiés : MWNT de l'EPFL	72
3.1.2	Salle blanche : Du wafer silicium au transistor à base de nanotubes	72
3.1.2.1	Dépôt des nanotubes	72
3.1.2.2	Techniques de lithographie	74
3.1.3	Caractérisation des échantillons	77
3.1.3.1	Observation AFM : repérages	77
3.1.3.2	Tests sous pointes	78
3.1.3.3	Connexion sur la canne de mesure en environnement de champ magnétique pulsé	78
3.2	Techniques de mesure : Mesures de transport électronique sous champs intenses	79
3.2.1	Production de champs magnétiques pulsés	79
3.2.2	Mesures de transport électronique	80
3.2.3	micro-Raman	83

Ce chapitre a pour objet la présentation des procédés de préparation de transistors balistiques à base de MWNT individuels, de leur caractérisation ainsi que des techniques de mesures employées.

Nous avons choisi des MWNT afin de pouvoir observer sous $60T$ les effets décrits dans les chapitres précédents. En choisissant une distance courte entre les contacts, nous pouvons raisonnablement attendre un régime de transport balistique, ainsi qu'un transport préférentiellement par les parois externes. De plus, afin de minimiser l'influence des contacts (barrières Schottky fines, et contacts ohmiques à faible polarisation), la configuration de choix consiste à déposer les électrodes sur le nanotube, ceci permettant de mieux entourer le tube par le métal. Ce métal est du palladium ne nécessitant aucun post-traitement pour obtenir des contacts ohmiques. Bien que les sous-bandes soient proches en énergie dans un MWNT, il nous a également paru intéressant de rechercher des effets dans des sous-bandes de haute énergie inaccessibles par des grilles classiques. Nous avons donc utilisé des grilles plus minces afin d'augmenter la capacité de couplage.

De plus, l'environnement de mesure sous champ pulsé nécessite de très fortes énergies (plusieurs kV et kA au voisinage de l'échantillon) et un délai d'attente entre chaque tir de champ pulsé dû au temps de refroidissement des bobines. Il est donc nécessaire de combiner aux mesures standards des précautions lors des mesures et connexions d'échantillons afin d'éviter au maximum les chocs électrostatiques. Ces précautions sont indispensables pour effectuer toutes les mesures souhaitées sur le même échantillon (durées totales de mesures de plusieurs semaines par échantillon en environnement de champ pulsé).

3.1 Préparation d'échantillons

3.1.1 Nanotubes de carbone étudiés : MWNT de l'EPFL

Les nanotubes utilisés dans cette thèse ont été purifiés et synthétisés par Arnaud Magrez dans le groupe de Lázló Forró à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). Ceux-ci sont des MWNT produits par synthèse à l'arc électrique ayant une dispersion de longueurs de $1\mu\text{m}$ à $3\mu\text{m}$ et de diamètres allant de 5nm à 50nm . Le produit de combustion contient également des nanoparticules graphitiques fortement attachées aux nanotubes. Ils sont alors mis en solution aqueuse avec surfactant (SDS, sodiumdodecylsulfate) et purifiés selon une méthode combinant centrifugation et filtration à travers une membrane polycarbonate [Bonard 1997]. Après plusieurs répétitions, la solution obtenue contient des nanotubes de très bonne qualité cristalline (contrairement à d'autres méthodes de purification). Les nanotubes sont alors reçus et conservés soit en poudres, soit en solutions.

Remarque : Nous avons également utilisés différents types de DWNT (vides et remplis) synthétisés au CIRIMAT (groupe d'Emmanuel Flahaut), mais les résultats obtenus sur ceux-ci n'apparaissent pas dans cette thèse.

3.1.2 Salle blanche : Du wafer silicium au transistor à base de nanotubes

Les techniques de préparation des échantillons utilisées dans cette thèse ont été développées et améliorées par Mathieu Sagnes [Sagnes 2003] et Benjamin Lassagne [Lassagne 2006b] (ex-doctorants du laboratoire) ainsi que Jean-Pierre Cleuziou [Cleuziou 2007] (ex-doctorant du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, CEMES) en collaboration avec les personnels de salle blanche et l'équipe Nano (Frank Carcenac, Christophe Vieu) du Laboratoire d'Analyse de d'Architecture des Systèmes (LAAS). Les nanotubes en solution sont déposés sur des substrats de Silicium fortement dopés sur lesquels est présente une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) obtenue par croissance thermique ainsi que des microélectrodes d'or prédéfinies par lithographie optique. Après repérage des nanotubes au microscope à force atomique, ceux-ci sont nanoconnectés à des électrodes de palladium par lithographie électronique.

3.1.2.1 Dépôt des nanotubes

Mise en solution :

Avant dépôt, les nanotubes doivent être mis en solution. Bien que permettant de séparer parfaitement les nanotubes, nous avons évité d'utiliser des solutions aqueuses contenant des surfactants (en particulier du SDS). Ceux-ci présentent l'avantage de s'arranger en micelle autour des nanotubes et ainsi de les isoler facilement et durablement [O'Connell 2002]. L'inconvénient majeur est que leur affinité avec les nanotubes est telle qu'ils sont difficiles à rincer après dépôt et viennent "polluer" le contact entre le tube et le métal de l'électrode, donc augmenter la résistance de contact. Nous avons donc privilégié les solvants organiques qui permettent tout de même d'isoler les tubes lorsqu'on les disperse aux ultra-sons. Le plus efficace est le DCE (1,2-dichloroéthane) [Cleuziou 2007]. Bien que les solutions obtenues soient moins stables, elles permettent tout de même d'avoir des MWNT isolés le temps du dépôt (il reste souvent de petits fagots avec les DWNT). Notons que la densité de la solution peut être

facilement estimée à partir de la clarté de la solution allant du noir profond au gris très clair. Nous privilégions les solutions faiblement denses donc plus faciles à disperser et permettant une dispersion de nanotubes individuels (bien isolés) sur la surface de dépôt.

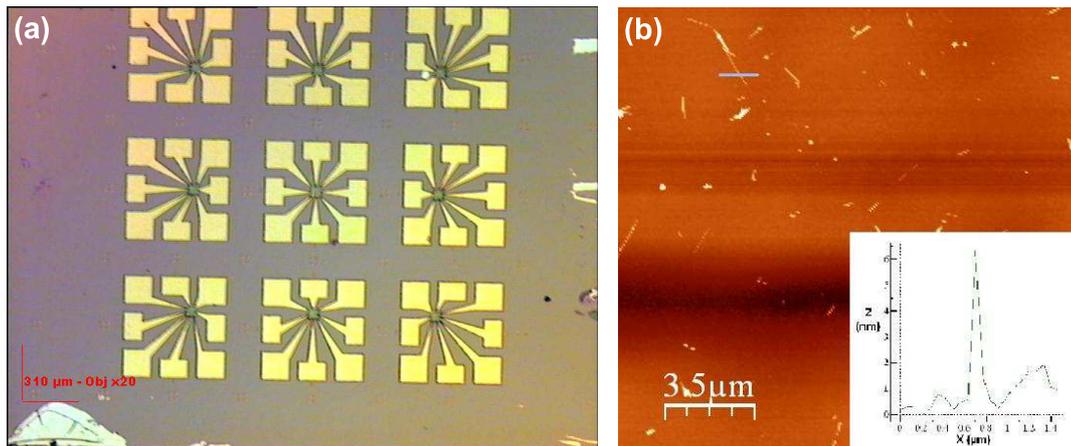


FIGURE 3.1 – (a) Vue à la binoculaire (grossissement $\times 20$) d'un substrat après les étapes de lithographie optique : on distingue les électrodes d'or et les zones centrales amincies. (b) Dépôt de MWNT à la microgoutte. *Insert* : Profil AFM d'un MWNT isolé (trait bleu).

Dépôt :

Le dépôt des nanotubes ne nécessitant pas d'alignement précis avant contactage par les nanoélectrodes, nous avons privilégié une méthode de dépôt simple. Nous utilisons donc le dépôt d'une microgoutte de solution. Cette technique ne permet pas un contrôle très précis de la densité de nanotubes déposés. Le contrôle de la densité de la solution reste suffisant pour avoir des nanotubes isolés les uns des autres. Par ailleurs, les MWNT sont plus 'rigides' que les SWNT ou les DWNT, les techniques permettant l'alignement des nanotubes ne se justifient donc pas non plus du point de vue de l'orientation du tube complet.

Quelques μm^3 de solution préalablement passée aux ultrasons sont prélevées à l'aide d'une micro-pipette, puis déposés sur le substrat sur lequel les zones ont été prédéterminées. Après évaporation, le substrat est rincé à l'acétone et l'éthanol. Un exemple de dépôt présentant des MWNT isolés observé à l'AFM est représenté figure 3.1.b. Les nanotubes déposés sont liés au substrat par des interactions de Van der Waals suffisamment fortes pour permettre les étapes de contactage suivantes.

3.1.2.2 Techniques de lithographie

La préparation des échantillons fait intervenir majoritairement des techniques de salle blanche issues de la micro- et la nano-électronique. Cette partie a pour objectif de décrire pas à pas les étapes de préparation des échantillons parmi lesquelles vont s'insérer les étapes de dépôt (paragraphe 3.1.2.1) et repérage AFM (paragraphe 3.1.3.1).

Préparation du substrat, définition de la grille :

Les substrats utilisés sont des wafers de silicium fortement dopés (dégénérés) en électrons ($Si\ n^{++}$, $n \sim 10^{21} cm^{-3}$) de 4 pouces de diamètre. Ils présentent une résistivité de l'ordre de $m\Omega.cm$ et restent conducteurs à très basse température, condition nécessaire à leur utilisation comme contact de grille. Ceux-ci sont recouverts d'oxyde SiO_2 d'épaisseur soit $\sim 300nm$, soit $\sim 40nm$ (cf. figure 3.1) sur lequel vont être déposés les nanotubes et les électrodes. La face arrière est métallisée (bi-couche $Cr50nm/Au200nm$) afin d'assurer un bon contact pour la grille arrière.

Le procédé le plus simple permet d'obtenir les grilles plus épaisses. L'oxyde est obtenu par croissance thermique sur les deux faces du wafer. L'une des faces est nettoyée avec une solution tamponnée d'acide fluorhydrique (BHF). Cette face est alors métallisée avec la couche d'accroche de chrome puis de l'or, meilleur conducteur électrique mais ne tenant pas en couche mince directement sur le Si ou le SiO_2 .

Afin d'utiliser des grilles plus fines (de meilleur couplage capacitif, cf. § 2.2.1), il est nécessaire d'introduire des étapes supplémentaires. En effet, les défauts de l'oxyde thermique font que le risque d'avoir des courants de fuite est fortement augmenté. Le procédé développé permet d'avoir des couches amincies seulement dans la zone où vont être connectés les nanotubes et ainsi de minimiser la surface de contact entre les électrodes métalliques et la zone mince. Après croissance d'une première couche de SiO_2 de $600nm$ d'épaisseur, l'oxyde est retiré sur toute l'épaisseur par gravure humide BHF sur des zones de $50\mu m$ de côté prédéfinies par lithographie optique. On fait alors croître une nouvelle couche d'oxyde de $40nm$ d'épaisseur. La couche métallique arrière est alors déposée de la même manière que précédemment.

Lithographie optique, définition des microélectrodes :

La lithographie optique (UV) va permettre de définir huit électrodes d'or présentant en périphérie des plots pour la connection vers la canne de mesure par microsoudure et convergent vers une zone de $30 \times 30\mu m^2$ où pourront être connectés les nanotubes après dépôt (cf. figure 3.1.a). On utilise pour cela la technique dite de "lift-off". Celle-ci est réalisée sur l'intégralité du wafer. Après enduction (et recuit) d'une résine polymère sur une plaque tournante (spin-coating), celle-ci est insolée à travers un masque sur lesquels ont été définis les motifs. La résine utilisée (AZ5214) est une résine dite "inversée", elle subit une deuxième insolation globale. Les processus d'irradiation induisent une plus faible densité de liaisons de la résine sur les zones non insolées la première fois. La résine est alors révélée (mise en solution dans l'"AZ developer" pour une durée de 40s). Seule les parties non insolées vont être retirées, le temps de réaction étant dépendant de la longueur des chaînes polymères. On effectue alors un dépôt d'au ($40nm$) précédé d'une couche d'accroche de Cr ($10nm$) par évaporation sous vide qui recouvre à la fois les parties révélées et la résine. Le reste de la résine est alors dissoute

dans du trichloréthylène puis de l'acétone permettant de ne conserver que le métal en contact direct avec le SiO_2 (voir figure 3.3).

Une seconde étape de lithographie va être nécessaire afin de surépaissir par $300nm$ d' Au les plots pour la microsoudure. Celle-ci risque en effet de percer la grille si l'épaisseur d'or n'est pas suffisante (elle peut également décoller des couches trop minces). Dans le cas de l'oxyde épais, cette étape ne concerne que les plots de reprise de contacts. Dans le cas de l'oxyde aminci, la quasi-totalité des électrodes est surépaissie afin d'assurer la continuité des électrodes à la marche entre la couche d'oxyde épais et la couche d'oxyde mince (cf. figure 3.1.a et 3.3.a).

Une fois ces électrodes définies, plus de mille zones sont disponibles par wafer. Les substrats sont découpés par groupes de 9 zones ($4 \times 3mm^2$). Puis, ils sont nettoyés par plasma ozone avant dépôt. Sur la figure 3.1.a, est représenté un substrat (oxyde mince) utilisé pour le dépôt et la lithographie électronique après découpe.

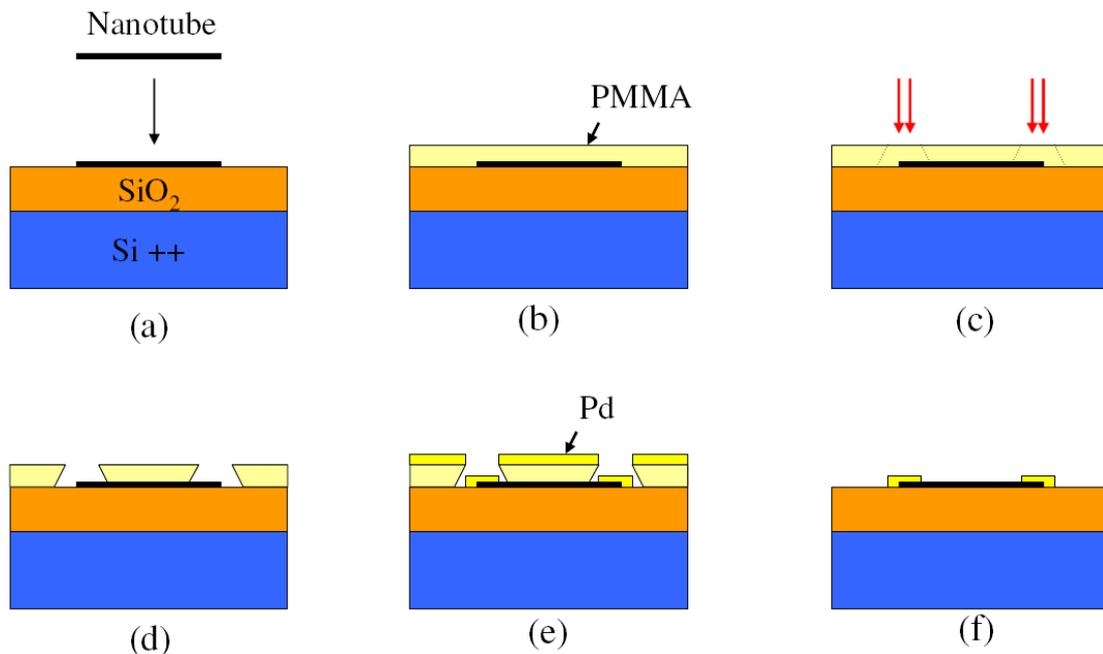


FIGURE 3.2 – Principe du lift-off illustré pour le dépôt des nanoélectrodes de palladium. (a) Dépôt des nanotubes (b) Enduction de la résine positive (c) Insolation (d) Révélation (e) Dépôt d'une couche de métal par évaporation (f) Retrait de la résine (tiré de [Cleuziou 2007]).

Lithographie électronique, contactage par des nanoélectrodes :

Une fois les nanotubes déposés, ils sont repérés à l'AFM et sélectionnés selon la mesure souhaitée. Leur position est déterminée par rapport aux électrodes afin de dessiner les motifs par lesquels ils seront contactés par des électrodes de palladium. Rappelons que ce métal combine un travail de sortie proche de celui des nanotubes à une bonne affinité de contact

avec le carbone sp^2 permettant d'avoir les contacts les moins résistifs possibles [Mann 2003, Javey 2003, Babić 2004, Chen 2005] et chapitre 2.2.3. Les motifs sont dessinés à l'aide du logiciel Clewin. Des motifs carrés en bord de zone permettent l'alignement manuel afin de pouvoir reprendre les contacts entre l'or et les électrodes de Pd et de se positionner avec une précision de $50nm$ sur les nanotubes (cf. figure 3.3.a). La résine électrosensible utilisée est la PMMA (poly-méthylmethacrylate, positive). L'insolation se fait à l'aide d'un masqueur RAITH 150, fonctionnant avec une tension d'accélération de $20kV$. Le champ de travail est $160 \times 160 \mu m^2$. De manière similaire à précédemment, le Pd est déposé par lift-off. Le faisceau électronique va systématiquement balayer l'intégralité de la surface, il est couplé à un 'blanker' qui va le masquer pour les zones à ne pas insoler selon le motif dessiné (ceci étant assisté par le logiciel du masqueur). La résine étant positive, des ruptures des liaisons chimiques vont avoir lieu pour les zones insolées. La révélation est identique à précédemment, le solvant est un mélange de 1 volume de méthyl-isobutyl-kéto pour 3 volumes d'isopropanol (MIBK :IPA, 1 :3). Les nanoélectrodes font une épaisseur de 40 à $80nm$.

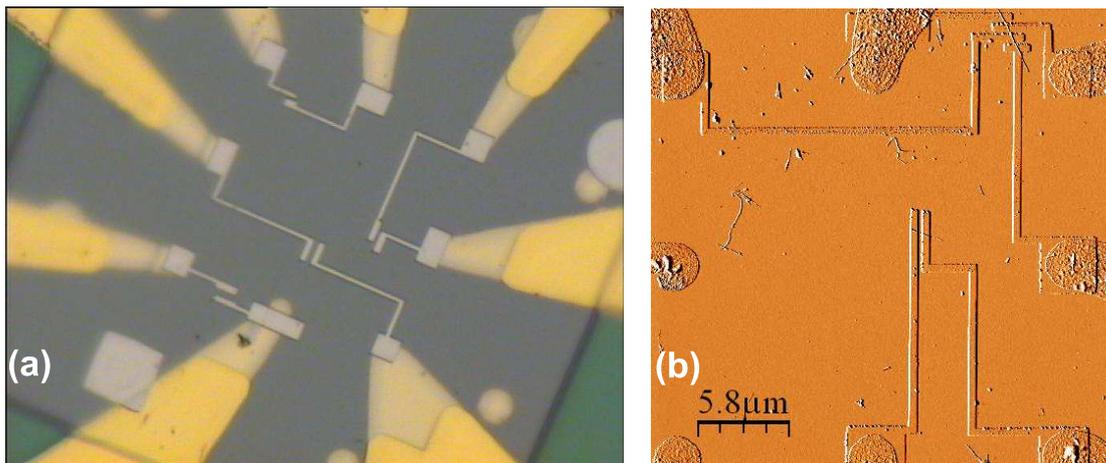


FIGURE 3.3 – Vue d'une zone lithographiée (a) au microscope optique (4 nanotubes connectés), (b) au microscope à force atomique (2 nanotubes contactés dont un en 4 pointes).

La résine est généralement "sur-révlée", c'est-à-dire que nous aurons tendance à utiliser des temps de révélation long. Ceci à l'avantage de s'assurer que l'intégralité de l'épaisseur de résine sera enlevée au centre des électrodes lors du rinçage avant le dépôt. Sinon, celle-ci risque au mieux de diminuer la qualité des contacts et, au pire, d'entraîner entièrement les électrodes lors du lift-off. La largeur des électrodes va par contre être généralement plus importante que la largeur nominale du motif dessiné. Tout ceci est pris en compte lors de la préparation des échantillons afin d'avoir des nanoélectrodes de 200 à $400nm$ de large et des distances entre contacts de quelques centaines de nanomètres. L'échantillon est alors contrôlé au microscope optique et à l'AFM (voir figures 3.3.b et 3.4.b).

3.1.3 Caractérisation des échantillons

3.1.3.1 Observation AFM : repérages

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le microscope à force atomique (AFM) se révèle être un outil parfaitement adapté à notre procédé de fabrication et à la caractérisation préliminaire de nos échantillons. Il présente l'avantage sur les microscopes électroniques d'être non invasif et donc, de ne pas diminuer la qualité structurale de nos nanotubes par le faisceau d'électrons. Nous utilisons un Nano-I de Pacific Instruments en mode oscillant (figure 3.4.a) (dit "close-contact" ou "tapping" selon le fabricant). Celui-ci consiste à balayer sur la surface la pointe d'observation en Si (l'apex) portée par un levier (cantilever) en oscillation sur une fréquence proche de sa fréquence de résonance. L'influence de la surface va modifier la fréquence et la phase du signal dont les variations vont être détectées par réflexion d'un faisceau laser sur le levier via une photodiode. La fréquence d'oscillation est contrôlée par une boucle de rétro-action (PID) électronique. Les mouvements et le positionnement du levier sont guidés par un tube piézoélectrique. Il est ainsi possible d'observer des surfaces allant jusqu'à $100 \times 100 \mu m^2$ (limité par la linéarité du piézoélectrique) avec une résolution en hauteur de 0.5 à 2nm selon la dimension de l'image (plus précisément, la vitesse de balayage de la surface par la pointe).

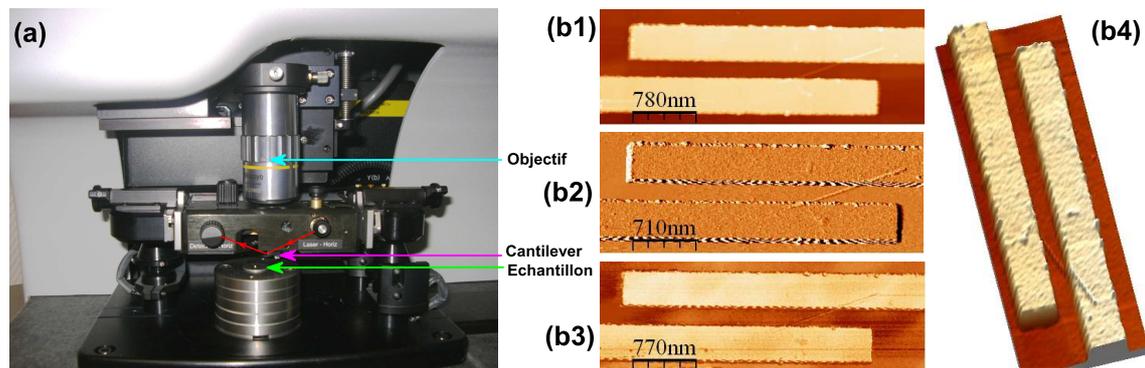


FIGURE 3.4 – (a) Microscope à force atomique Pacific Nanotechnology (b) Vue d'un MWNT connecté de diamètre $d = 12.5 \pm 0.5 nm$ et distance entre les contacts $L = 540 \pm 30 nm$ et illustration des différents types d'images : (1) Vue en contraste de hauteur (proportionnel au signal brut) (2) Vue de la dérivée du signal (proportionnel à la pente d'où l'impression de relief) (3) Vue en contraste de phase (4) Vue tridimensionnelle obtenue par traitement de l'image (combinaison de (1) et (2)).

Une première observation de repérage permet de vérifier la qualité du dépôt et de repérer les nanotubes isolés (avec certitude dans le cas des MWNT). Les nanotubes sélectionnés pour être contactés peuvent alors être positionnés par rapport aux électrodes d'or (fig. 3.1.b). La seconde observation après contactage des nanotubes permet de vérifier la continuité des contacts électriques, la distance précise obtenue entre les différents contacts ainsi que l'alignement du nanotube (fig. 3.3.b). Sur la figure 3.4.b sont représentées les différentes images obtenues : le signal traité donnant le relief, sa dérivée et la phase relative.

3.1.3.2 Tests sous pointes

Malgré toutes les précautions prises, tous les échantillons ne vont pas fonctionner. En particulier les oxydes $40nm$ sont particulièrement fragiles et vont parfois être localement conducteurs en raison de défauts ‘dopants’ ; certains tubes peuvent également avoir subi une rupture électrostatique ou présenter de mauvais contacts avec les électrodes. Avant de connecter les échantillons sur la canne de mesure, nous passons par une étape de test sous pointe de la conductance des échantillons. Celle-ci permet également d’avoir une première caractéristique de la conductance en fonction de la tension de grille à l’air et à température ambiante. Pour cela, des pointes reliées à des connecteurs coaxiaux standards sont mises en contact avec les plots de micro-soudure en même temps que la grille est connectée à un fil via un support spécifique. Les détails de la mesure de conductance sont donnés au § 3.2.2. Les échantillons les moins résistifs sont sélectionnés et, a priori, la métallicité de la paroi externe sera connue (un tube semiconducteur étant sensé avoir une conductance variant plus fortement en fonction de la tension de grille) même si nous verrons au chapitre 6 que la caractérisation à champ nul peut ne pas être suffisante.

3.1.3.3 Connexion sur la canne de mesure en environnement de champ magnétique pulsé

Connexion des échantillons :

Les échantillons sont montés en deux temps sur la canne de mesure. L’échantillon est d’abord positionné sur un porte-substrat en alumine avec des motifs en couche d’or sérigraphiés comprenant huit plots dont un permet de connecter directement l’échantillon par la grille arrière à la laque argent (fabriqués sur commande par Systrel). Les fils permettant le contact des plots du porte-substrat vers la canne sont soudés avant de coller l’échantillon. Ces porte-échantillons (fig. 3.5.a) plats permettent d’effectuer à la fois des tests sous pointe et une caractérisation AFM. Une fois le nanotube sélectionné, les plots de l’échantillon sont connectés par microsoudure à ultra-sons (“wedge-bonding”) avec des fils d’or au porte-substrat. L’ensemble est alors monté sur la canne de mesure permettant de placer l’échantillon au centre du champ (au maximum de son intensité), et les fils soudés au porte-substrat sont reliés à des relais sur la canne à la laque argent, fig. 3.5.b.

Protection électrostatique des nanotubes :

Les nanotubes sont connus comme pouvant supporter des densités de courant colossales, $10^9 A.cm^{-2}$ pour un SWNT [Yao 2000], soit un courant de $\sim 25\mu A$ par paroi constaté dans les MWNT [Collins 2001a, Bourlon 2005]. Cependant, la moindre décharge électrostatique provoque des différences de potentiel très importantes aux bornes des tubes et des courants transitoires dépassant les limites tolérées par les échantillons. Celles-ci peuvent alors induire des ruptures des nanotubes. Nous avons vérifié à l’oscilloscope haute fréquence les tensions transitoires pouvant être subies par l’échantillon. Lors de la connexion deux effets principaux apparaissent :

- des pulses de tensions passent par la masse commune, en particulier lors de l’allumage de certains appareils (en particulier la machine à wedge-bonding ou les tubes fluorescents) ;

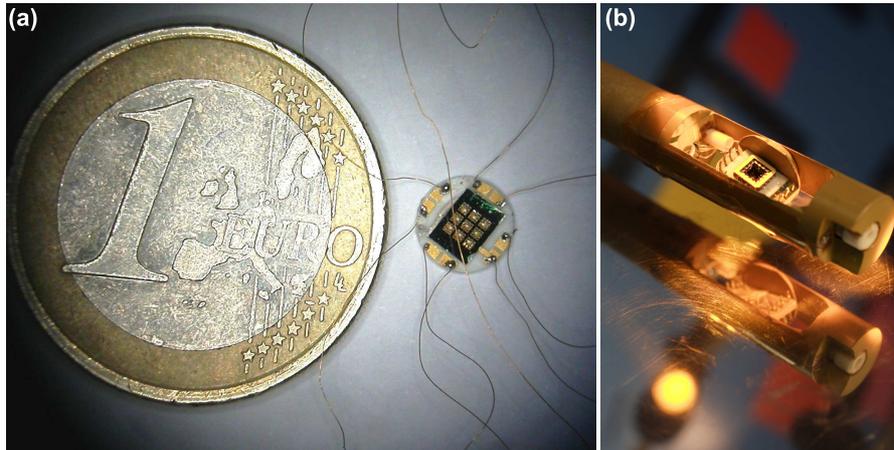


FIGURE 3.5 – Échantillon connecté (a) sur son porte substrat permettant le contact de grille arrière (b) sur la canne de mesure

ainsi que lors d'un contact de soudure (ou laque argent) si une différence de potentiel existe entre les deux parties à connecter (fil et plot par exemple).

- des effets de rayonnement beaucoup plus faibles que ceux précédemment cités.

Afin de limiter au maximum les risques, l'échantillon et l'expérimentateur sont mis en permanence à un potentiel commun via une masse de référence. L'échantillon et les instruments 'non-agressifs' sont reliés à un potentiel commun via un transformateur d'isolement et une masse spécifique (découplée de celles du laboratoire). Les échantillons 'en attente' sont rangés dans des boîtes antistatique ou protégés par une enceinte et reliés à la terre s'ils sont déjà connectés à la canne.

Durant les mesures sous champ magnétique pulsé, il est obligatoire d'utiliser une masse de mesure commune à l'ensemble des boîtes (salles de mesures), découplée des hautes tensions utilisées pour la génération du champ. Cet environnement reste cependant très agressif, en particulier lors du pilotage de l'automate contrôlant le générateur. Nous utilisons alors des interrupteurs et filtres π haute-fréquence permettant de relier les nanotubes à la masse en l'absence de mesure et de filtrer une partie importante des tensions induites par l'électronique de puissance (voir §3.2.2). L'ensemble de ces précautions permet d'effectuer des mesures approfondies et a pu être étendu à d'autres nano-objets également fragiles, tels que le graphène et les nano-rubans.

3.2 Techniques de mesure : Mesures de transport électronique sous champs intenses

3.2.1 Production de champs magnétiques pulsés

Afin de générer des champs magnétiques pouvant atteindre $60T$ de manière non destructive pour la bobine et l'expérience, il est nécessaire de faire appel à la technique dite "pulsée". Avant de présenter la technique utilisée dans le laboratoire rappelons que le champ magnétique terrestre est de $\sim 5.10^{-5}T$ environ et que certaines étoiles (à neutrons) peuvent présenter

des champs allant jusqu'à $10^9 T$. Sur Terre, les outils disponibles pour produire du champ magnétique vont de l'aimant permanent de l'ordre du T , aux champs destructifs utilisant la technique de compression de flux permettant d'atteindre quelques $1000T$. Les plus forts champs statiques sont produits à l'aide de bobines supraconductrices ($25T$), résistives ($35T$) ou hybrides (combinant les deux techniques), le record actuel étant de $45T$. Pour atteindre des champs plus intenses, il est nécessaire d'utiliser la décharge de condensateurs dans des bobines résistives renforcées mécaniquement. Cette technique permet d'atteindre jusqu'à $89T$ pour des pulses très courts (quelques ms).

Le site toulousain du LNCMI dispose d'un banc de condensateurs de $10 \times 1.4MJ$ (voir figure 3.6.a) pouvant être chargés jusqu'à $24kV$ directement à partir du secteur EDF. L'objectif est de maximiser la durée du champ et l'espace disponible pour les dispositifs de mesure. Les bobines utilisées pour ces mesures sont en Cuivre/Zylon à densité de renforts optimisés (voir figure 3.6.d) refroidies dans un bain d'azote liquide. Elles présentent l'avantage de combiner une bonne conductivité électrique, une résistance mécanique importante et une forte chaleur spécifique. Le trou disponible pour insérer le cryostat Hélium et la canne de mesure est de $27mm$ (à $77K$) et le champ maximum peut atteindre $62T$ (5 bancs de condensateurs à la tension maximale) au centre de la bobine pour une durée totale du pulse de $450ms$ (voir figure 3.6.c). L'échauffement est ainsi minimisé mais il reste suffisamment important pour nécessiter une attente d'environ $45min$ (refroidissement optimisé) à $1h15min$ avant de faire un nouveau tir. Par ailleurs, afin d'augmenter leur durée de vie, les bobines sont généralement utilisées en routine à des champs de $56 - 58T$. Le principe complet du montage (avec Thyristors pour le déclenchement du champ, et résistances crowbar pour empêcher l'inversion du champ) est représenté sur le schéma 3.6.b.

3.2.2 Mesures de transport électronique

Cannes de mesure et (re-)protection électrostatique :

Comme évoqué dans les chapitres et paragraphes précédents, nous disposons pour nos mesures de deux cannes quasi-identiques permettant de placer l'échantillon au centre du champ magnétique, soit directement dans le cryostat à Hélium, soit entourée d'une enceinte permettant de faire le vide et de contrôler le gaz environnant l'échantillon. Les plots de mesures sont connectés à des fils remontant par paires torsadées le long de la canne vers un connecteur Jaeger. Celui-ci est relié à un boîtier de mesure présentant des sorties BNC via des filtres π passe-bas permettant de couper les hautes fréquences, limitant ainsi les tensions parasites en cours de mesure. De plus, des interrupteurs et des montages potentiométriques intermédiaires permettant de relier toutes les bornes de l'échantillon à la masse de mesure et d'appliquer de manière progressive les tensions de mesures (cf. figure 3.7).

Caractérisation à champ nul :

Trois types de mesures à champ nul sont faites. Des caractéristiques :

- Courant-tension $I(V_b)$ permettant généralement de vérifier la linéarité dans les domaines de polarisation où est utilisée la détection synchrone (à l'aide d'amplificateurs de tension (resp. courant) Stanford Research SR560 (resp. SR570));

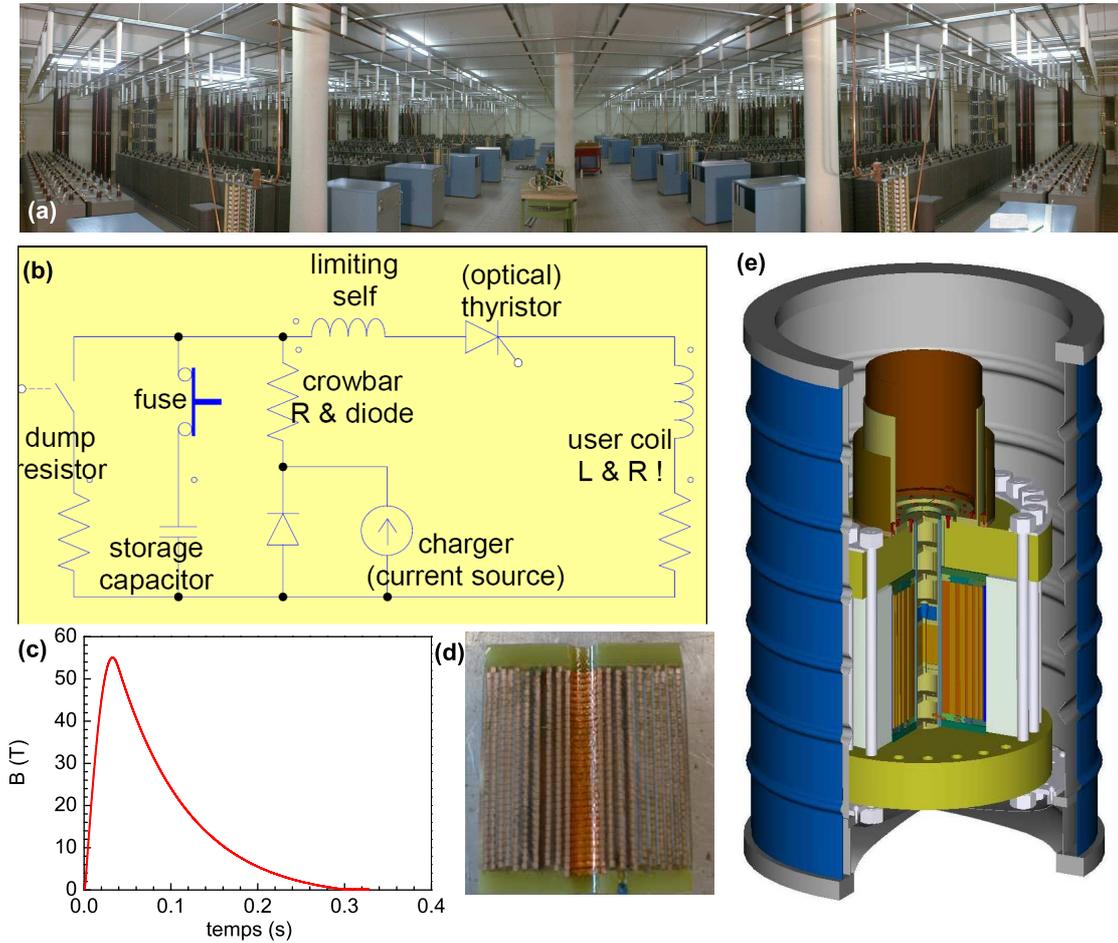


FIGURE 3.6 – Laboratoire des champs magnétiques intenses de Toulouse (environnement pulsé) (a) Banc de condensateurs 14MJ (b) Schéma de principe de la production de champs magnétiques pulsés (c) Exemple de pulse dans une bobine 60T de 27mm de diamètre intérieur (d) Vue en coupe d’une bobine à renfort optimisé (e) Schéma de montage d’une bobine avec cryostat à Hélium, plongés dans l’azote liquide.

- Des mesures de conductance différentielle en fonction de la température $G(T) = \frac{dI}{dV_b}(T)$, en général à polarisation continue nulle ;
- Des mesures de conductance en fonction de la tension de grille $G(V_G)$.

Les mesures différentielles sont effectuées à l’aide d’un générateur de fonctions Stanford Reasearch DS360 utilisé pour appliquer une tension continue V_b superposée à une tension alternative $V_{b,AC}$ allant du V à la dizaine de mV à des fréquences de l’ordre de $f \sim 20 - 30Hz$ entre une borne de l’échantillon et la masse. Le courant est démodulé à l’aide d’une détection synchrone SR830 ou EG&G 7265. Notons que les résistances d’échantillons étant de l’ordre de quelques $k\Omega$ à quelques dizaines de $k\Omega$, le terme correctif pour la tension réellement au borne de l’échantillon est généralement négligeable (ou corrigée dans les figures présentées si nécessaire). Dans la mesure du possible, les tensions appliquées sont telles que $e \cdot V_{b,Max} < k_B \cdot T$,

ceci nous permet de rester en quasi-équilibre et de comparer les mesures aux calculs théoriques (pour lesquels on suppose généralement que $V_b \rightarrow 0$). La tension de grille est appliquée via un générateur programmable Yokogawa 7651 permettant d'appliquer des tensions de grille $V_g \in [-32, 32]V$. La mesure de température est obtenue sur un Lakeshore 330 ou 332 à partir de la tension de seuil d'une diode au Si étalonnée entre 1.8K (Hélium pompé) et 300K. Le Lakeshore permet également de commander une résistance de chauffage placée sur la canne et réguler la température. Nous pouvons ainsi effectuer les mesures présentées ci-dessus de conductance différentielle soit en fonction de la température à tension de grille fixée, soit en fonction de la tension de grille pour une température donnée.

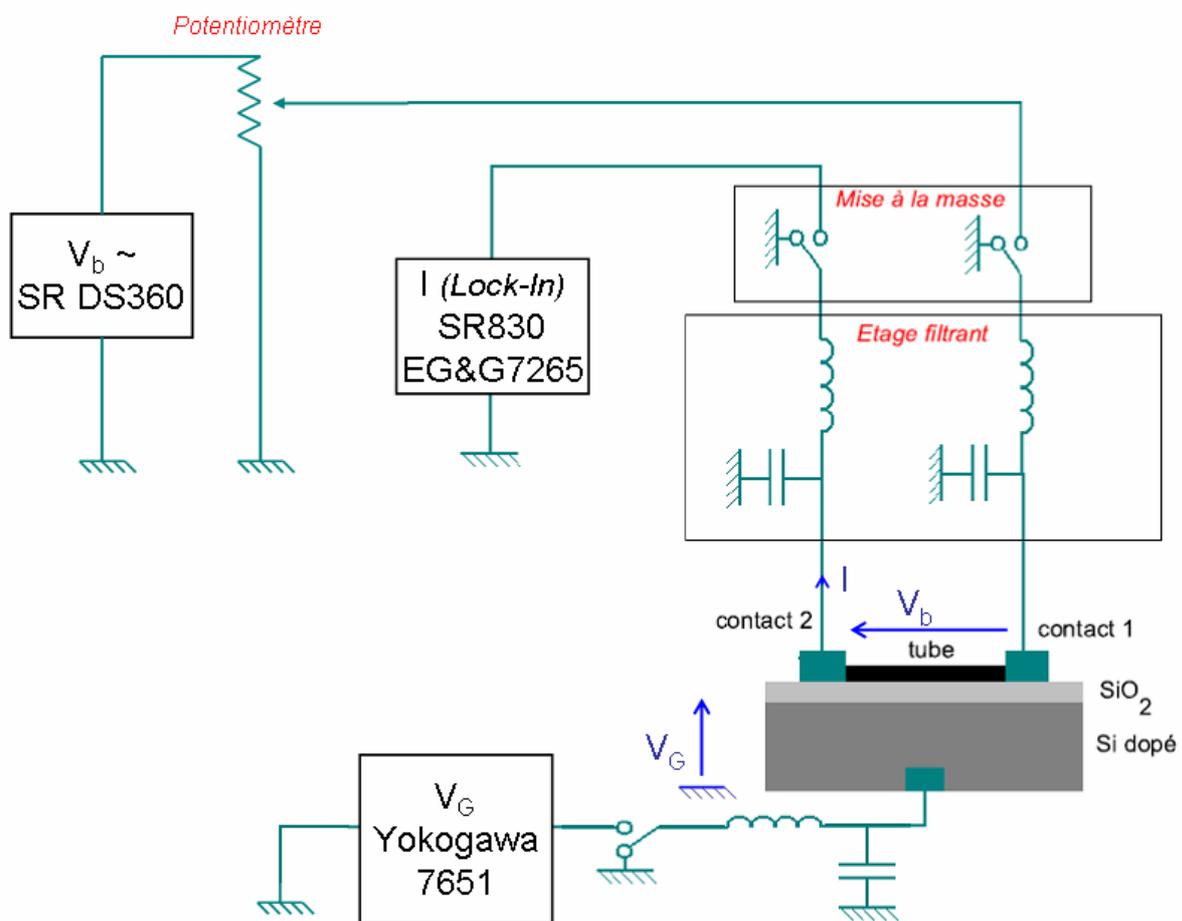


FIGURE 3.7 – Montage de mesure de conductance différentielle incluant les protections contre les chocs électrostatiques (potentiomètre, mise à la masse et filtres capacitifs)

Spécificités sous champ magnétique :

La canne de mesure présente un porte-échantillon tournant permettant d'orienter le nanotube soit parallèlement, soit perpendiculairement au champ magnétique. L'intégration du courant induit dans une bobine pick-up montée sur la canne sert à la mesure du champ

magnétique.

La dynamique des pulses de champ est telle que ses fréquences harmoniques sont (presque) toutes à des valeurs inférieures au kHz . Afin de s'affranchir des effets d'induits associés à cette dynamique, nous utilisons le même montage en détection synchrone à des fréquences supérieures. Pour nos échantillons de résistance de l'ordre de quelques $k\Omega$, en tenant compte de la présence des filtres π , nous pouvons nous affranchir des effets capacitifs et inductifs en travaillant à des fréquences comprises entre 1.5 et $5kHz$. Les mesures en tension continue se sont révélées impossibles pour ces échantillons, en raison de la trop forte intensité de l'induit en comparaison des petits signaux à mesurer. Ainsi, les mesures dans cette thèse sont toutes différentielles $G(B) = \frac{dI}{dV_b}(B)$ à tension de grille V_G fixée.

3.2.3 micro-Raman

Les mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées au *Centro de Estudio de los Semiconductores* (groupe de Jésus Gonzalez) à l'*Universidad de los Andes* (CES, ULA, Mérida, Vénézuéla).

Les spectres Raman sont enregistrés en mode confocal à réflexion à température ambiante. La lumière diffusée est dispersée par un spectromètre Dylor XY 800 à triple monochromateur en mode soustractif. La résolution spectrale est de $1cm^{-1}$ et collectée par un capteur CCD refroidi à l'azote liquide. L'excitation est obtenue par la raie verte d'un laser Ar^+ à $514.5nm$ focalisée sur l'échantillon à l'aide d'un objectif $\times 100$ donnant un diamètre du spot de $\sim 1\mu m$. La puissance laser est réduite à $1mW$ et le substrat et les électrodes permettent d'évacuer la chaleur et de thermaliser l'échantillon.

Pour conclure, nous venons de présenter l'ensemble des procédés mis en oeuvre pour la préparation de transistors à base de nanotubes multiparois uniques et pour leur caractérisation par des mesures de transport électronique sous champ magnétique très intense et de spectroscopie Raman. La mise en place de dispositifs de protection de l'échantillon face aux décharges électrostatiques dans l'environnement champ magnétique pulsé a permis de réaliser des séries d'expériences de transport sur plusieurs semaines, ces mesures sont présentées aux chapitres suivants.

Evolution de la bande G du spectre Raman de nanotubes multiparois sous l'effet d'un dopage électrostatique

Sommaire

4.1 Évidences expérimentales	84
4.1.1 Conductance en fonction de la tension de grille	85
4.1.2 Spectre Raman à tension de grille nulle	86
4.1.3 Bande G pour différents niveaux de dopage	87
4.2 Discussion sur l'origine des pics constituant la bande G	87
4.3 Écrantage et couplage interparoies	90
4.4 Discussion et Conclusion	93

Ce chapitre concerne la caractérisation d'un MWNT isolé par spectroscopie Raman en fonction de la tension de grille. Les mesures sont effectuées en conditions ambiantes. La caractéristique principale observée est une bande G composée de 4 pics fins. Celle-ci est décalée vers les hautes énergies lors de la modulation du niveau de Fermi par rapport au point de neutralité de charge. Chaque mode présente différents décalages, symétriques pour les dopages en électrons et trous. Une première analyse rapide du spectre complet ainsi que de la conductance en fonction de la tension de grille est tout d'abord présentée. Puis, l'origine de ces pics est discutée en regard des nombreuses expériences sur le graphène [Pisana 2007, Yan 2008, Malard 2008, Das 2008, Yan 2007, Piscanec 2004] et les nanotubes monoparoi métalliques et semiconducteurs [Wu 2007, Tsang 2007, Das 2007, Farhat 2007, Nguyen 2007, Farhat 2009, Gupta 2006b, Lazzeri 2006, Cronin 2004, Park 2008, Yuan 2009, Ando 2008, Margine 2007, Caudal 2007]. Nous ferons également référence aux quelques travaux sur l'interaction interfeuilletts obtenue sur des nanotubes double-parois [Park 2008, Yuan 2009, Villalpando-Paez 2008]. En considérant que chacun des pics de la bande G est issu d'une paroi différente, une analyse simple est proposée au dernier paragraphe. Celle-ci permet de mettre en avant l'évolution de l'écrantage du potentiel de grille d'une paroi à l'autre.

4.1 Évidences expérimentales

Le nanotube caractérisé dans ce chapitre a été déposé sur un substrat à oxyde aminci $t = 40nm$. L'observation à l'AFM avant connexion donne un diamètre de $d = 10 \pm 2nm$ et permet de s'assurer qu'il est effectivement isolé. Les électrodes de Pd sont séparées de $L = 600nm$, valeur vérifiée au microscope optique.

4.1.1 Conductance en fonction de la tension de grille

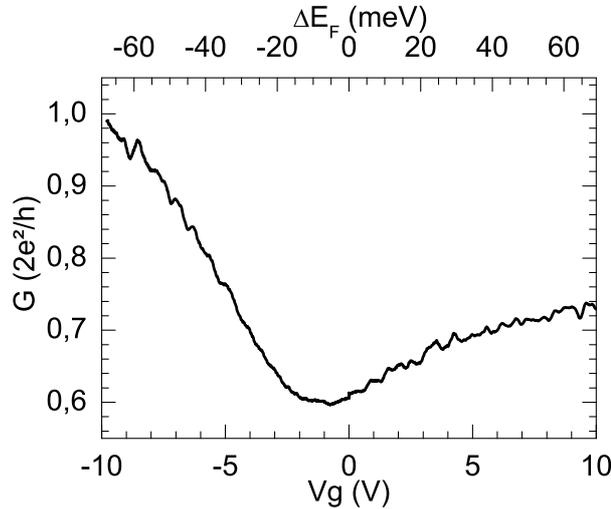


FIGURE 4.1 – Conductance en fonction de la tension de grille (en unité de quantum de conductance $G_0 = \frac{2e^2}{h}$) obtenue à température ambiante, à l'air. Le décalage du niveau de Fermi calculé analytiquement pour un nanotube métallique ($d = 10nm$ et $t = 70nm$) est représenté sur l'échelle du haut, en accord avec les mesures Raman.

La conductance différentielle mesurée à l'air et à température ambiante (testeur sous pointe) est présentée figure 4.1. La dépendance en fonction de la tension de grille, entre $-10V$ et $+10V$, présente une variation lente avec un maximum de $1 G_0$ à $-10V$ et passe par un minimum de $0.6G_0$ à $V_g = -1V$. La conductance réaugmente ensuite et semble tendre vers une saturation à $0.7G_0$ pour les tensions de grille positives.

Il est délicat de tirer des conclusions de cette unique courbe. Une telle conductance peut être associée à celle d'une paroi externe semiconductrice, avec le point de neutralité de charge à $-1V$. L'amplitude de variation relativement faible serait due à la conduction via une ou des parois internes à caractère métallique. De plus, la légère asymétrie de conductance peut provenir soit d'une différence de hauteur des barrières Schottky pour les trous et les électrons, comme généralement constaté pour les contacts au Pd (paragraphe 2.2.3), soit d'une asymétrie du libre parcours moyen. Le cas d'un nanotube métallique présentant un défaut résonant ne peut être complètement exclu, mais la première hypothèse semble plus en accord avec les mesures Raman, comme nous le verrons au paragraphe 4.3.

Le régime de transport est faiblement diffusif étant donné les valeurs de conductance et la distance entre les contacts (en accord avec les chapitres suivants). L'échelle du haut de la figure 4.1 en énergie est tracée d'après l'analyse décrite dans le paragraphe 4.3. L'énergie de bas de bande par rapport au CNP d'un nanotube de diamètre $d = 10nm$ correspond à $E_1 = 126meV$ dans le cas métallique (donc on resterait dans la première bande) et à $E_1 = 42meV$ dans le cas semiconducteur.

4.1.2 Spectre Raman à tension de grille nulle

Absence de mode RBM

Aucun mode radial (RBM) n'est observé dans le domaine des basses fréquences (non reproduit ici). Pour les parois de grand diamètre $d \simeq 10nm$, la fréquence ω_{RBM} serait de l'ordre de $25cm^{-1}$, hors de notre fenêtre expérimentale (trop proche de la gaussienne du laser). Pour les feuillets plus internes de diamètre aux environs de $1nm$ [Iakoubovskii 2008, Jantoljak 1998, Zhao 2002a], l'énergie d'excitation est apparemment non résonante. De plus les signaux RBM sont plus faibles pour les MWNT que pour les SWNT en raison du couplage mécanique interparois et de l'étalement des SvH.

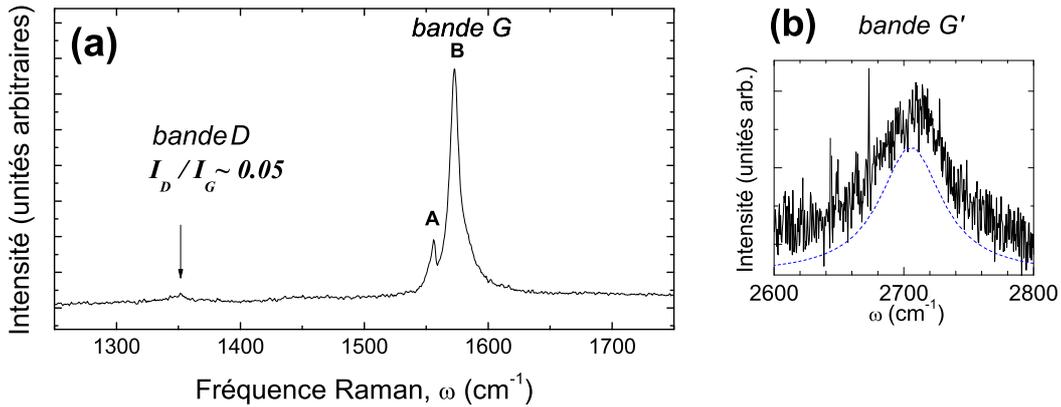


FIGURE 4.2 – (a) Spectre Raman entre 1250 et 1750 cm^{-1} à $V_g = 0V$, on distingue les bandes D et G. La bande D est très faible et la bande G présente deux composantes principales **A** et **B**. (b) Bande G' (second ordre) entre 2600 et 2800 cm^{-1} . Ajustement lorentzien en pointillés bleus.

Processus du second ordre

La très faible bande D ($I_D/I_G \simeq 0.05$, voir figure 4.2.a) ainsi que l'absence de bande D' à $1610cm^{-1}$ confirment la (très) bonne qualité cristalline de ces nanotubes. La bande G' (2D) à la fréquence de $2705cm^{-1}$ (figure 4.2.b) peut être correctement ajustée avec une seule Lorentzienne de largeur à mi-hauteur (FWHM) égale à $57cm^{-1}$. Cette caractéristique, similaire au graphite pyrolytique, suggère l'existence d'un couplage interfeuillets, ainsi qu'il a déjà été observé pour les MWNT en fagots ou en assemblée [Jorio 2008]. Ceci peut également être la conséquence de l'absence de résonance avec le laser incident.

4.1.3 Bande G pour différents niveaux de dopage

La principale composante du signal est le pic G multiple entre 1500 et 1600cm^{-1} présentant deux bandes fines clairement distinctes à $V_g = 0\text{V}$ (figure 4.2.a). Le pic de plus basse énergie noté **A** et centré à 1555cm^{-1} présente un profil Lorentzien fin. Le second pic noté **B** et centré en $\omega_G = 1574\text{cm}^{-1}$ est beaucoup plus intense et présente un épaulement du côté des hautes énergies. Afin de pouvoir déconvoluer les différents modes présents dans cette bande, l'évolution du spectre sous différentes tensions de grille $V_g = -16\text{V}, -7\text{V}, 0\text{V}$ est représentée figure 4.3. Ce spectre peut être correctement ajusté, quelle que soit la tension de grille, en considérant une Lorentzienne pour la bande **A**, notée **1** et trois Lorentziennes pour la bande **B** centrés sur $\omega_G = 1571\text{cm}^{-1}, 1577\text{cm}^{-1}$ and 1582cm^{-1} à $V_g = 0\text{V}$. Ces Lorentziennes sont respectivement notées **2**, **3** et **4** sur les figures 4.3 et 4.4. Ces derniers pics présentent différents décalages vers le bleu en fonction du dopage. Les FWHM correspondantes sont de 5cm^{-1} pour le pic **2** et environ 10cm^{-1} pour les pics **3** et **4**. Nous ne présenterons pas par la suite l'évolution en fonction de V_g de la largeur des pics en raison du large recouvrement. Celles-ci ne varient pas dans la marge d'erreur de $3 - 4\text{cm}^{-1}$ pour les pics **2**, **3** et **4**. La lorentzienne **1** correspondant à l'ajustement du pic **A** a pour maximum $1555 \pm 1\text{cm}^{-1}$, est de FWHM $6 \pm 1\text{cm}^{-1}$ et n'évolue pas en fonction de la tension de grille.

Comme il a été reporté pour les MWNT, l'interaction interparois induit un comportement plus proche du graphite que du graphène pour la bande G^+ [Li 1997, Jantoljak 1998]. Ainsi, aucun pic n'est observé au-delà de 1582cm^{-1} la fréquence caractéristique du graphite, en l'absence de polarisation externe. En d'autres termes, il existe effectivement une interaction entre les différents tubes puisqu'il n'y a aucun pic à 1591cm^{-1} tel qu'il est typiquement observé dans le cas du graphène et des SWNT isolés [Dresselhaus 2005].

4.2 Discussion sur l'origine des pics constituant la bande G

La bande G décrite précédemment ne peut être interprétée qu'à travers des processus du premier ordre invoquant les interactions avec les phonons optiques. De manière évidente, ceux-ci ne peuvent pas être directement attribués comme étant équivalents aux pics du graphite et du graphène, car ces derniers ne présentent qu'une Lorentzienne quel que soit le nombre de couches [Gupta 2006a, Lee 2008]. L'identification précise de l'origine de chacun des pics reste une tâche délicate étant donné que les études théoriques et expérimentales concernent en très grande majorité les SWNT. Comme nous l'avons déjà évoqué au premier chapitre (paragraphe 1.5), jusqu'à 6 pics peuvent apparaître à partir d'une unique paroi en raison de la levée de dégénérescence entre phonons TO et LO, chacun pouvant avoir une symétrie de fonctions d'onde de type A, E_1 ou E_2 . Nous ne reviendrons pas sur la théorie de groupe nécessaire à l'explicitation de ces symétries. Notons simplement qu'il est nécessaire de travailler en lumière polarisée pour distinguer ces différentes symétries, ce qui n'est pas notre cas ici.

Pour un SWNT isolé, la dépendance en fonction du diamètre de la fréquence des phonons optiques au CNP (en Γ) varie en

$$\omega_{G^-} = \omega_{G,graphene} - C/d^2 \quad (4.1)$$

$$\omega_{G^+} = \omega_{G,graphene} = 1592\text{cm}^{-1} \quad (4.2)$$

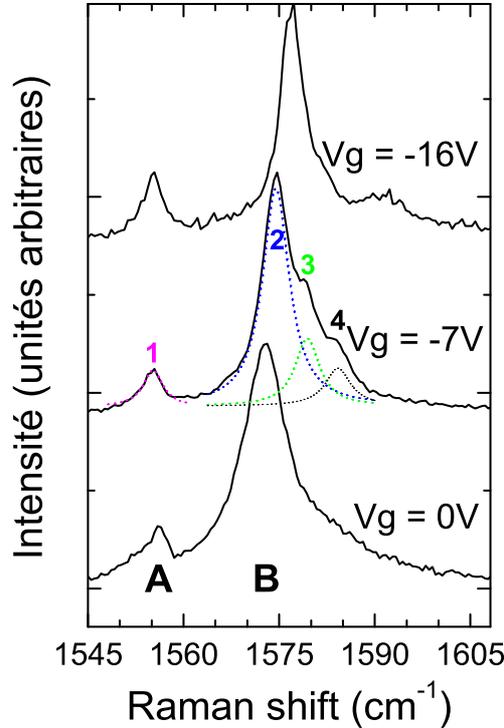


FIGURE 4.3 – Bande G sous trois tensions de grille négatives distinctes. Un exemple de déconvolution est représenté en pointillés à $V_G = -7V$. Le pic **A** est non affecté par le dopage et se compose d’une lorentzienne notée **1** (couleur :magenta respectée sur les graphes suivants). Le pic **B** se décale vers la droite et se compose de trois Lorentziennes notées **2** (bleue), **3**(verte) et **4**(noire).

[Lazzeri 2006, Ando 2008, Caudal 2007, Jorio 2002, Dresselhaus 2005]. C est une constante phénoménologique positive dépendant de la métallicité du nanotube. Plus précisément, la bande G est divisée en deux pics (paragraphe 1.5) avec un pic nommé G^+ à la fréquence caractéristique du graphène correspondant à la symétrie LO (TO) pour un nanotube semiconducteur (resp. métallique), et un pic G^- fin (resp. large et asymétrique) correspondant à la symétrie TO (resp. LO) avec $C = 45.7cm^{-1}.nm^2$ (resp. $C = 79.5cm^{-1}.nm^2$). Ces pics présentent chacun leur propre dépendance en fonction du niveau de Fermi des électrons [Tsang 2007, Caudal 2007].

A partir de l’équation 4.1, le pic **1** est attribué à l’une des parois les plus internes comme cela a déjà été rapporté pour les MWNT individuels et en petits fagots obtenus par décharge à l’arc [Zhao 2002a, Zhao 2002b]. Sa largeur à mi-hauteur de $6cm^{-1}$ correspond à celle d’un nanotube semiconducteur non dopé. Ce feuillet étant observé alors qu’aucun pic RBM n’est mesuré, il est probable qu’il soit en résonance avec la lumière diffusée. Le diamètre de cette paroi serait alors d’environ $1.1 - 1.3nm$. Cette valeur reste indicative étant donné que l’étude systématique de Jorio *et al* [Jorio 2002] concerne des SWNT isolés les uns des autres.

Les trois autres Lorentziennes peuvent être attribuées à cette même paroi, les pics **2** et **3** correspondant à deux autres symétries du mode LO et le pic **4** correspondant au mode TO avec $\omega_{G^+} = \omega_{G,graphite}$. Cette hypothèse est en accord avec les FWHM observées d'environ 10cm^{-1} , le pic G^- des SWNT métalliques étant généralement de plusieurs dizaines de cm^{-1} de large. Par ailleurs, ces modes peuvent également être attribués au feuillet externe à partir des mêmes arguments. Cependant, on s'attend à ce que l'intensité relative des pics LO soit inférieure à celle du pic TO, comme il a été observé sur des MWNT individuels (et en petits fagots) [Zhao 2002a] ou alignés [Rao 2000]. Or, dans nos mesures, les pics **2** et **3** sont beaucoup plus intenses que le pic **4**, quelle que soit la tension de grille (figure 4.3). De plus, l'effet du couplage électron-phonon de chaque mode prévoit un décalage en énergie plus important pour le(s) pic(s) de symétrie A [Piscanec 2004, Farhat 2007] alors qu'aucun des trois pics **1**, **2** ou **3** ne présente un décalage réellement plus important que les deux autres.

Si nous considérons de nouveau les équations 4.1 et 4.2, une alternative consiste à attribuer les pics **2** et **3** aux modes G^- de différentes parois de plus grands diamètres que celui du pic **1**, le pic **4** correspondant au mode G^+ . Nous ne pouvons pas directement calculer de diamètre ainsi que nous l'avons déjà précisé. Les conditions de résonance ne sont à priori pas respectées et le couplage mécanique interparois n'est pas pris en compte dans les équations précédentes comme illustré pour le pic **4**. De plus, si les feuillets associés sont semiconducteurs, le pic **4** devrait être plus intense que les pics **2** et **3**. A l'opposé, si ceux-ci sont métalliques, leur largeur devrait être, à priori, plus importante que celle du pic **4**, ce que nous n'observons pour aucun des trois pics.

Ces deux hypothèses, bien que présentant certaines incohérences, ne peuvent pas être complètement exclues considérant l'influence des feuillets environnants, non prise en compte dans les modèles utilisés dans la littérature. Nous tentons cependant un scénario alternatif : ces trois pics sont attribués aux trois parois les plus externes, ou, au moins à trois différentes parois. Le diamètre le plus large correspondrait à la plus haute fréquence, pic **4** (voir figure 4.5.a), et ainsi de suite pour les deux autres feuillets de diamètre décroissant pour les pics **3** puis **2**.

Notons que, dans le domaine d'énergie de l'excitation lumineuse, la courbe de Kataura montre de nombreuses transitions interbandes possibles pour les nanotubes ayant un diamètre d'environ 10nm . Par ailleurs, on s'attend à des SvH étalées et très proches les unes des autres, comparé aux SWNT. Ainsi, de nombreuses sous-bandes sont susceptibles d'induire des conditions de résonance plus ou moins fortes pour les différentes parois. Mais, on peut s'attendre à ce que les conditions de résonance soient satisfaites pour quelques feuillets induisant des pics plus intenses. Il y aurait alors une plus forte absorption des photons issus du laser ainsi que de la lumière diffusée par les parois plus internes. Ceci justifierait la présence d'un pic **B** très intense, puis aucun pic avant la présence du pic **A** à beaucoup plus basse fréquence.

Des transitions interbandes entre plusieurs parois induites par les phonons peuvent également entrer en compétition et provoquer des résonances supplémentaires ainsi que des dépendances en grille de la largeur des bandes beaucoup plus complexes (ainsi qu'il a été constaté sur les DWNT [Yuan 2009]). Dans ce cas, il est naturel d'observer uniquement des bandes de faible largeur, en particulier pour la bande **2** la plus intense. Ceci justifie également l'absence de dépendance notable de la largeur de ces différents pics en énergie alors que le décalage des

maxima reste relativement important.

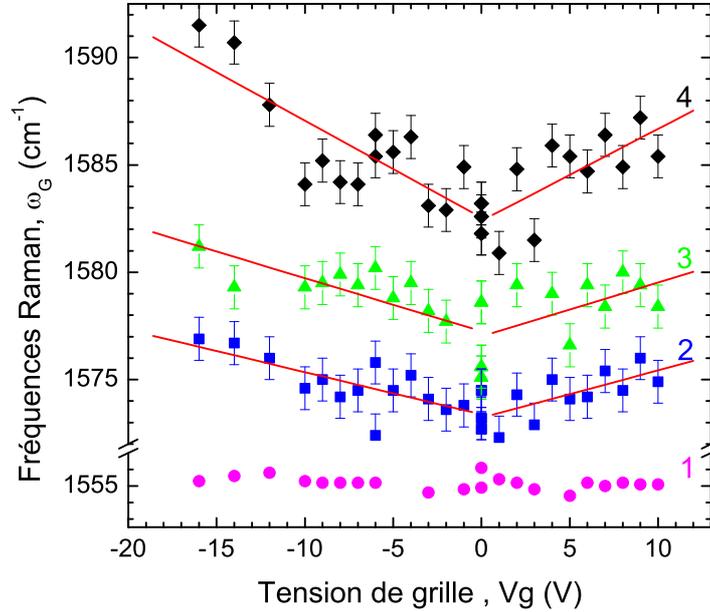


FIGURE 4.4 – Positions des pics Raman de la bande G en fonction de la tension de grille (même indices que pour la figure 4.3). Les pics se décalent vers les hautes énergies symétriquement par rapport à $V_g = 0 \pm 1V$. Les droites représentent les ajustements linéaires des données.

4.3 Écrantage et couplage interparois

La figure 4.4 présente l'évolution des fréquences des pics Raman de la bande G en fonction de la tension de grille appliquée entre $-16V$ et $10V$. Le décalage vers le bleu des pics **2**, **3** et **4** évolue symétriquement par rapport à $V_g = 0 \pm 1V$ ainsi qu'il est communément reporté pour des dopages en trous et en électrons (graphène et nanotube, voir par exemple [Yan 2008, Malard 2008, Wu 2007, Tsang 2007, Das 2007, Farhat 2007, Park 2008, Yuan 2009]). Cette symétrie est en accord avec le positionnement du CNP en $V_g = -1V$ par mesures de conductance (figure 4.1, paragraphe 4.1). Notons dès à présent que plus la fréquence du maximum est grande, plus le décalage est important. Le pic **4** est le plus sensible au potentiel externe, puis viennent les pics **3** et **2**, et enfin le pic **1** n'est pas affecté.

Une analyse quantitative simple peut être faite à partir de notre dernière proposition sur l'origine des pics. Considérons dans un premier temps que le pic de plus haute fréquence correspond à la paroi la plus externe en contact direct avec les électrodes. Un ajustement linéaire des données donne une pente de $\frac{d(\omega_G)}{d(V_G)} = 0.45 \pm 0.05 cm^{-1}/V$. Nous pouvons utiliser le terme linéaire de la dépendance démontrée pour le graphène [Pisana 2007, Piscanec 2004, Tsang 2007], en négligeant le terme logarithmique (lié à l'anomalie de Kohn) à faible dopage

en raison de la température expérimentale de $300K$ et de la dispersion des données.

$$\Delta\omega_G = \lambda \cdot \frac{E_F}{\hbar\omega_G} \quad (4.3)$$

La dépendance en diamètre du décalage de fréquence en énergie peut à priori être négligée dans un premier temps, puisque nous considérons, d'une part des diamètres voisins, et d'autre part, lorsque les diamètres sont de l'ordre de $10nm$, les relations dans la littérature ne sont plus valides. Ceci nous permet alors d'extraire des valeurs relatives de l'efficacité de grille d'un pic à l'autre, et ainsi d'un feuillet à l'autre. La force de couplage électron-phonon λ est fixée à $13cm^{-1}$, valeur admise pour le graphène et les SWNT.

Remarque : Celle-ci est également en accord avec les FWHM moyennes observées et données pour le graphène par $\pi\lambda/4 \simeq 10cm^{-1}$.

On en déduit une efficacité de grille moyenne $\alpha_4 = \frac{d(E_{F4})}{d(V_G)} \simeq 6.9meV/V$ pour la paroi la plus externe associée au pic **4**. Cette dépendance en énergie est effectivement plus faible que celles reportées pour des SWNT [Wu 2007, Tsang 2007, Das 2007, Farhat 2007] de diamètres $d < 3nm$. Nous pouvons comparer cette valeur à l'efficacité de grille calculée pour un nanotube métallique de diamètre $d = 10nm$ comme décrit au chapitre 2.2.1 (équation 2.32). Une efficacité de grille de $6.9meV/V$ correspondrait alors à une épaisseur de grille de $t = 77 \pm 10nm$, (équation 2.30). Cette valeur est utilisée pour l'échelle du haut de la figure 4.1. Nous constatons un accord raisonnable avec l'épaisseur supposée de l'oxyde $t = 40 \pm 10nm$ considérant l'incertitude sur la croissance de l'oxyde, mais également l'écrantage par les contacts du potentiel de grille que nous ne prenons pas en compte.

Par ailleurs, nous pouvons considérer une paroi externe semiconductrice et un couplage du potentiel de grille avec une paroi métallique dans le gap, comme décrit dans le même chapitre (figure 2.6 et équation 2.31). Le décalage moyen du niveau de Fermi déterminé pour une variation de tension de grille de $16V$ correspond dans ce cas à une épaisseur d'environ $t \simeq 40nm$. Bien que ces valeurs d'épaisseur d'oxyde soient simplement indicatives, il semble raisonnable de considérer que le pic **4** correspond effectivement à la paroi la plus externe, ou bien à l'un des premiers feuillets internes subissant un décalage en énergie pouvant être décrit par des paramètres similaires au graphène [Yan 2008, Malard 2008].

Les dépendances en grille des pics **3** et **2** sont maintenant comparées à celle du pic **4**. Ceux-ci sont moins affectés par le potentiel de grille. Les ajustements linéaires donnent respectivement $\frac{d(\omega_G)}{d(V_G)} = 0.25 \pm 0.05cm^{-1}/V$ et $0.2 \pm 0.05cm^{-1}/V$ (figure 4.4). Soit des efficacités de grille de $\alpha_3 = \frac{d(E_{F3})}{d(V_G)} \simeq 3.8meV/V$ et $\alpha_2 = \frac{d(E_{F2})}{d(V_G)} \simeq 3.1meV/V$ correspondant à des diminutions de pente de 45% de la paroi **4** à la paroi **3** et de 20% de la paroi **3** à la paroi **2** (soit de 55% de la paroi **4** à la paroi **2**).

Afin d'approfondir l'analyse de ces résultats à partir d'hypothèses simples, nous continuons de considérer des couplages plans avec le potentiel de grille. Les diminutions du potentiel électrostatique calculées dans l'approximation de Thomas-Fermi pour les couches successives du graphite donnent, d'après [Zhang 2005] :

$$V(z) = V_0 e^{-z/\lambda_S} \quad (4.4)$$

V_0 est le potentiel électrostatique sur le feuillet externe, $\lambda_S = 0.4nm$ est la longueur d'écrantage et z est la distance mesurée à partir de la première paroi. Nous prenons ici $z = r_{ext} - r$

allant de $z = 0nm$ pour le feuillet externe à $z = 5nm$ au centre du nanotube (figure 4.5.b). Ce modèle considère que les différentes parois ne sont pas couplées entre elles. Les charges accumulées sur un feuillet écrantent le potentiel pour les parois plus internes sans aucun transfert de charge d'un feuillet à l'autre.

En considérant une distance interparois de $0.34nm$, la réduction du potentiel effectif (et donc de l'efficacité de grille) est de 48% entre deux parois successives, non couplées. Cette valeur est en accord avec celle observée entre les parois **4** et **3**. Par contre, celle-ci est bien plus importante que celle observée entre les parois **3** et **2**. La comparaison est représentée figure 4.5.b en considérant que ces pics correspondent exactement aux trois feuillets les plus externes. Ce couplage important suggère donc un transfert de charge significatif de la paroi **3** vers la paroi **2** responsable de l'efficacité de grille supérieure à celle supposée pour le feuillet **2** dans l'équation 4.4.

Enfin, le pic **1** n'est pas du tout affecté par le potentiel de grille (figure 4.4). Considérant le petit diamètre et la nature semiconductrice attribués à cette paroi, ceci démontre que le niveau de Fermi du tube le plus interne est constant ou, au moins, reste dans le gap.

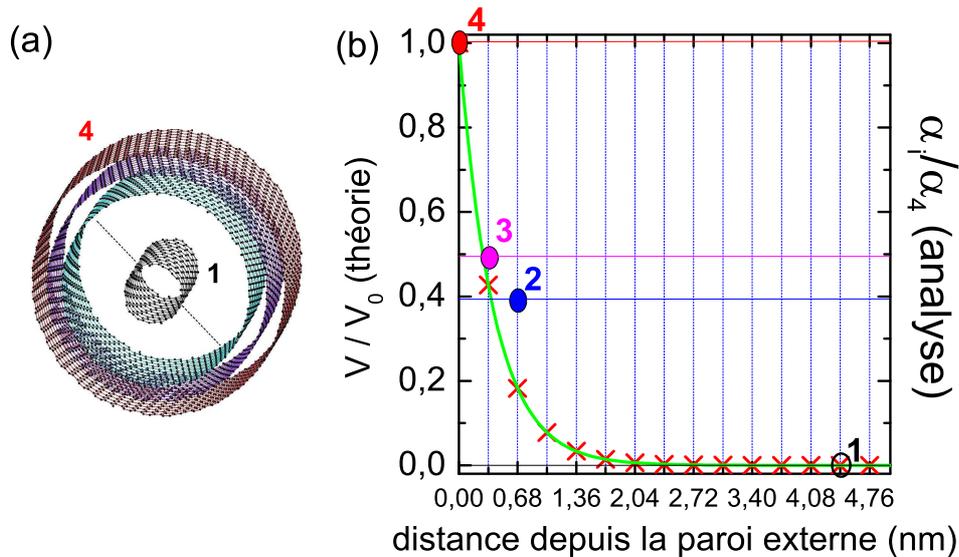


FIGURE 4.5 – (a) Illustration d'une des configurations possibles des quatre parois actives sur le spectre de la bande G. La paroi interne est notée **1**, l'externe **4** (image obtenue avec *Nanotube Modeler de JCrystalSoft*). (b) Potentiel relatif calculé dans l'approximation de Thomas-Fermi (sans échange interparois), le potentiel V est normalisé par rapport à celui vu par la paroi externe V_0 . Les croix rouges correspondent aux positions des feuillets avec une distance interparois de $0.34nm$. L'échelle de droite et les lignes verticales correspondent à l'efficacité de grille α_i de la paroi i normalisée par rapport à la paroi la plus externe **4**. Le points sont donnés en supposant que les parois **4**, **3** et **2** sont les plus externes et que la paroi **1** à un diamètre de $1.2nm$ (chapitres 4.2 et 4.3).

4.4 Discussion et Conclusion

Notons que cette analyse est en accord qualitatif avec les mesures de transport de Bourlon *et al.* [Bourlon 2005]. Ceux-ci montrent en effet que des électrons peuvent passer de la paroi externe vers les internes par effet tunnel (sur des MWNT issus du même laboratoire, EPFL). Ces résultats ont montré des valeurs variables d'un échantillon à l'autre, à l'image de nos différences entre les rapports de **4** à **3** et de **3** à **2**. Finalement, l'écrantage devient malgré tout très important pour la paroi la plus interne. Il a été également déjà observé sur des DWNT que l'environnement agit comme une protection vis-à-vis de l'environnement pour la paroi interne [Iakoubovskii 2008].

Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe 4.2, l'identification des pics n'est pas univoque si on ne considère que le spectre à tension de grille nulle. A notre connaissance, aucune étude spécifique de la dépendance en énergie des différents pics issus d'une même paroi et d'un même phonon pour différentes symétries n'a été faite. Nous n'avons donc pas approfondi ce scénario. Par ailleurs, l'utilisation de l'équation 4.1 permet d'identifier des diamètres inférieurs à $4nm$. Dans ce cas, les équations de la dépendance en énergie des fréquences pour des nanotubes métalliques prévoient la présence d'une anomalie de Kohn marquée que nous n'observons pas, a priori (en accord avec la forme des pics). Pour des nanotubes semiconducteurs, le niveau de Fermi devrait rester dans le gap et aucun effet notable de la tension de grille n'est attendu. Le tracé de courbes représentant le produit du diamètre par la fréquence en fonction de la tension de grille [Caudal 2007], nous permet tout de même de vérifier que la prise en compte seule du diamètre ne justifie pas des écarts aussi grand entre les décalages observés pour les différents pics. Les conclusions qualitatives données dans notre analyse ne sont ainsi pas affectées. Au 'pire', nous trouverions un transfert de charge de 100% de la paroi **3** vers la **2**. Nous proposons donc cette analyse alternative en restant conscient que l'idéal serait une étude plus systématique (différents échantillons, lumière polarisée et différentes excitations laser par exemple), complétée de modèles prenant en compte l'interaction mécanique et électronique en présence de plusieurs parois.

Pour conclure, ce chapitre présente l'étude de la bande G d'un MWNT unique composée de quatre modes distincts. Le mode de plus haute fréquence présente un décalage vers le bleu sous l'application d'un potentiel de grille de $0.45cm^{-1}/V$. Les modes de plus basse fréquence présentent des décalages moindres, le plus bas n'étant pas affecté par le potentiel. Ces mesures sont hors résonance et non polarisées et la théorie n'étant développée que pour les SWNT, une définition claire de l'origine de chacun des pics est certainement sujette à controverse. Nous proposons tout de même de considérer que chacun des pics correspond à une paroi distincte. Comme rencontré traditionnellement, nous considérons que plus la fréquence est basse, plus le diamètre est faible; celui-ci ne peut être calculé en raison des couplages mécaniques entre parois. Afin de déterminer le couplage électronique entre ces parois, un modèle analytique simple est proposé et comparé au potentiel attendu en l'absence d'un tel couplage. Nous constatons ainsi que la fréquence du phonon optique associé à la paroi la plus externe est, d'une part, égale à celle du graphite, et d'autre part, décalée de manière identique au pic du graphène en fonction du niveau de Fermi. La signature Raman des pics de plus basses fréquences montre que l'écrantage du potentiel extérieur entre paroi successives est variable. Nous en déduisons qu'un même nanotube peut présenter deux parois non couplées

(électrostatiquement) et présenter un transfert de charge de l'ordre de 80% entre deux autres parois. La paroi la plus interne est quant-à-elle bien isolée du potentiel extérieur.

Ce travail illustre par ailleurs la variabilité des effets interparois sur un même MWNT. Il nous sera difficile d'exploiter l'étude Raman pour la prise en compte des contributions des parois internes dans les mesures de transport. Ce travail permet cependant de valider (dans une certaine mesure) une des hypothèses énoncées au chapitre 2.2.1 : les parois plus internes sont effectivement couplées au potentiel de grille, nous pouvons donc raisonnablement supposer que lorsque nous sommes dans le gap d'une paroi externe semiconductrice, le niveau de Fermi va être déterminé par le couplage avec une paroi plus interne.

Formation des niveaux de Landau

Sommaire

5.1	Aplatissement des bandes métalliques en régime de Fabry-Pérot . .	96
5.1.1	Dépendance en température et en énergie de la conductance : apparition du régime de Fabry-Pérot désordonné	97
5.1.2	Émergence d'un niveau de Landau : dépendance en champ perpendiculaire des conditions de résonance	100
5.2	Formation des états propagatifs dans un nanotube semiconducteur	104
5.2.1	Conductance en fonction de la tension de grille : Caractérisation du couplage et position des sous-bandes	104
5.2.2	Magnétoconductance : Vers un état propagatif unique	106
5.3	Réintroduction de la rétrodiffusion et ancrage du niveau de Fermi dans un nanotube métallique	109
5.3.1	Champs intermédiaires : Perte d'une sous-bande à haute énergie, diffusion par les SvH	110
5.3.2	Forts champs : Rétrodiffusion au CNP et modulation du couplage de grille par le champ	112
5.4	Conclusion : Émergence, propagation et rétrodiffusion dans les niveaux de Landau des nanotubes	115

Comme nous l'avons vu dans les chapitres 1.4 et 2.2.5, la théorie prédit la formation d'états de Landau lorsqu'un champ magnétique est appliqué orthogonalement à l'axe du nanotube, pour des valeurs de champ normalisé $\nu = r/l_B > 1$ (lorsque l'orbite cyclotron s'inscrit entièrement sur la paroi du nanotube). Le champ va localiser la fonction d'onde électronique de manière inhomogène sur sa surface. Ce chapitre a pour objet d'étudier expérimentalement cet effet. Afin de l'observer sous $60T$, il est nécessaire d'avoir des nanotubes de diamètre suffisamment grand ($d \gtrsim 8nm$) et la connexion de nanotubes en configuration de Hall n'est pas accessible technologiquement. Les mesures sont donc effectuées en configuration transistor sur des MWNT.

Le premier paragraphe concerne l'étude d'un nanotube de diamètre relativement faible sous 'seulement' $35T$. L'apparition d'un régime de Fabry-Pérot à basse température permet tout de même d'augmenter la sensibilité du système aux variations de dispersion électronique. Nous mettons ainsi en évidence l'aplatissement des bandes au voisinage du CNP attendu lors de l'émergence du premier niveau de Landau. Dans la continuité de cette mesure, l'étude de deux nanotubes de plus grand diamètre sous $60T$ combinée à une meilleure efficacité de grille nous permet d'apporter des preuves du décalage vers les hautes énergies des autres sous-bandes ainsi que de la formation d'un état propagatif. Celui-ci étant lié théoriquement aux états de Landau se formant sur les flancs du nanotube. Sur une paroi semiconductrice, nous observons

la fermeture du gap et, sur une paroi métallique, la réintroduction de la rétrodiffusion prédite depuis de longues années. De manière encore plus spectaculaire, toutes les courbes de magnétoconductance du nanotube métallique présentent le même effet à n'importe quelle tension de grille, V_g , en raison de la modulation magnétique de l'efficacité de grille liée à l'augmentation exponentielle de la densité d'état (DoS) au point de neutralité de charges (CNP). Les calculs numériques ont été effectués par Rémy Avriller lors de sa thèse dans l'équipe de Stephan Roche au CEA.

5.1 Aplatissement des bandes métalliques en régime de Fabry-Pérot

Comme nous l'avons vu au chapitre 2.2.5, dans un nanotube métallique au voisinage du point de neutralité de charge (CNP) en régime balistique, on s'attend à une magnétoconductance nulle. Tant que le libre parcours moyen n'est pas suffisamment affecté par le champ et reste supérieur à la distance entre les contacts, le nombre de sous-bande n'étant pas modulé, la conductance doit théoriquement rester constante [Ando 1997]. L'étude des régimes résonants (à basse température) permet d'accroître fortement la sensibilité de la mesure aux modifications de structure de bande [Kong 2001]. En particulier, les énergies de résonance dans un régime de Fabry-Pérot vont être modulées par le champ magnétique via les modifications de la dispersion électronique, les conditions de résonance sur le vecteur d'onde restant non modifiées (chapitres 2.1.4.1 et 2.2.3).

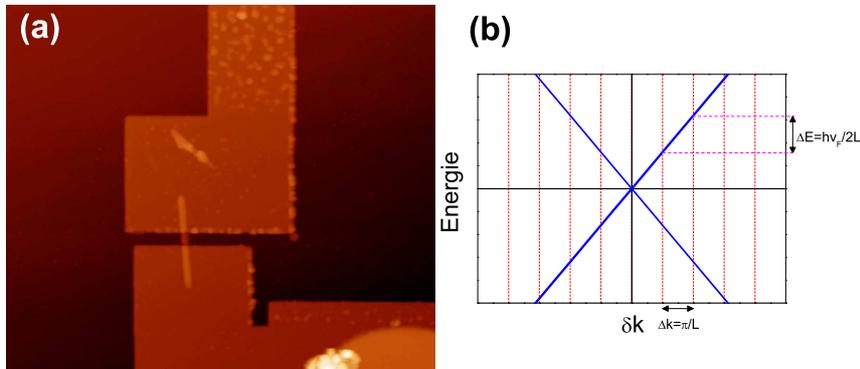


FIGURE 5.1 – (a) Image AFM du nanotube étudié en régime de Fabry-Pérot $L = 200nm$ (b) Conditions de résonance Fabry-Pérot dans les bandes métalliques.

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus à basse température ($T = 4.2K$), sur un MWNT de diamètre $d = 8 \pm 1nm$, de distance entre contacts (2 pointes) $L \approx 220nm$ (cf. figure 5.1.a) et d'épaisseur de grille $t = 300 \pm 50nm$. Cet échantillon a déjà été caractérisé en champ parallèle et présente un régime de transport balistique pour des températures $T \leq 300K$ [Lassagne 2006b]. Les mesures ont été faites sur une bobine $40T$ et restent donc dans un régime de 'bas champ' : $\nu \simeq 1$. Mais les modulations des conditions de résonance du

régime de Fabry-Pérot sous champ perpendiculaire permettent de mettre en évidence l’aplatissage des bandes dû à l’apparition du premier niveau de Landau au voisinage du CNP.

Note : Avant d’étudier les courbes représentées dans ce chapitre, quelques résultats ‘préliminaires’ ont déjà été présentés dans la thèse de Benjamin Lassagne ([Lassagne 2006b], échantillon B du dernier chapitre). Certaines des courbes ne sont pas reproduites ici. En particulier à $300K$, cet échantillon présente une caractéristique $G(V_g)$ plate à $1,05G_0$ et une résistance linéaire ($R = 11k\Omega$ en accord avec la conductance différentielle) jusqu’à une polarisation $V_b = 150mV$. De plus, la dépendance en température est linéaire entre $300K$ et $160K$. Ceci permet de penser raisonnablement que le nanotube est balistique et d’extraire une résistance de contact de l’ordre de $T_{tot} = 0.6$ correspondant à une résistance d’environ $2,5k\Omega$ aux interfaces entre le MWNT et le palladium. Cette valeur étant en accord avec différentes mesures multipointes et, à priori, indépendante de la position en énergie.

Par ailleurs, les courbes de magnétoconductance en champ parallèle permettent d’observer un peu moins d’une demi-période à $35T$ et de confirmer le diamètre de $8nm$ pour lequel Φ_0 est attendu à $82T$. Bien qu’un léger décalage apparent sous champ du niveau de Fermi soit observé en désaccord avec la théorie, l’expérience permet tout de même de situer le CNP à $V_g \simeq 8V$ et de confirmer que la paroi externe métallique contribue principalement au transport. On peut raisonnablement supposer que la présence d’un défaut résonnant vient ‘asymétriser’ les courbes $G(B_{||})$ (voir chapitre 2). La présence d’un tel défaut est fortement confirmée par les courbes de conductance en fonction de la grille à plus basse température [Kong 2001]. Enfin, une première estimation de l’efficacité de grille donne $\alpha = \frac{\delta E}{\delta V_g} \sim 2,6meV/V$, soit la première SvH ($150meV$) à $\Delta V_g \sim 57V$. Les mesures ci-dessous restent donc dans les bandes métalliques, et celles sous champ proches du CNP.

5.1.1 Dépendance en température et en énergie de la conductance : apparition du régime de Fabry-Pérot désordonné

Les courbes de conductance en fonction de la tension de grille sont représentées sur la figure 5.2 pour des tensions comprises entre $-15V$ et $15V$. Une évolution distincte apparaît entre les tensions de grille positives et négatives. Entre $126K$ et $40K$ (figure 5.2.a), un minimum apparaît à $V_g = -10V$ et sa valeur diminue nettement avec la température. La conductance reste constante autour de $1G_0$ pour $V_g \in [0; 15V]$, et la valeur de ce ‘plateau’ augmente pour la même diminution de température. En dessous de $40K$ (figure 5.2.b) des fluctuations se superposent à la tendance moyenne et leur amplitude augmente jusqu’à $2K$. Le régime de grilles positive et négatives se distinguent clairement par leurs valeurs moyennes et extrêmes.

Pour les grilles négatives, la valeur moyenne diminue et les courbes à $T = 2K$ oscillent entre $0,2$ et $1G_0$. Il est assez difficile d’affirmer le régime de transport observé dans ce cas. Le maximum autour de $-5V$ se divisant en 4 pics (traits pointillés, figure 5.2) et la présence de minima très marqués fait penser à un régime de type blocage de Coulomb même si la conductance moyenne reste autour de $0,6G_0$. Nous n’irons pas plus loin dans l’analyse de ce domaine, l’étude sous champ portant sur les tensions de grille plus proches du CNP.

Pour les tensions de grille positives, les pics les plus robustes en température forment une structure périodique conservée et dominante à basse température (flèches sur la figure 5.2.b). D’autres structures de plus faibles amplitude se superposent à celle-ci. La transformée de Fourier de ces courbes donne une seule période claire de période $\Delta V_g = 2,7 \pm 0,2V$

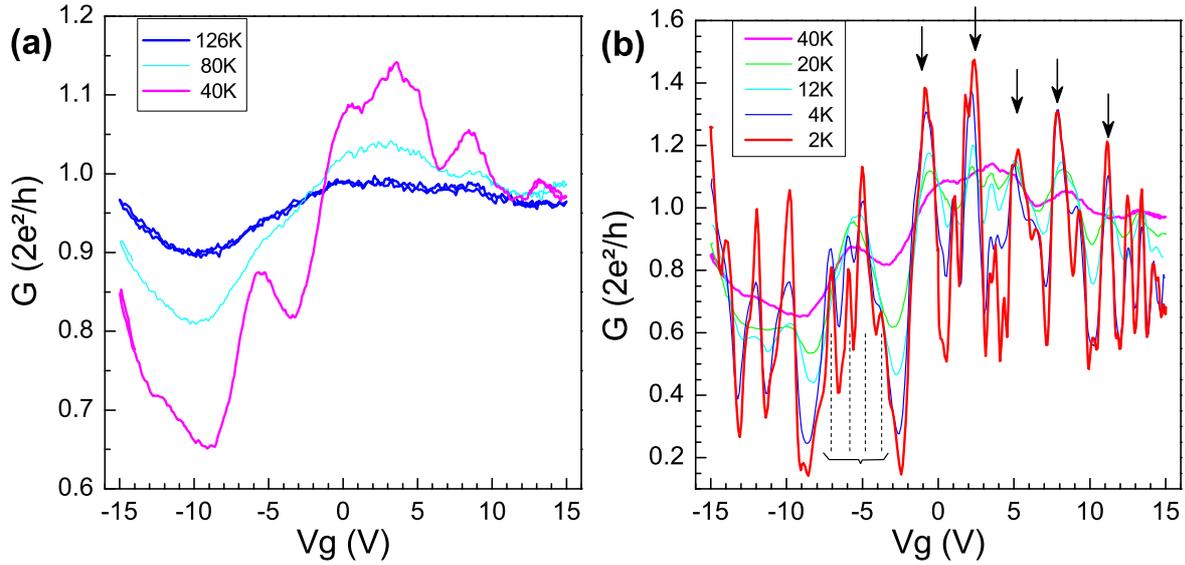


FIGURE 5.2 – Conductance différentielle en fonction de la tension de grille à différentes températures : (a) de 126K à 80K et (b) de 40K à 2K. Passage d’un régime indépendant de la grille à l’apparition d’oscillations.

correspondant aux pics principaux. La conductance oscille entre $0,5$ et $1,5G_0$ autour de la valeur moyenne de $1G_0$ quasiment égale à celle observée à température ambiante. De plus, les courbes représentées sont très robustes en fonction des cycles thermiques et restent inchangées après plusieurs semaines de mesures. Ces dernières valeurs confortent un mécanisme de transport balistique au sein d’une cavité Fabry-Pérot. La présence de structures parasites est certainement due à la présence de défauts pouvant multiplier les sur-structures [Kong 2001] comme nous le verrons sur les courbes théoriques.

Avant de passer aux courbes théoriques, une première analyse peut être faite sachant que l’intervalle en énergie entre deux résonances est donné par la relation $\Delta E = \frac{h v_F}{2L}$ (voir chapitre 2.1.4.1, et figure 5.1.b). On s’attend donc à une période de Fabry-Pérot de $\Delta E = 7,5 meV$ pour $v_F = 8 \cdot 10^5 m.s^{-1}$. L’expression analytique du couplage de grille dans les bandes métalliques (voir chapitre 2.2.1) permet de déduire une valeur expérimentale de la période d’interférence de $\Delta E_{exp} = 7.05 \pm 0.5 meV$. On obtient donc un bon accord entre théorie et expérience.

Afin d’approfondir la compréhension de ces résultats expérimentaux, nous modélisons le comportement théorique d’une cavité de Fabry-Pérot [Avriller 2007b] obtenue à partir d’un nanotube (10,10) de longueur $L = 34 nm$ connecté à deux électrodes semi-infinies. L’ensemble des résultats est obtenu dans le formalisme de Landauer-Büttiker. Le résultat de $2G_0$ pour des contacts parfaits est représenté par des pointillés bleus sur les différentes courbes de la figure 5.3. La non-transparence des contacts est représentée par un terme de saut aux contacts et les deux modes métalliques ne sont pas mixés. Sur le haut de la figure 5.3 sont représentés les résultats obtenus pour un nanotube parfait avec une réflexion partielle aux contacts et un nanotube présentant du désordre avec des contacts parfaits. Sur la première courbe, on retrouve une période d’oscillation rapide correspondant à la condition d’onde stationnaire

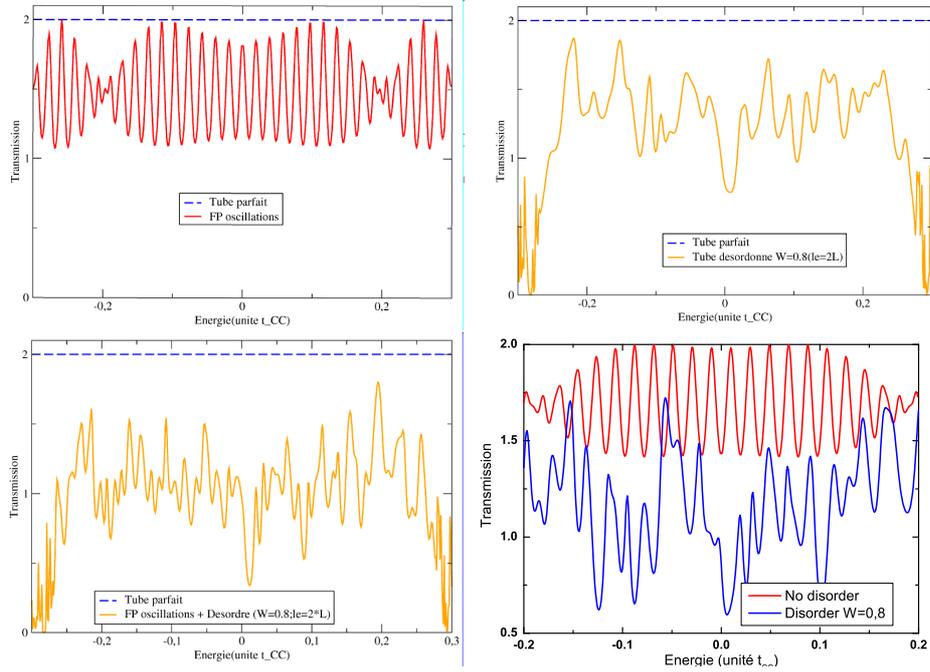


FIGURE 5.3 – Modélisation numérique de la transmission d’un nanotube (10,10) de $N = 140$ cellules unités en fonction de l’énergie. La courbe bleue (pointillée) représente le cas d’un nanotube parfait avec des contacts transparents : $T = 2$. De gauche à droite et de haut en bas : Oscillations de Fabry-Pérot dues à l’introduction d’un terme de saut au contact (nanotube parfait) égal à $t_{\text{hopping}} = -(1 + 0.3)\gamma_0$ correspondant à une transmission des contacts $T_{\text{tot}} = 0.75$. Effet d’un désordre de type Anderson $W = 0.8\gamma_0$ (contacts transparents) correspondant à un libre parcours moyen $l_e = 2L$. Oscillations de Fabry-Pérot sur un nanotube désordonné en utilisant les mêmes paramètres que précédemment. Comparaison entre les oscillations bien définies du nanotube parfait (rouge) avec les oscillations combinant les diffusions sur les défauts aux réflexions aux contacts (bleue).

($\Delta k = \pi/L$ représentée figure 5.1.b), ainsi qu’un battement lié à l’asymétrie de la courbe de dispersion à suffisamment haute énergie. On s’attend par ailleurs à ce que l’amplitude de ces oscillations diminue avec la transparence des contacts. D’autre part, l’influence des défauts est modélisée par un désordre homogène de type Anderson (sans revenir dans les détails du formalisme, ce modèle permet d’obtenir un désordre réparti uniformément en énergie donc non résonnant) permettant de simuler un libre parcours moyen $l_e \geq L$. On voit donc sur la 2^{nde} courbe que la conductance moyenne diminue d’un peu moins que moitié, comme attendu, et que des interférences non périodiques en énergie apparaissent à cause du déphasage de la fonction d’onde électronique ou, en d’autres termes, en fonction des différents chemins (d’interférences constructives) obtenus par les collisions sur les défauts. Les deux courbes du bas se comprennent ainsi facilement à partir des deux premières : les interférences rapides de type Fabry-Pérot sont suffisamment robustes pour être conservées. Les diffusions multiples induisent des fluctuations supplémentaires et un ‘contraste’ plus apparent entre les minima et maxima de la courbe.

Nous pouvons ainsi, comparer directement les figures théorique et expérimentale (figure 5.4) sur un domaine d'énergie équivalent (correspondant à 5 – 6 périodes et restant dans les bandes métalliques). Les conductances moyennes et l'amplitude des oscillations observées sur les deux courbes sont proches les unes des autres. Ce constat permet de valider définitivement l'interprétation de ce régime de transport en terme d'interférences de type Fabry-Pérot.

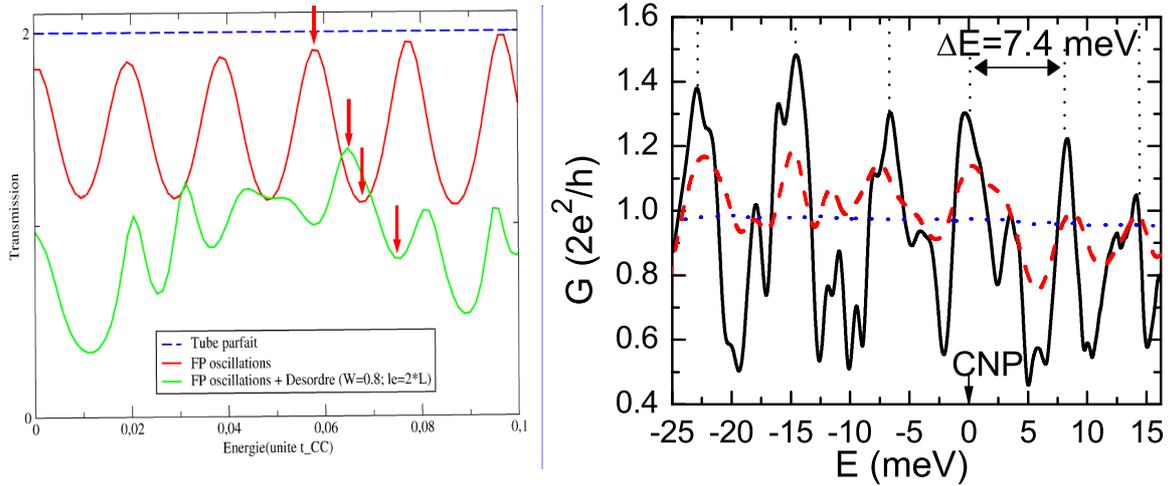


FIGURE 5.4 – *Gauche* : Courbe de comparaison sur 5 périodes entre les différents régimes de transport théoriques. Malgré l'apparition de sur-structures dans le dernier cas, la période principale est conservée (un maximum et un minimum de chaque courbe est marqué par une flèche). *Droite* : Courbe expérimentale de conductance retracée en fonction de l'énergie au voisinage du CNP à 126K (pointillés bleus), 12K (tirets rouges) et 2K (noire continue). On distingue l'émergence d'une oscillation de période principale $\Delta E = 7.4 \text{ meV}$ autour de la valeur moyenne dès 12K, puis des structures moins régulières en énergie apparaissent à 2K alors que l'amplitude des oscillations augmente.

5.1.2 Émergence d'un niveau de Landau : dépendance en champ perpendiculaire des conditions de résonance

Afin d'étudier l'émergence du niveau de Landau, on réalise des courbes de magnétoconductance entre un état résonnant (courbe noire) et un non résonnant (courbe jaune foncé) par pas de 0.3 meV entre $E = [8, 10] \text{ meV}$. L'ensemble des courbes $G(\nu)$ et $\Delta G(B)$ à $T = 2 \text{ K}$ est représenté sur la figure 5.5 pour des champs allant jusqu'à $35T$ (soit $\nu = 1.1$). On observe des modulations complexes de la conductance dont l'amplitude et la position en champ magnétique évoluent de manière cohérente d'une courbe à l'autre en fonction de l'énergie. La flèche indique la réintroduction d'un état résonnant pour la courbe partant de l'état non-résonnant. Sur les courbes $\Delta G(B)$, on peut clairement observer que les maxima et minima sont tous décalés vers des champs magnétiques plus faibles lorsque l'énergie est augmentée (traits pointillés). Le décalage en énergie de l'ensemble de ces extrema donne une pente $dB/dE \in [-0.8, -1.5] T/\text{meV}$ dont les ajustements en tension de grille sont représentés sur la figure 5.6.b.

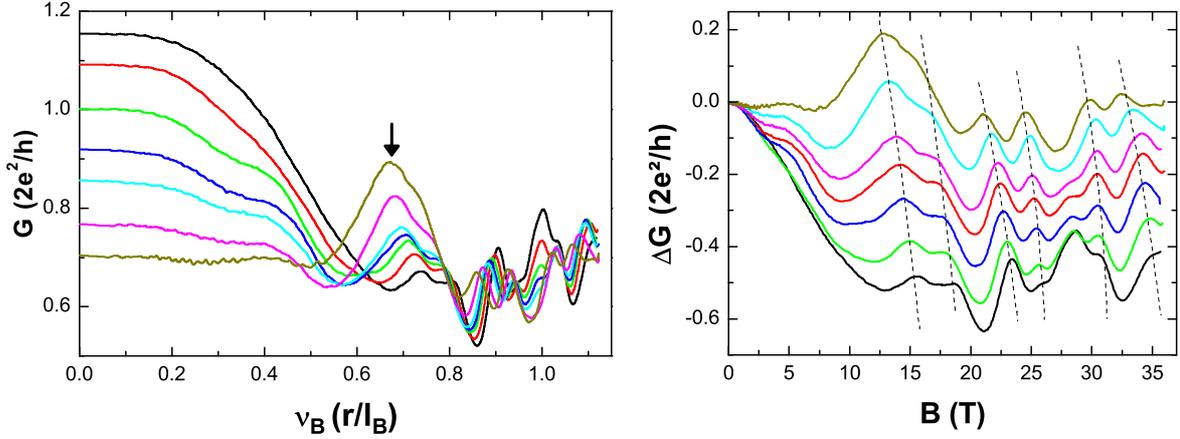


FIGURE 5.5 – Courbes expérimentales de conductance en fonction du champ magnétique orthogonal représentées de deux manières complémentaires. Celles-ci partent à champ nul d'un état résonant ($8meV$) en noir à un état anti-résonant ($10meV$) en jaune par pas de $0.3meV$. Gauche : $G(\nu)$ mettant en évidence les destructions et réintroductions successives des états résonants sous champ. L'état non résonant devient résonant en $\nu \sim 0.7$ soit $B = 13.5T$ (Flèche). L'amplitude des résonances sous champ est moins importante que celle à champ nul. Droite : $\Delta G(B) = G(B) - G(B = 0)$ mettant en évidence la condition de conservation d'une résonance (tirets, voir texte) retracées sur le graphe 5.6.b.

Comme pour la dépendance en énergie de la conductance, des arguments simples peuvent être déduits à partir des conditions de résonance de la cavité de Fabry-Pérot combinés à l'aplatissement des bandes sous champ orthogonal. Étant donné le champ magnétique appliqué et le diamètre du nanotube, nous pouvons utiliser l'équation 1.31 exprimant la réduction de la vitesse de Fermi au voisinage du CNP, $v_F(\nu) = v_F/I_0(2\nu^2)$. On voit clairement sur la figure 5.6.a que les conditions de résonance (fixant Δk) évoluent en fonction de E_F et de B , résultant en un comportement oscillatoire de la conductance.

Ainsi, pour un état résonnant (ou anti-résonnant) donné (k fixé), nous pouvons exprimer une condition de phase stationnaire en fonction du champ. C'est-à-dire que l'on peut suivre pour une valeur de k fixé, les variations d'énergie et de champ nécessaires pour conserver la même résonance. Ceci revient expérimentalement à suivre les courbes en pointillés des figures 5.5.b et 5.6.b.

$$dk = \frac{\delta k}{\delta B} dB + \frac{\delta k}{\delta E} dE = 0 \quad (5.1)$$

$$\Rightarrow \frac{dB}{dE} = -\frac{I_0(2\nu^2)}{I_1(2\nu^2)} \times \frac{1}{2\nu^2} \times \frac{B}{\delta E_F} \quad (5.2)$$

Où I_0 et I_1 sont les fonctions de Bessel modifiées de 1^{er} type à l'ordre 0 et 1. L'estimation numérique de l'équation ci-dessus donne une pente $dB/dE = -1 \pm 0.3T/meV$, pour $B \in [10, 30]T$ et $\delta E_F \approx 8 - 10meV$, correspondant aux domaines expérimentaux.

Un autre moyen de comparer les modulations de résonance aux effets théoriques du champ consiste à partir d'un état résonant à une énergie et un champ donné (δE_F et B_1 sur la figure 5.5.a). *A énergie fixée, le champ magnétique va successivement détruire et restaurer une*

résonance pour chaque valeur satisfaisant $\delta k(B) \times 2L_t = 2\pi n$. Expérimentalement, à chaque résonance restaurée par le champ magnétique correspond un maximum local de magnétoconductance. On peut ainsi dériver une expression directe de la relation entre un état résonant et le champ magnétique :

$$I_0(2\nu^2) = \left\{ \pi n \times \frac{\hbar v_F / L_t}{\delta E_F} + 1 \right\} \quad (5.3)$$

Ainsi, la succession d'états résonants sous champ magnétique, définie par n , va être donnée par une variation réciproque de I_0 . Si on utilise cette équation pour l'apparition d'un premier état résonant à partir d'un état non-résonant à champ nul soit $n = \frac{1}{2}$, on trouve une variation de $13T$. Cette valeur correspond bien à celle obtenue pour la courbe à $10meV$ (jaune) marquée par une flèche sur la figure 5.5.a. On a également tracé sur la figure 5.6.c les points correspondants aux maxima de la courbe à $8meV$ (courbe noire). La droite de pente proche de l'unité passe par les points représentant les valeurs $I_0(\nu^2)$ en fonction de n en accord avec l'équation 5.3.

Cette analyse simple permet ainsi de rendre compte des aspects majeurs des courbes de magnétoconductance.

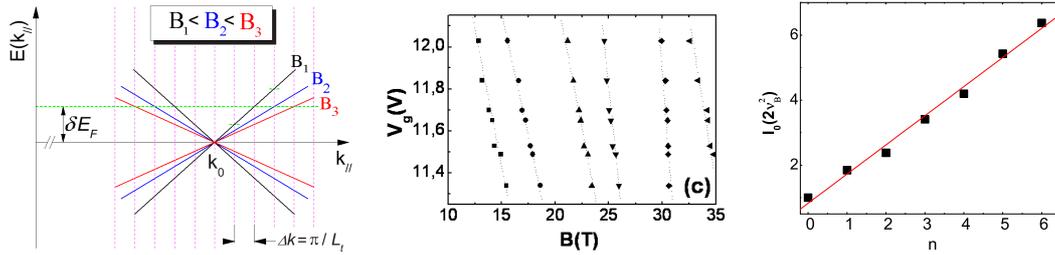


FIGURE 5.6 – Étude analytique de l'évolution des conditions d'interférence de type Fabry-Pérot sous champ normal à l'axe du tube. (a) Représentation graphique au voisinage du point K de la condition de résonance sur le vecteur d'onde et de la variation de la dispersion linéaire des bandes métalliques. La pente diminue au fur et à mesure que le champ augmente. On peut donc étudier soit les conditions stationnaires de conservation d'une résonance (k donné), soit les valeurs de B pour lesquelles, à énergie δE_F fixée, les résonances n sont restaurées par le champ magnétique. (b) Représentation des points (couples (B, V_G)) correspondants à un état résonant sur la figure 5.5, les traits correspondent aux ajustements linéaires de ces points. (c) Représentation pour la courbe à $8meV$ (noire) de la fonction de Bessel $I_0(2\nu^2)$ calculée à chaque maximum de la courbe $G(B)$.

Afin d'aller plus loin dans l'analyse, nous avons repris la modélisation numérique de la transmission Fabry-Pérot en intégrant l'effet du champ. Les courbes $G(E, \nu)$ sont représentées en profil bidimensionnel pour un nanotube parfait (figure 5.7.a) et un nanotube désordonné (figure 5.7.b). Considérant le cas parfait, dans le régime de champs faibles $\nu \leq 0.6$, les interférences sont presque insensibles au champ magnétique. Seule une légère dispersion dans les résonances a lieu lorsque la tension de grille s'éloigne du point de neutralité de charges. Lorsque l'intensité du champ atteint $\nu \approx 0.6$, les maxima sont scindés en deux. Cet effet est dû à une levée de la dégénérescence orbitale induite par le mélange des modes considérés avec

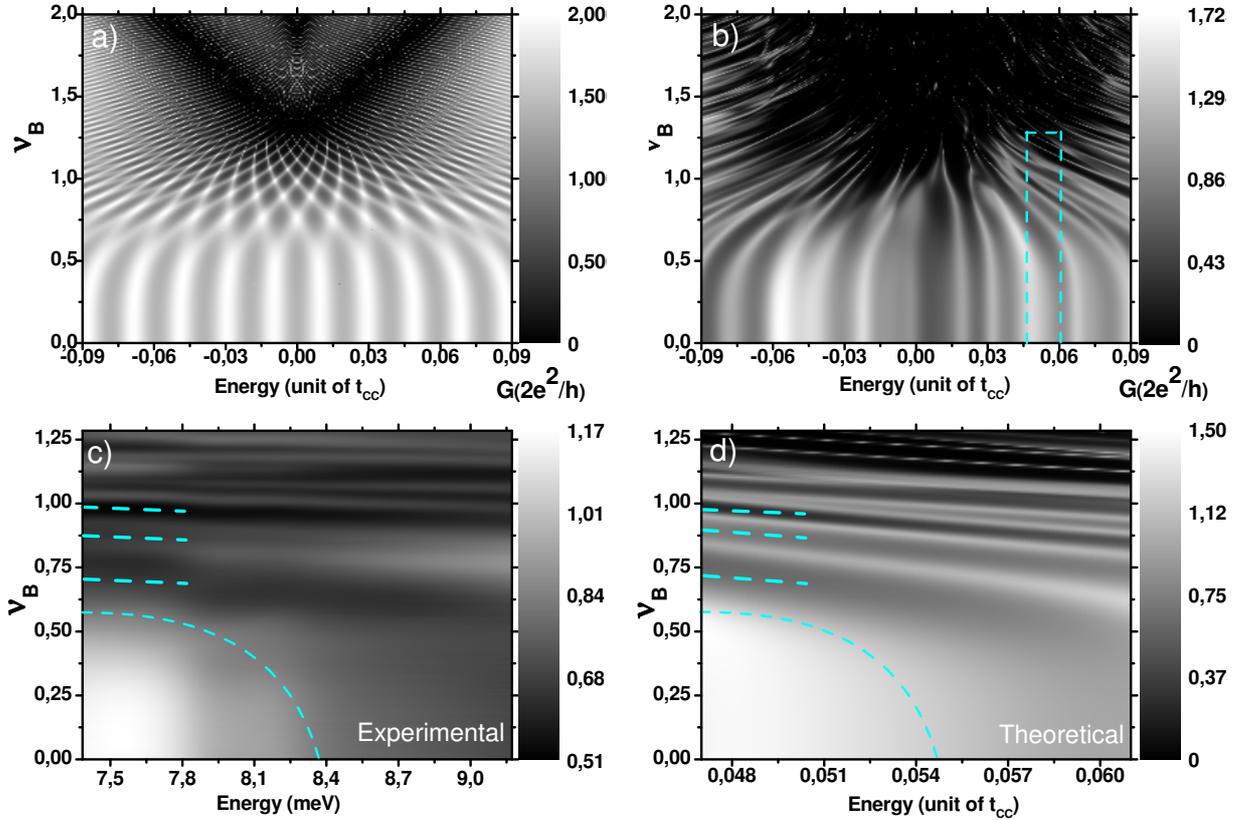


FIGURE 5.7 – Cartes 2D de conductance $G(E, \nu)$ en niveau de gris. Tube (10,10) (a) parfait et (b) désordonné avec les mêmes paramètres que la figure 5.3. Comparaison des cartes (c) expérimentales et (d) théoriques (zoom sur l’encadré de la figure (b)) pour des niveaux de Fermi allant d’une résonance à une anti-résonance. Les pointillés bleus permettent la mise en évidence des points communs entre les deux cas.

d’autres sous-bandes. Ce processus se répète à différentes valeurs de $\nu \approx 0.8, 1.0, \dots$ et la figure se complexifie avec l’intensité du champ. À $\nu \approx 1.0$, on constate bien la formation du niveau de Landau au CNP. La sensibilité du régime de Fabry-Pérot aux diffusions multiples permet d’observer un comportement fractal pour des champs beaucoup plus faibles que ceux reportés dans la littérature [Nemec 2006], permettant la mise en évidence de la formation des niveaux de Landau dans un nanotube métallique pour des champs expérimentalement accessibles. La caractéristique obtenue en présence de désordre (figure 5.7.b) est complètement ‘brouillée’ à fort champ, ainsi que la séparation des modes aux champs intermédiaires.

Afin de comparer ces courbes aux résultats expérimentaux, la carte 2D $G(E, \nu)$ est tracée pour une gamme d’énergie allant d’une résonance à une anti-résonance (5.7.d) face à une représentation équivalente des courbes expérimentales (5.7.c). On constate clairement que les principales tendances expérimentales sont bien reproduites par les courbes théoriques (pointillés bleus). Les résonances restaurées sous champ sont moins marquées que celle à champ

nul. On trouve également un excellent accord pour les valeurs de champ $\nu_B = 0.6, 0.8, 1$ auxquelles une faible variation des courbes est attendue en fonction du niveau de Fermi.

En conclusion, l'étude du transport dans un MWNT ($d \sim 8nm$), avec une courte distance entre contacts, nous permet la mise en évidence d'un régime de transport de type cavité de Fabry-Pérot désordonné à basse température. L'étude des courbes de magnétoconductance jusqu'à $35T$ entre une résonance et une anti-résonance révèle l'aplatissement des bandes au voisinage du CNP. L'ensemble de ces résultats est en très bon accord avec les simulations théoriques en fonction de l'énergie et du champ magnétique.

5.2 Formation des états propagatifs dans un nanotube semi-conducteur

Ce paragraphe et le suivant sont intimement liés car ils présentent des effets similaires. En effet, rappelons que la théorie prédit un mélange d'états à très fort champ tel que la structure de bande devient similaire aux niveaux de Landau du graphène pour des valeurs de $\nu \gg 1$, quelle que soit la chiralité du nanotube (paragraphe 1.4.2). Les mesures présentées ont été obtenues pour des champs pouvant atteindre $60T$ à $T = 100K$ et $150K$, sur deux tubes dont les parois externes présentent des métallicités différentes avec des distances courtes entre les contacts et des diamètres comparables. Ces expériences ont permis de mettre en évidence la formation d'états de Landau propagatifs (paragraphe 2.2.5), malgré la présence de désordre, en accord avec les simulations numériques modélisant les caractéristiques du transport par les états se propageant sur les flancs des nanotubes.

Les mesures présentées dans ce paragraphe concernent un tube à la paroi externe semi-conductrice dans un régime de transport faiblement diffusif caractérisé jusqu'à des valeurs de $\nu^2 \simeq 4$. L'émergence du niveau de Landau à énergie nulle combiné au décalage vers les hautes énergies des sous-bandes supérieures induit la fermeture du gap ainsi que la formation d'un état de conduction unique à fort champ ($\nu \geq 1.5$) quel que soit le niveau d'énergie.

5.2.1 Conductance en fonction de la tension de grille : Caractérisation du couplage et position des sous-bandes

Sur la figure 5.8.a est représentée la courbe de conductance en fonction de la tension de grille à $150K$ d'un MWNT de diamètre $d = 13 \pm 2nm$ (estimation AFM, figure 6.11 paragraphe 6.2) connecté en grille arrière d'épaisseur $t = 40 \pm 20nm$ et de distance entre les contacts de palladium $L \simeq 550nm$. La courbe $G(V_g)$ présente une forme en V caractéristique avec un minimum très marqué à $G = 0.4G_0$ en $V_{g,0} = 2V$. Sa conductance augmente de manière quasiment symétrique. L'augmentation de la conductance pour les grilles inférieures à $2V$ est légèrement plus rapide que pour les grilles positives. Par ailleurs, on note des doubles-inflexions nettes aux tensions de grille $V_g = 4$ et $0V$ et des variations de pentes plus larges à d'autres tensions de grilles (à $-3, -7V$ et $6, 10V$). Ces variations correspondent à des tensions de grille $V_g^* = |V_g - V_{g,0}|$ identiques ou proches : $V_g^* = 2V$ pour la première double inflexion et $V_g^* \in [5, 8]V$ ou $V_g^* \in [4, 8]V$ pour les suivantes.

Ces observations sont en accord avec le comportement attendu pour une paroi externe semiconductrice dans un régime faiblement diffusif. En effet, dans le cas de transistors à base

de nanotubes diffusifs, il a été reporté par Appenzeller et al. [Appenzeller 2004a] une compétition entre l'effet des barrières Schottky et l'apparition de nouvelles sous-bandes diffusives. En effet, cet article montre qu'à faible polarisation une première inflexion apparaît lorsque l'énergie de Fermi coïncide avec le bas de bande lorsque l'émission thermo-ionique devient non négligeable à travers la barrière Schottky. Une deuxième inflexion apparaît lorsque la barrière est assez fine et que le transport est dominé par la diffusion à l'intérieur du nanotube (paragraphe 2.3). On observe ainsi une conservation du régime 'en marche d'escalier' à plus haute température. Ce régime de transport apparaît raisonnable puisque nous savons que ces MWNT présentent effectivement des barrières Schottky à l'interface avec le palladium et un comportement balistique pour les nanotubes métalliques de distance $L \simeq 200nm$ [Lassagne 2006b, Lassagne 2007, Raquet 2008] et chapitre 5.1. On s'attend donc, pour un nanotube semiconducteur (bandes plus diffusives) avec une distance entre contact plus grande, à effectivement observer un régime de transport diffusif.

Remarque : L'observation d'un effet Aharonov-Bohm 6.2 et l'étude sous champ perpendiculaire 5.2.2 confirment cette analyse et permettent d'extraire un diamètre $d \simeq 14nm$ comme nous le verrons par la suite.

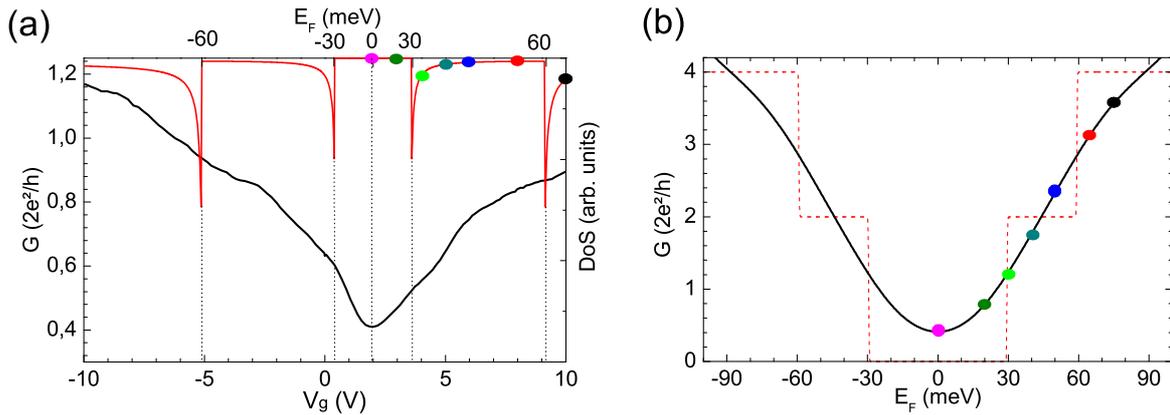


FIGURE 5.8 – (a) Conductance en fonction de la tension de grille à $T = 150K$ d'un nanotube semiconducteur de diamètre $14nm$. Le minimum correspondant au CNP est à $V_g = 2V$. La densité d'états est représentée en rouge pour une efficacité de grille évaluée numériquement à partir de l'épaisseur de grille nominale. Les inflexions coïncidant avec la position calculée des SvH laisse suspecter un régime faiblement diffusif combiné à des barrières Schottky. (b) Conductance d'un nanotube balistique avec des contacts transparents en fonction de l'énergie calculée à $0K$ et $150K$ pour un nanotube $(174,0)$. Les points de couleur font référence aux courbes de magnétoconductance 5.9 et 5.10.a.

Ainsi, nous avons calculé numériquement la DoS pour un nanotube zigzag $(178,0)$ semiconducteur ($d \sim 14.1nm$) et une épaisseur d'oxyde $t = 40nm$ en fonction de l'énergie et de la tension de grille (voir paragraphe 2.2.1), ainsi que la conductance de ce nanotube en régime balistique (contacts parfaits). On constate sur la figure 5.8.a que la position des singularités coïncide avec les inflexions dans la limite d'incertitude sur la grille et le diamètre (soit quelques meV/V) lorsqu'on situe le CNP à $V_{g,0} = 2V$. De plus, sur la figure 5.8.b, on constate que la caractéristique en 'marches d'escalier' à $T = 0K$ est fortement lissée à $T = 150K$. La

comparaison des courbes théoriques sans paramètres d'ajustement confirme les considérations qualitatives ci-dessus.

Le reste de l'analyse sera fait en fonction de l'énergie à partir de la correspondance définie ci-dessus.

5.2.2 Magnétoconductance : Vers un état propagatif unique

Sur la figure 5.9 sont représentées les courbes de magnétoconductance obtenues pour le même échantillon à $150K$ sous $56T$ pour des tensions de grille allant de 2 à $10V$ (marquées à champ nul sur le graphe 5.8.a). Ces courbes présentent de larges variations (allant jusqu'à $\Delta G = 0.2G_0$ soit une variation de 40% au CNP) et une forte dépendance en énergie. Les courbes passent progressivement d'une magnétoconductance positive au CNP à une magnétoconductance négative à fort dopage ($E_F = 60meV$). Elles convergent alors toutes vers une valeur unique de $G = 0.7G_0$ pour un champ magnétique $B \simeq 35T$ correspondant à une valeur normalisée de $\nu^2 \geq 2.5$ soit $\nu \gtrsim 1.5$. De manière plus détaillée, lorsque le niveau de Fermi est dans le gap ($E_F < 30meV$), la conductance augmente sous champ et sature pour des valeurs de $\nu \gtrsim 1.5$. *A contrario*, lorsque les électrons commencent à occuper la seconde sous-bande, la conductance est réduite et sature vers la même valeur pour des champs identiques. Les courbes intermédiaires (E_F dans la première sous-bande) présentent un léger minimum local dû à une compétition entre une première décroissance suivie d'une augmentation vers la valeur unique de $0.7G_0$.

La formation des niveaux de Landau dans un nanotube semiconducteur s'accompagne de la fermeture du gap au CNP ainsi que du décalage vers les hautes énergies des autres sous-bandes. Un premier test simple de cette hypothèse consiste donc à comparer la courbe au CNP avec un modèle d'activation thermique des porteurs dans la 1^{ère} sous-bande. L'équation donnant la fermeture du gap est connue théoriquement $E_g(\nu) = E_{g,0}/I_0(4\nu^2)$ (équation 1.30) où $E_{g,0}(eV) = 0.82/d(nm)$ est le gap à champ nul. Ainsi, en utilisant l'équation ci-dessous, valide pour un modèle de bandes plates au CNP à suffisamment haute température, nous pouvons clairement reproduire l'augmentation de conductance :

$$G_{CNP} = A_0 \cdot 2 \exp\left(\frac{E_g(\nu)}{kT}\right) + G_{int} \quad (5.4)$$

Les paramètres A_0 et G_{int} sont laissés libres et indépendants du champ. Ils permettent de prendre en compte respectivement l'existence de résistances de contact et interne, et d'une contribution des parois internes. Le diamètre d du nanotube est également laissé libre. Les valeurs extraites des 2 premiers paramètres ne permettent pas d'extraire de valeurs quantitatives car, à priori, rien n'indique que ceux-ci soient indépendants du champ (la variation de courbure des bandes devrait induire une variation du libre parcours moyen et du profil de barrière). Par contre, le fait que la courbe puisse être correctement reproduite seulement pour un diamètre $d = 14 \pm 0.5nm$ est une indication forte que la fermeture du gap domine la magnétoconductance comme représenté en pointillés sur la figure 5.9.

Afin d'aller plus loin dans l'analyse nous avons modélisé la magnétoconductance dans le formalisme de Landauer-Büttiker. Un premier modèle simple est obtenu à partir d'un nanotube parfait avec des contacts transparents. Seul le nombre de sous-bande à énergie fixée

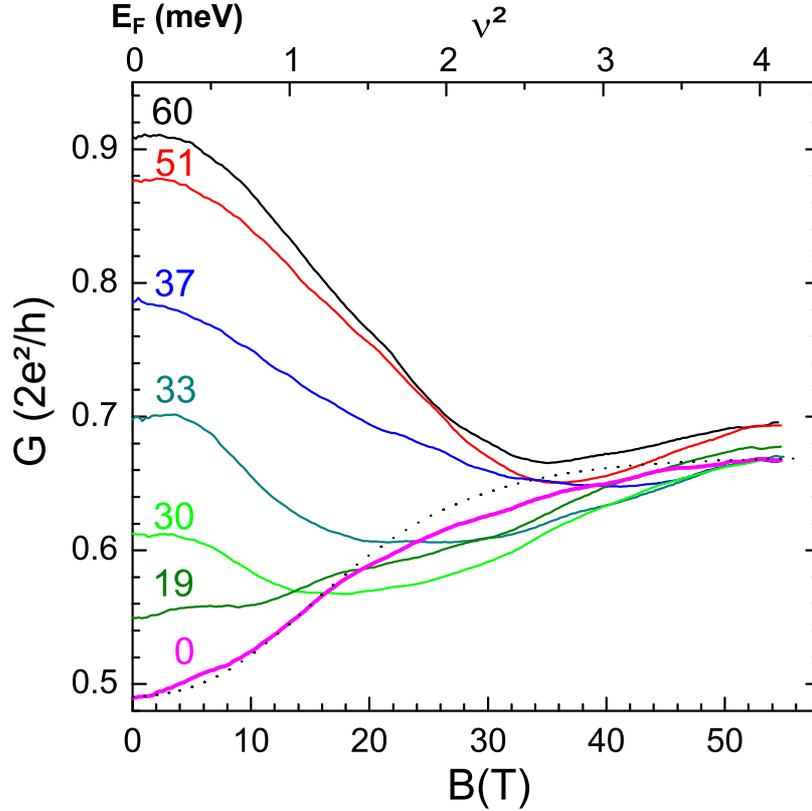


FIGURE 5.9 – Courbe de magnétoconductance sous $56T$ pulsés acquises sous diverses tensions de grille, $V_G \in [2V, 10V]$, soit de $0meV$ à $60meV$. La correspondance tension-énergie est déduite du calcul précédent. Les points à tension nulle sont marqués sur le graphe 5.8. La courbe en pointillé marque la courbe de conductance obtenue à partir d'un modèle d'activation thermique et de la fermeture théorique du gap sous champ pour un diamètre $d = 14nm$.

est alors pris en compte. Car, dans la cas balistique, seule la position des sous-bandes en fonction du champ va modifier la conductance.

La figure 5.10 à gauche représente les courbes $G(B)$ obtenues pour le cas parfait à $150K$ avec $d = 14nm$ pour un domaine d'énergie comparable. On obtient un très bon accord qualitatif avec les courbes expérimentales. Alors que la formation du niveau de Landau à énergie nulle s'accompagne d'une fermeture de gap, le décalage de la 2^{nde} sous-bande induit une diminution de conductance. Toutes les courbes convergent bien vers un premier niveau unique en $\nu \approx 1.5$ correspondant à l'occupation du premier niveau de Landau quelle que soit l'énergie.

Remarque : Le décalage des sous-bandes de plus haute énergie est obtenu à partir des courbes de Nemeč [Nemeč 2006] et de l'extrapolation donnée dans cette même référence pour passer d'un diamètre d connu à un diamètre d' quelconque (équation p.9 de cette même référence) $\rho_d(E, B) = \frac{d'}{d} \rho'_d \left(\frac{d}{d'} E, \frac{d^2}{d'^2} B \right)$. Nous ne intéressons pas à la DoS mais seulement à la position des sous-bandes. Ceci revient alors à considérer que l'énergie des sous-bandes est proportionnelle au diamètre et leur dépendance en champ proportionnelle à ν . Nous avons donc considéré que $\frac{E_i(\nu)}{E_i(\nu=0)}$ peut être extrapolé à partir de courbes théoriques. De manière rigoureuse,

seuls les nanotubes métalliques peuvent être traités à partir de cette relation. Mais nous avons vérifié que les valeurs extraites de différentes références [Lee 2003, Perfetto 2007, Nemeč 2006] (ainsi que que celles de ce chapitre) coïncident toutes à partir de cette loi d'échelle aussi bien dans le cas semiconducteur que métallique, pour des modèles où la courbure n'est pas prise en compte et des valeurs de $\nu < 4$ suffisantes pour nos mesures.

Afin d'analyser plus en détails la nature du transport lors de la formation de ce premier état de Landau, le système a été modélisé par un nanotube (17,0) faiblement désordonné connecté à deux nanotubes semi-infinis jouant le rôle d'électrodes. De manière identique au chapitre précédent, on utilise un désordre de type Anderson avec $W = 0.3\gamma_0$ dans le formalisme de Landauer-Büttiker et le décalage en énergie des sous-bandes est calculé avec un modèle de tight-binding et la substitution de Peirls à partir de l'influence du désordre sur l'Hamiltonien microscopique du système. Contrairement au chapitre précédent 5.1, les courbes sont moyennées sur quelques dizaines de configurations afin de supprimer les composantes interférentielles de la conductance (absentes à la température expérimentale). La valeur du désordre est choisie de manière à avoir un bon accord quantitatif avec les courbes expérimentales, en supposant une transmission totale due aux contacts de l'ordre de 0.5 afin d'être en accord avec les travaux précédents (paragraphe 5.1 et [Raquet 2008, Lassagne 2007]).

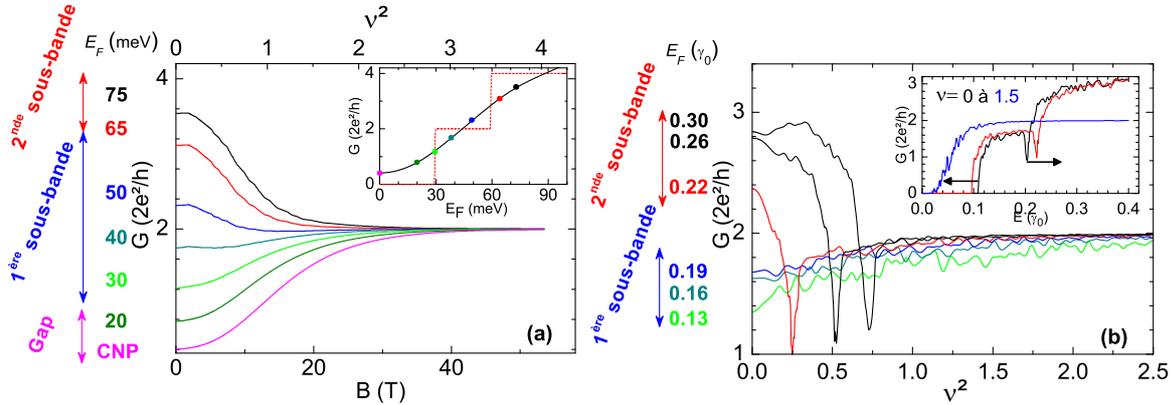


FIGURE 5.10 – (a) Magnétoconductance calculée pour le régime balistique à 150K correspondant à un nanotube semiconducteur de diamètre de 14nm. Les énergies sélectionnées vont du CNP à la seconde sous-bande électronique. *Insert* : Rappel de la conductance calculée en fonction de l'énergie à champ nul (figure 5.8). (b) Magnétoconductance calculée pour un nanotube (17,0) faiblement désordonné $W = 0.3$ et moyennée sur 10 configurations de désordre pour les deux premières sous bandes. *Insert* : Conductance en fonction de l'énergie pour différentes valeurs de ν allant de 0 à 1.5. Les flèches symbolisent le décalage en énergie des deux premières sous-bandes sous champ magnétique.

L'insert de la figure 5.10 à droite présente la dépendance en énergie de la conductance pour des valeurs de ν allant de 0 à 1.5. La conductance augmente à chaque fois que l'énergie correspond à l'apparition de nouvelles sous-bandes en passant par une diminution prononcée de la conductance au niveau des SvH. Ces courbes montrent clairement les décalages en énergie des différentes sous-bandes (fermeture du gap et décalage vers le haut de la seconde

sous-bande). A la lumière de celle-ci, la figure principale se comprend rapidement. Même en présence de désordre les courbes convergent vers une valeur unique de $2G_0$ en accord avec l'image des états (de flanc) se propageant sans diffusion (en raison de leur séparation sur les bords opposés pour des sens de propagation opposés). Cette image est également supportée par des calculs de conductance en fonction de la longueur faits à plus fort désordre $W = 0.8$, où l'on constate que la dépendance de la conductance exponentielle à champ nul (transition vers une localisation d'Anderson ([Avriller 2007b])) devient linéaire et de faible pente en fonction de la longueur lorsque ces états se forment à $\nu \geq 1.5$ (non reproduit ici). De plus, la diminution liée à la perte d'une sous-bande s'accompagne d'un minimum lié au passage de la singularité au niveau de Fermi. Celle-ci nous offre une première piste d'explication de la présence d'une diminution à bas champ pour les courbes d'énergie intermédiaire sachant que l'énergie thermique est de l'ordre de grandeur de l'énergie interbandes et viendra moyenniser ces diminutions. Un modèle prenant en compte la dépendance en champ magnétique de la transmission aux barrières Schottky ainsi que la diffusion dans le nanotube serait nécessaire pour détailler la dépendance en énergie du minimum expérimental des courbes de magnétoconductance. Ces simulations reproduisent tout de même qualitativement les principales particularités des courbes expérimentales. La transmission aux contacts peut également être invoquée pour justifier l'écart en valeur absolue entre la conductance expérimentale ($0.7 \frac{2e^2}{h}$) et théorique ($2 \frac{2e^2}{h}$) à fort champ.

En bref, l'étude de la conductance à $150K$ d'un MWNT ($d \sim 12nm$) est présentée en fonction de la tension de grille et sous champ magnétique intense. L'ensemble de l'analyse permet de montrer que nous sondons principalement le transport via une paroi externe semiconductrice pour des énergies atteignant la 2^{nde} sous-bande. L'application d'un champ magnétique normal à l'axe entraîne la convergence de la conductance vers une valeur unique, quel que soit le dopage. Celle-ci est due à la formation de niveaux de Landau entraînant la fermeture du gap et le décalage vers les hautes énergies de la seconde sous-bande. La nature propagative du niveau de Landau au voisinage du CNP est en accord avec les modèles basés sur des nanotubes balistiques et faiblement diffusifs à champ nul.

5.3 Réintroduction de la rétrodiffusion et ancrage du niveau de Fermi dans un nanotube métallique

Les mesures présentées dans ce paragraphe concernent un tube de paroi externe métallique dans un régime de transport quasi-balistique caractérisé jusqu'à des valeurs de $\nu^2 \simeq 8$. D'une part, le décalage vers les hautes énergies de la $1^{ère}$ sous-bande dispersive est également observé. D'autre part, une magnétoconductance négative forte en accord avec la réintroduction de la rétrodiffusion est observée pour la première fois (alors que la $1^{ère}$ prédiction théorique date de 1997 [Ando 1997, Ando 1998]). De manière encore plus spectaculaire, l'ensemble des courbes présente la même décroissance car toutes les tensions de grille convergent vers le CNP sous l'effet du champ.

Note : La caractérisation de grille apparaîtra en détails au chapitre suivant. En effet, la correspondance tension de grille - énergie peut être obtenue à partir du champ magnétique parallèle (chapitre 6.1) ainsi que le diamètre de la paroi externe $d = 17.3 \pm 0.5nm$ en accord

avec l'estimation AFM $d = 18 \pm 1nm$. Celle-ci nous permet également de vérifier la distance entre contact $L \simeq 150nm$. L'épaisseur de grille est de $t = 40 \pm 10nm$, l'épaisseur nécessaire pour simuler l'effet de grille étant quant-à-elle de $t = 65 \pm 5nm$ en raison d'un probable écrantage du potentiel de grille par les contacts (négligeables dans les cas précédents car les paramètres caractéristiques t et/ou L étaient plus importants).

5.3.1 Champs intermédiaires : Perte d'une sous-bande à haute énergie, diffusion par les SvH

Avant de considérer le domaine complet de champ magnétique jusqu'à $60T$, focalisons-nous sur des domaines d'énergie et de champ où les effets sont comparables à ceux présentés dans le chapitre précédent. La figure 5.11.a présente les courbes de conductance obtenues pour des énergies correspondant au bas de la 1^{ère} bande diffuse ($E_1 \sim 70meV$) et pour des valeurs de champ magnétique allant jusqu'à $B = 21T$ soit $\nu \simeq 1.5$. Les courbes obtenues pour des énergies de 71 à $73 meV$ à $100K$ ($V_g = 8, 9$ et $10V$) sont représentées sur la figure de gauche. On constate une légère diminution de la conductance suivie d'un minimum local décalé sous champ lorsque l'énergie augmente. De manière similaire au cas semiconducteur, la sous-bande va se déplacer vers les hautes énergies lors de l'application du champ. Si l'on suit le décalage de ce minimum entre 70 et $80 meV$ (soit en considérant trois courbes de plus que celles représentées), on trouve une dépendance expérimentale de $dE/dB = 3 \pm 0.5meV/T$. La comparaison entre expérience et théorie est représentée sur la figure 5.11.b. Le décalage en énergie $E_i(\nu)$ théorique est obtenu à partir de l'extrapolation décrite au chapitre précédent [Nemec 2006]. La courbe peut être ajustée par une droite pour $B \in [5, 15]T$ de pente $dE_{th}/dB = 3.21 \pm 0.02meV/T$. La pente obtenue expérimentalement pour des énergies similaires est en bon accord avec les variations théoriques.

Malgré tout, un décalage important entre les données théoriques et les points expérimentaux est apparent. Afin d'approfondir l'analyse, nous pouvons observer la dépendance en température de la courbe à $8V$ sur la figure 5.11.c. Ainsi, lorsqu'on diminue la température à $30K$ puis à $4K$, on constate l'apparition de fluctuations (ou oscillations) supplémentaires liées à l'apparition d'oscillations de type Fabry-Pérot similaires au chapitre 5.1. L'allure de la courbe à $4K$ ne peut pas être analysée en détail car le motif attendu à cette énergie est lié à la présence de 6 bandes. Par ailleurs, on constate clairement que le minimum devient beaucoup plus marqué comparé aux fluctuations. La variation relative entre le minimum de conductance et celle à $\nu = 1.5$ passe de $\frac{\Delta G}{G} \simeq 5\%$ à $100K$ à $\frac{\Delta G}{G} \simeq 50\%$ à $4K$. Ce minimum se décale également vers de plus bas champs au fur et à mesure que la température diminue. Ainsi, lorsqu'on s'affranchit expérimentalement du moyennage en température, on retrouve une figure beaucoup plus proche de celle attendue en terme d'augmentation relative de la diffusion pour le passage d'une SvH au niveau de Fermi. Sur la figure 5.11.d, est représentée cette même courbe à $4K$ avec la courbe théorique obtenue pour un nanotube (10, 10) présentant un faible désordre (ballistique au CNP) pour un potentiel comparable $E = 0.35\gamma_0$. Dans les deux cas, le niveau de Fermi est dans la 2^{nde} sous-bande et proche du bas de celle-ci à champ nul ($E_F/E_{SvH} \sim 1.05 - 1.1$). Ainsi, même en présence d'un faible désordre, on constate bien une augmentation drastique de la diffusion liée au passage de la SvH.

Nous retrouvons la perte d'une sous-bande comme pour le nanotube semiconducteur. La présence de ce minimum plus marqué peut être justifiée par le fait que les singularités sont plus espacées en énergie dans un nanotube métallique (ici, nous avons $30meV$ pour

5.3. Réintroduction de la rétrodiffusion et ancrage du niveau de Fermi dans un nanotube métallique 115

le semiconducteur et 70meV pour le métallique), donc moins sensibles à la distribution en température. De plus, la SvH d'un nanotube métallique va être environ 2 fois plus marquée car elle correspond à l'apparition de 4 nouvelles bandes en E_1 .

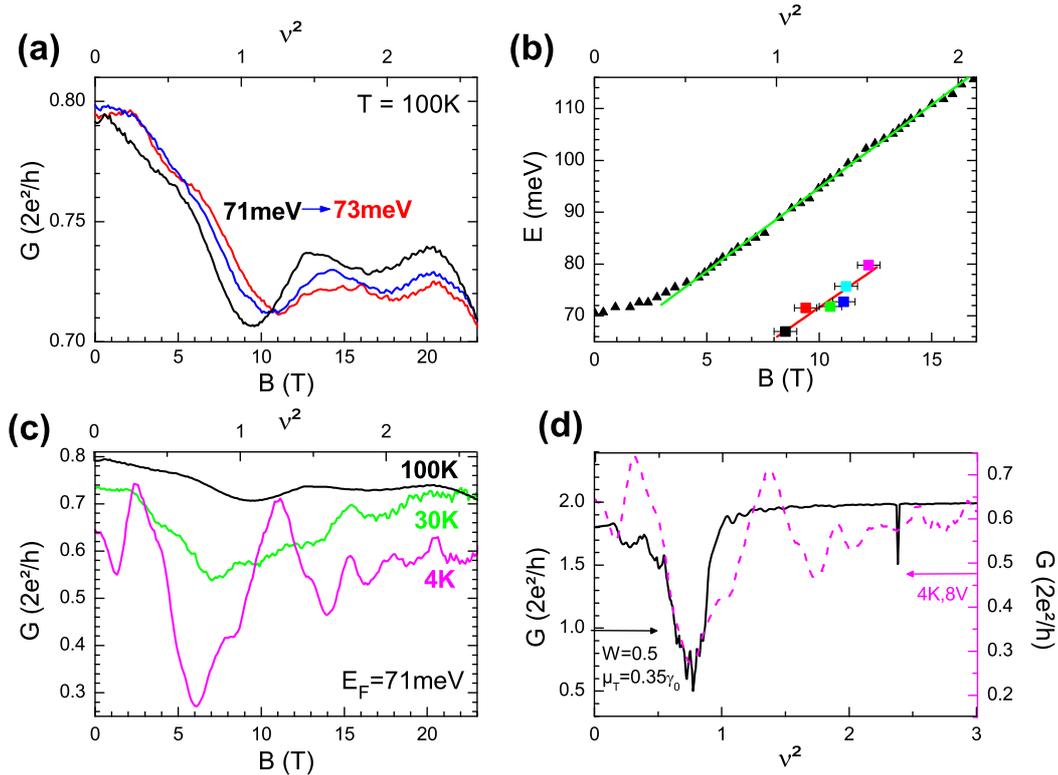


FIGURE 5.11 – (a) Magnétoconductance transverse obtenue pour un MWNT ($d \simeq 17.5\text{nm}$) de paroi externe métallique à 100K , tracée pour des champs magnétiques intermédiaires et des énergies correspondant au bas de la première sous-bande diffuse. Les courbes sont représentées pour trois énergies, toutes les courbes diminuent et passent par un minimum local avant d'atteindre le même plateau de conductance. Le minimum est décalé vers les hauts champs en augmentant l'énergie. (b) Dépendance théorique de la première SvH (triangles noirs) et données expérimentales des minima locaux à 100K en fonction du champ (carrés). Les traits représentent les ajustements linéaires obtenus pour des valeurs d'énergie comparables. (c) Évolution en température de la courbe à $E_F = 71\text{meV}$. Le minimum est de plus en plus marqué. A 4K des oscillations de type Fabry-Pérot se superposent. (d) Comparaison de la courbe expérimentale à 4K et $E_F = 71\text{meV}$ à celle du graphe précédent à $0.35\gamma_0$ soit pour des énergies similaires en bas de première sous-bande.

5.3.2 Forts champs : Rétrodiffusion au CNP et modulation du couplage de grille par le champ

Les courbes de conductance obtenues sur l'intégralité du champ magnétique sont présentées sur la figure 5.12, pour des énergies $E_F \in [0, 100] \text{meV}$ ($V_g \in [4; 20V]$). Elles présentent toutes une très large diminution pour des champs magnétiques $B \geq 35T$ et convergent toutes vers un même régime de transport quel que soit le dopage électrostatique. Pour les énergies proches du point de neutralité de charge de 0 à 45meV , dans la bande métallique, la conductance dépend d'abord faiblement du champ avant de subir une diminution drastique au-delà de $\nu \approx 1.7$. Cet effet est la première évidence expérimentale de la réintroduction de la rétrodiffusion due à l'aplatissement des bandes sous champ magnétique. Les courbes présentées précédemment ainsi que celles à plus haute énergie tendent également vers ce même régime de conductance. En effet, comme nous le démontrerons, le niveau de Fermi va s'ancrer au CNP à fort champ quelle que soit la tension de grille.

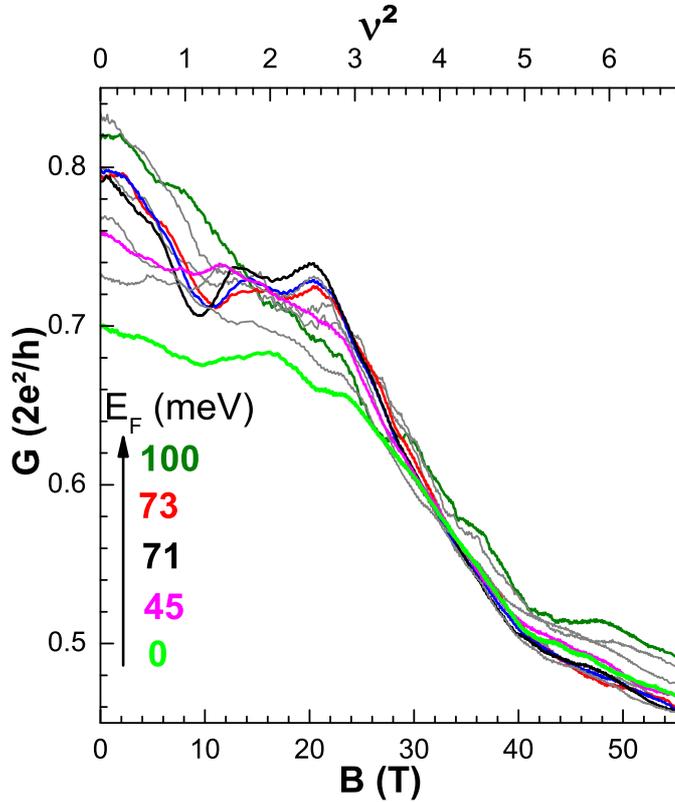


FIGURE 5.12 – Courbes de magnétoconductance en champ normal à l'axe à $100K$ d'un MWNT de paroi externe métallique ($d \simeq 17 \text{nm}$). Les énergies vont de 0meV à 110meV , soit des tensions de grille de 4 à $20V$. Les correspondances tension-énergie sont déduites des oscillations Aharonov-Bohm en champ parallèle (paragraphe 6.1).

Afin d'explicitier les effets de réintroduction de la rétrodiffusion (§2.2.5) et d'ancrage du niveau de Fermi, les calculs théoriques obtenus pour un nanotube (10,10) avec un désordre $W = 0.5\gamma_0$ sont présentés sur la figure 5.13. La figure 5.13.a représente les DoS du nanotube

(10,10) et d'un nanotube métallique de diamètre $17.3nm$ afin de faciliter la comparaison. La figure 5.13.b représente les calculs similaires au cas précédent (semiconducteur) où le potentiel du tube ($\mu_T = E_F/\gamma_0$) est fixé et indépendant du champ. Ce modèle permet de mettre en évidence le passage d'un régime balistique à un régime très diffusif au CNP ($\mu_T = 0.01$) ainsi que le passage par un minimum pour les courbes à plus forte énergie (telles que $\mu_T > \mu_{SvH}$) décalé sous champ à mesure que l'énergie des porteurs augmente. Ce dernier constat étant en accord avec les détails donnés pour le paragraphe précédent (figure 5.11.b). Par ailleurs, les simulations pour des énergies éloignées du CNP ($\mu_T \gg 0.2$) convergent vers la valeur unique de $2G_0$ liée à la formation de l'état propagatif unique à fort champ.

Ce désaccord entre théorie et expérience est dû à une distinction importante entre les deux cas. En effet, les mesures sont effectuées à *tension de grille fixée*, donc à *densité de charges constante*. Or la DoS est fortement dépendante du champ. Il en va donc de même de son intégrale dont on déduit le nombre de charges dans le système (cf.chapitre 2). L'apparition du niveau de Landau au CNP s'accompagnant de l'apparition d'une singularité croissant sous champ, nous pouvons qualitativement anticiper un nombre de charges croissant au CNP donc une diminution du niveau de Fermi correspondant à une tension de grille donnée. Afin de déterminer l'équilibre entre le potentiel électrostatique et la densité de charge, le potentiel électrostatique du tube ($\mu_T = E_F/\gamma_0$) est calculé de manière auto-cohérente numériquement en fonction du potentiel de grille ($\mu_G = eV_g/\gamma_0$) et du champ magnétique (ici ν). La situation d'équilibre entre la charge électronique et la charge électrostatique se résume par la solution μ_T de l'équation :

$$\kappa\{\mu_T - \mu_G\} = \int_0^{-\mu_T} \rho(E, \nu) dE \quad (5.5)$$

Où $\kappa = C_g/C_0 = 0.8$, la capacité de grille normalisée, est choisie de manière à être équivalente à celle de l'échantillon expérimental (avec $C_0 = \frac{2e^2}{\gamma_0 a} \approx 4.4.10^{-11} F.m^{-1}$, l'unité de capacitance). Sur la figure 5.13.c, la relation $\mu_T(\nu)$ est tracée pour différents potentiels de grille. On montre ainsi que quel que soit le potentiel de grille, on observe un ancrage du potentiel du tube vers le CNP sous fort champ. Celui-ci intervient même pour des potentiels de grille ($\mu_G = 0.55$) induisant un potentiel du tube dans la première bande diffuse à champ nul. Les flèches indiquent les potentiels de la figure 5.13.b afin de comparer directement avec les résultats de la figure 5.13.d tracés à μ_G fixé. On constate alors clairement que pour un même désordre, toutes les courbes présentent une forte diminution de la conductance liée à cette variation du niveau de Fermi sous champ. Les courbes dans la bande métallique convergent rapidement vers le CNP et présentent une diminution rapide et forte de la conductance. Sur les courbes à plus forts dopages (en particulier, $\mu_G = 0.55$ soit $\mu_T(\nu = 0) = 0.33$), on retrouve le passage de la SvH, suivi du plateau de conductance avant d'observer l'ancrage du niveau de Fermi en accord avec nos mesures.

Remarque : Ce dernier effet n'est pas observé sur le nanotube semiconducteur. L'explication la plus simple est que la fermeture du gap n'intervenant qu'à $\nu \simeq 1.5$, l'augmentation de la DoS au CNP ne sera critique que pour des champs que nous n'observons pas expérimentalement. Mais il est également probable que le gap se ferme suffisamment pour constater la formation d'un niveau unique à $T = 150K$ mais ne se ferme jamais complètement. En effet, les résultats théoriques sont (quelque peu) contradictoires à ce sujet selon si les arguments viennent d'un modèle tight-binding ([Nemec 2006, Saito 1994], oscillation du gap) ou

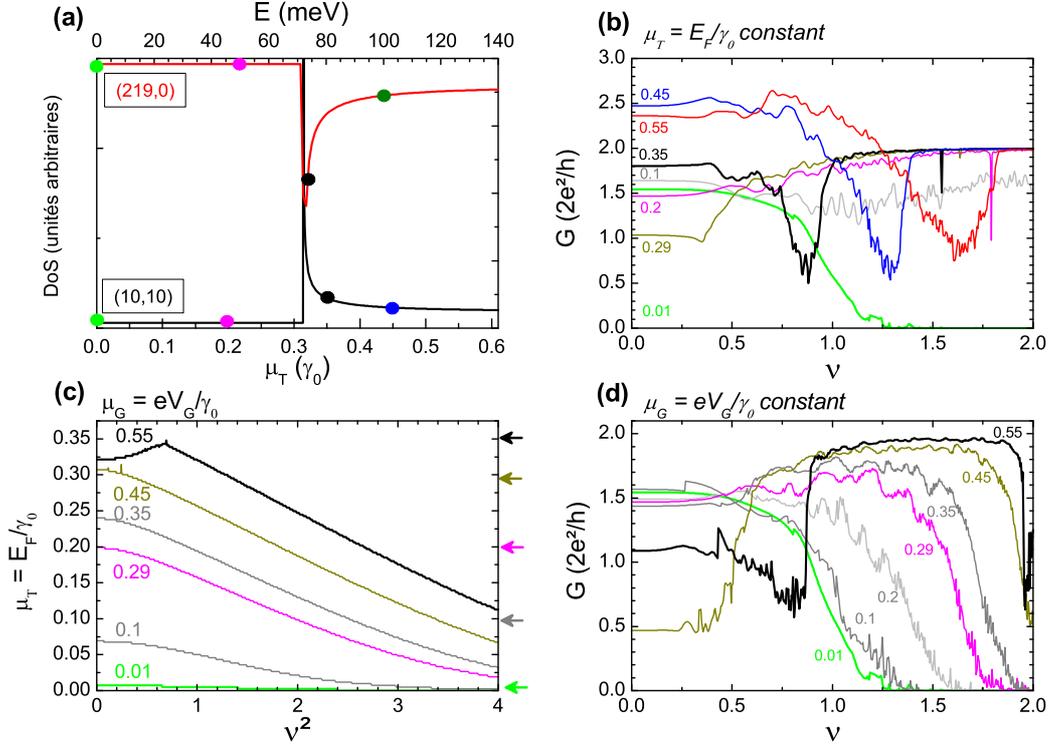


FIGURE 5.13 – (a) Densité d'états d'un nanotube (10,10) utilisé dans les simulations (μ_T) ainsi que d'un nanotube (219,0) (E_F) afin de montrer les correspondances en énergie par rapport aux sous-bandes à champ nul. Les points se réfèrent à quelques courbes des figures (b) et 5.12. (b) Courbes de magnétoconductance $G(\nu)$ calculées pour un nanotube (10,10) faiblement désordonné $W = 0.5\gamma_0$ dans un régime quasi-balistique. Celles-ci sont calculées pour différents potentiels du NT fixés dans les bandes métalliques et la première sous-bande diffuse. (c) Calcul auto-cohérent du potentiel du tube $\mu_T(\nu)$ à différents potentiels de grille μ_G pour un couplage $\kappa = 0.8$. Les flèches représentent les potentiels de la figure (b) pour faciliter la comparaison entre les courbes à μ_G et celles à μ_T fixé. (d) La prise en compte de la densité de charges constante permet de reproduire plus fidèlement les données expérimentales à potentiel de grille fixé. L'influence du décalage du potentiel du tube vers le CNP apparaît à travers la réintroduction de la rétrodiffusion sur l'ensemble des courbes.

d'arguments de supersymétrie ou $k.p$ ([Ando 1997, Lee 2003], fermeture complète).

Les courbes théoriques prédisent une chute complète de la conductance vers un état complètement isolant. Nos courbes expérimentales subissent effectivement une diminution drastique de la conductance pour des valeurs de ν comparables ($\in [1, 2]$). Ensuite la pente diminue vers $\nu^2 \approx 1.5$ à $0.5G_0$ mais gardent la même valeur pour l'ensemble des courbes. Cet effet peut-être attribué au transport par des parois plus internes encore conductrices. Cette valeur est d'ailleurs comparable à celle de la conductance dans le gap de l'échantillon précédent à

champ nul.

En conclusion, la magnétoconductance obtenue sur un MWNT ($d \sim 18nm$) de paroi externe métallique est analysée pour des dopages allant du CNP à la 1^{ère} sous-bande diffuse. La présence d'un minimum local à bas champ sur les courbes à fort dopage permet la mise en évidence du déplacement vers les hautes énergies de la sous-bande diffuse de manière similaire au cas rencontré sur une paroi semiconductrice. L'ensemble des courbes converge vers une valeur commune décroissante pour des champs supérieurs à $30T$ (soit $\nu^2 = 2$). Ces courbes correspondent à la première mise en évidence expérimentale de la réintroduction de la rétrodiffusion. Cet effet s'accompagne d'une augmentation drastique de la DoS entraînant un ancrage du niveau de Fermi vers le CNP quel que soit le dopage électrostatique initial.

5.4 Conclusion : Émergence, propagation et rétrodiffusion dans les niveaux de Landau des nanotubes

L'ensemble des mesures présentées dans ce chapitre concerne la mise en évidence expérimentale de la formation d'états de Landau sur les parois externes de MWNT sous un champ magnétique perpendiculaire à leur axe, par l'étude de la magnétoconductance de transistors à nanotubes individuels en régimes de transport quasi-balistiques ou faiblement diffusifs. Dans la première partie, l'étude de la modulation des résonances dans un régime de cavité Fabry-Pérot a permis d'augmenter fortement la sensibilité du système étudié ($d = 8nm$) sous $35T$. L'observation de l'aplatissement des bandes au voisinage du CNP a ainsi permis de révéler l'émergence d'un niveau de Landau à énergie nulle. L'étude à plus fort champ magnétique de deux autres nanotubes de plus gros diamètres ont permis l'observation directe des états propagatifs associés à ce niveau et d'effets prédits, pour certains, depuis plus de 10 ans sans évidence expérimentale. La décroissance de la magnétoconductance à fort dopage dans les deux échantillons ont révélé le décalage vers les hautes énergies des sous-bandes dispersives formant le niveau de Landau supérieur. La formation du niveau de Landau au CNP a entraîné quant-à-elle une magnétoconductance positive liée à la fermeture du gap du nanotube semi-conducteur et la réintroduction de la rétrodiffusion dans un nanotube métallique. Enfin, nous avons également observé un effet original lié à la combinaison de l'augmentation de la DoS et des contraintes expérimentales, les mesures étant faites à potentiel électrostatique fixé : l'ancrage du niveau de Fermi au CNP quelle que soit sa valeur à champ nul.

Effet Aharonov-Bohm multi-bandes

Sommaire

6.1	Identification de l'énergie de Fermi et du régime de transport dans un nanotube métallique par effet Aharonov-Bohm	116
6.1.1	Dépendance en température de la conductance en fonction de l'énergie	117
6.1.2	Magnéto-oscillations de la conductance : Signature de la métallicité, du diamètre et de l'énergie des porteurs	119
6.1.2.1	Résultats Expérimentaux	119
6.1.2.2	Analyse	121
6.1.3	Écart au régime balistique de bandes plates : barrières Schottky et défauts résonants	125
6.1.3.1	Effet des barrières Schottky	125
6.1.3.2	Hypothèse de défauts résonants côté p	127
6.2	Conductance sous champ parallèle d'un nanotube semiconducteur : Modulation des extrema de magnétoconductance en régime diffusif	129
6.2.0.3	Résultats expérimentaux	130
6.2.0.4	Analyse	131
6.3	Conclusion : Le champ magnétique, un outil pour la caractérisation des MWNT	133

Les échantillons étudiés dans ce paragraphe sont les deux derniers du paragraphe précédent, aux mêmes températures. En champ parallèle à leur axe, plusieurs quantum de flux vont pouvoir passer à travers la section des parois externes. L'étude détaillée de l'amplitude et de la phase des oscillations induites par le décalage des sous-bandes nous permet de caractériser en détails la métallicité de la paroi externe, ainsi que le niveau de Fermi associé à un potentiel de grille donné. Nous verrons également que le régime de transport est difficilement caractérisable uniquement avec les courbes de conductance en énergie. Le champ magnétique va nous permettre d'identifier, en particulier, les effets des barrières Schottky ainsi que des défauts résonants en énergie. Dans la paroi semiconductrice, la caractéristique en énergie nous ayant déjà permis d'évoquer un régime faiblement diffusif, nous verrons comment celui-ci peut expliquer pourquoi nous n'observons qu'une fermeture de gap par période, contrairement aux prédictions théoriques.

6.1 Identification de l'énergie de Fermi et du régime de transport dans un nanotube métallique par effet Aharonov-Bohm

Le nanotube étudié dans ce paragraphe est le même que celui présenté au chapitre 5.3. L'observation AFM (figure 6.1) avant les mesures indique un diamètre de $d = 18 \pm 1 \text{ nm}$ et

une distance entre contacts de $L = 125 \pm 20nm$, la préparation de l'échantillon ayant été faite sur un substrat à oxyde aminci. Ce dispositif présente une magnétoconductance, sous champ parallèle à son axe, oscillant sur plusieurs périodes à différentes tensions de grille, et ce jusqu'à la température ambiante. Après une première caractérisation en fonction de la tension de grille, nous montrons comment le champ parallèle permet de confirmer de manière univoque le diamètre. Un modèle basé sur l'hypothèse d'un transport balistique et des bandes plates aux contacts permet d'estimer l'énergie des porteurs en fonction de la grille en s'appuyant sur les changements de phase (magnétique) des oscillations associées à la présence des sous-bandes $1D$. Nous verrons cependant que ce modèle simple ne permet pas de rendre compte de certains détails des courbes expérimentales et nous invoquerons qualitativement les effets des barrières aux contacts et les effets de défauts localisés en énergie.

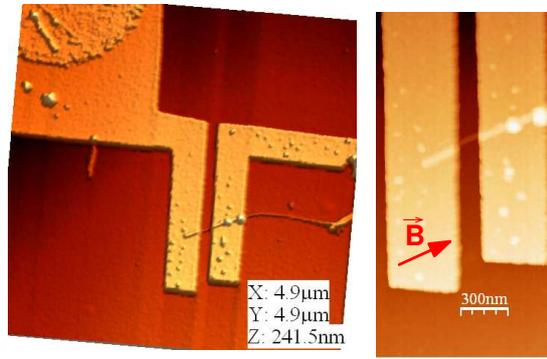


FIGURE 6.1 – Observation AFM d'un MWNT connecté de diamètre $d = 18 \pm 1nm$. La distance entre les contacts est $L = 125 \pm 20nm$.

6.1.1 Dépendance en température de la conductance en fonction de l'énergie

Les figures 6.2 présentent les caractéristiques de conductance différentielle en fonction de la tension de grille entre $-10V$ et $+10V$ acquises sous polarisation alternative ($v_b = 0.1mV$). La courbe à $T = 300K$ est obtenue à l'air, sous pression atmosphérique et présente une hystérésis de tension de grille de plusieurs volts. L'échantillon est ensuite pompé durant $24h$ avant la descente en température et les mesures sous champ magnétique. L'hystérésis est alors réduite à une valeur inférieure à $1.5V$ à $100K$ (non montré ici). La courbe de conductance à $300K$ est comprise entre $1.2\frac{2e^2}{h}$ et $1.02\frac{2e^2}{h}$ et nous permet seulement d'illustrer l'effet du dégazage en comparaison avec celles à plus basses températures.

La conductance à $99K$ (courbe verte, figure 6.2.a) passe par un minimum $G = 0.6\frac{2e^2}{h}$ en $V_g = 1.7V$, la courbe croît de manière asymétrique jusqu'à $0.7\frac{2e^2}{h}$ à $10V$ et $1.1\frac{2e^2}{h}$ à $-10V$. Lorsque la température diminue jusqu'à $40K$, le minimum devient plus marqué alors que la conductance évolue peu aux fortes tensions de grille. La caractéristique à $40K$ commence à présenter des plateaux faiblement marqués mais reproductibles. Cette caractéristique $G(V_g)$ peut être assimilée à celle d'une paroi externe semiconductrice tel que nous l'avons décrit au chapitre 5.2.1, bien que le minimum soit moins marqué. Il peut aussi s'agir d'une paroi métallique en présence de défauts résonants autour de $V_g \simeq 2V$. Les mesures sous champ

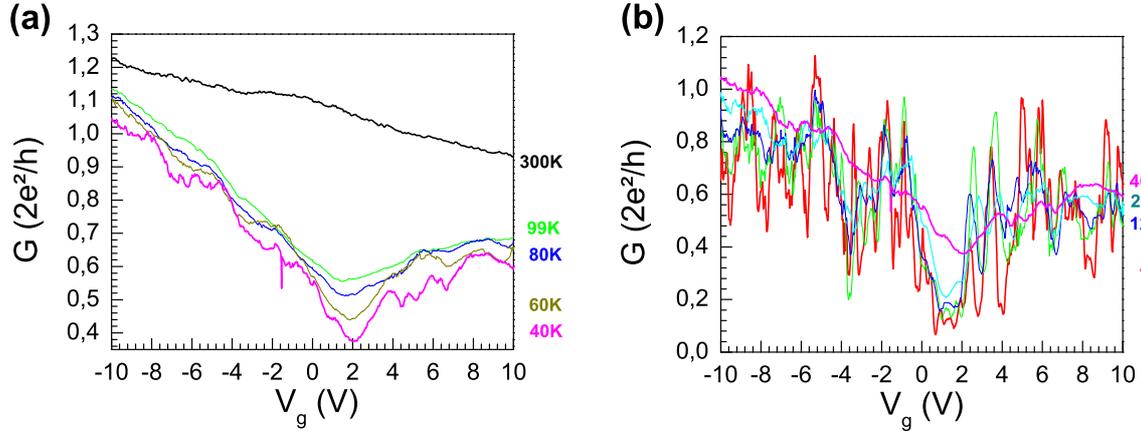


FIGURE 6.2 – Conductance différentielle en fonction de la tension de grille (sous une tension de polarisation efficace de $v_b = 0.1mV$). (a) Courbe à $T = 300K$ sous conditions ambiantes. Courbes entre $T = 100K$ et $40K$ montrant la formation d'une courbe en V asymétrique. (b) Courbes entre $T = 40K$ et $4K$: la conductance moyenne varie peu en température sauf aux environs du minimum où la diminution de conductance est notable. Des oscillations de type Fabry-Pérot désordonné apparaissent sauf au voisinage du minimum.

magnétique valideront cette seconde hypothèse.

Les courbes de conductance entre $40K$ et $4K$ sont présentées sur la figure 6.2.b. Alors que la valeur moyenne de la conductance reste constante à énergie fixée à partir de $20K$, des fluctuations apparaissent dont l'amplitude augmente lorsque la température diminue. Plus précisément, dans le domaine entre $0V$ et $2V$ le minimum devient plus prononcé et s'accompagne d'oscillations de très faibles amplitudes d'environ $0.02\frac{2e^2}{h}$. Pour des tensions de grilles comprises entre $2V$ et $10V$, et similairement entre $0V$ et $-10V$, des oscillations de plus fortes amplitudes se forment jusqu'à atteindre environ $0.4\frac{2e^2}{h}$ à $4K$. Celles-ci évoquent un régime de cavité Fabry-Pérot désordonné similaire à celui décrit au chapitre 5.1. Sous fortes tensions de grille, positives et négatives, les modulations se complexifient évoquant l'apparition de nouvelles sous-bandes. Un traitement quantitatif de ces courbes est hasardeux en raison du nombre de sous-bandes non connu à ce stade et des dispersions $E(k)$ non linéaires à haute énergie. De même, le traitement sur de faibles domaines de grille ne nous permet de considérer qu'un faible nombre d'oscillations, ce qui rend peu précis la détermination des périodes. A titre indicatif la transformée de Fourier dans le domaine $[2V; 8V]$ à $4K$ donne ainsi une période principale de $\Delta V_g = 1 \pm 0.3V$. Si nous considérons une épaisseur d'oxyde comprise entre $40nm$ et $60nm$, ceci correspond à une distance entre contacts de $L_{FP} \sim 55nm$ (équation 2.36). La longueur ainsi obtenue est deux fois inférieure à la distance entre contact mesurée à l'AFM de $L = 125 \pm 20nm$. Or nous avons vu que la présence de défauts entraîne l'apparition de fluctuations supplémentaires. Le régime observé dans ce domaine est probablement de type Fabry-Pérot désordonné, et nous ne pouvons pas résoudre la période principale attendue d'environ $2V$ par transformation de Fourier sur un domaine de seulement $6V$.

L'analyse de la conductance en fonction de la tension de grille et de sa dépendance en température permet d'extraire quelques hypothèses générales sur le régime de transport ob-

servé. Bien que des effets quantiques apparaissent au dessous de $40K$, ces seules mesures se révèlent insuffisante pour déterminer sans équivoque les régimes de transport et la métallicité de la paroi externe.

6.1.2 Magnéto-oscillations de la conductance : Signature de la métallicité, du diamètre et de l'énergie des porteurs

L'étude en champ magnétique parallèle à l'axe du nanotube révèle sur plusieurs périodes et plusieurs sous-bandes un effet Aharonov-Bohm permettant d'identifier la métallicité de la paroi externe ainsi que des correspondances entre le niveau de Fermi et la tension de grille sans calcul ni paramètre d'ajustement. Nous montrons dans cette partie comment des considérations dans un régime 'parfait' (nanotube balistique et bandes plates aux contacts) permettent de rendre compte des principales caractéristiques des courbes de magnétoconductance ainsi que de l'estimation du niveau de Fermi.

6.1.2.1 Résultats Expérimentaux

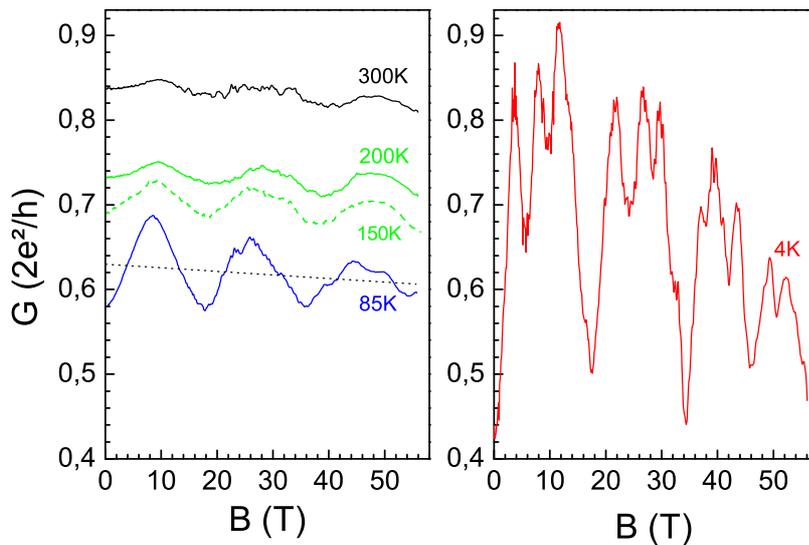


FIGURE 6.3 – Courbes de magnétoconductance en $V_g = 10V$ de $T = 300K$ à $4K$. On distingue des oscillations sur 3.3 périodes dès les hautes températures, leur amplitude augmente lorsque la température diminue. Des oscillations se superposent à $4K$ comme attendu lorsque le régime de transport devient cohérent. On note une composante monotone, constante en température. (les traits pointillés représentent la monotone à $300K$).

Les courbes de magnétoconductance à $V_g = 10V$ jusqu'à $B = 57T$ et à différentes températures, de $T = 300K$ à $T = 4K$, sont représentées sur la figure 6.3. Toutes les courbes présentent une légère diminution de la conductance sous champ magnétique, dont l'amplitude est pratiquement indépendante de la température. Son origine reste encore indéterminée. De

manière plus spectaculaire, on distingue des oscillations sous champ magnétique dès $300K$. Leur amplitude augmente lorsque la température diminue. Des fluctuations se superposent à ces oscillations principales à basse température. Nous pouvons raisonnablement considérer que ces fluctuations sont liées à celle de la conductance en tension de grille. On s'attend à des dépendances complexes, en particulier à forte tension de grille, considérant celles en énergie. Leur suivi sur une grande gamme de tension de grille nécessiterait ainsi une étude beaucoup trop longue en champ magnétique pulsé [Raquet 2008, Kong 2001]. Afin de nous affranchir des oscillations en dehors du régime cohérent, nous allons étudier les courbes de magnétoconductance en fonction de la tension de grille à $T = 100K$.

Les courbes $G(B)$ à différentes tensions de grille présentent des oscillations sur un peu plus de trois périodes (figure 6.4). Lorsqu'on détaille les courbes de $-10V$ vers plus $+10V$, leur amplitude augmente et diminue successivement en présentant un déphasage de π entre deux courbes d'amplitude maximale. Celle-ci est de l'ordre de l'ordre de $\Delta G(B) = 0.1 - 0.15 \frac{2e^2}{h}$ et se situe en $V_g = -10, -2, -0.5, 4$ et $10V$. Des structures supplémentaires se superposent aux environ du minimum de $G(V_g)$ ($V_g \in [-1; 2.5]V$) que nous analyserons en fin de paragraphe. Un quantum de flux ϕ_0 correspondant à une période $B_0 = 17.5 \pm 1T$ donne un diamètre de $d = 17.3 \pm 0.5nm$ en accord avec l'observation AFM.

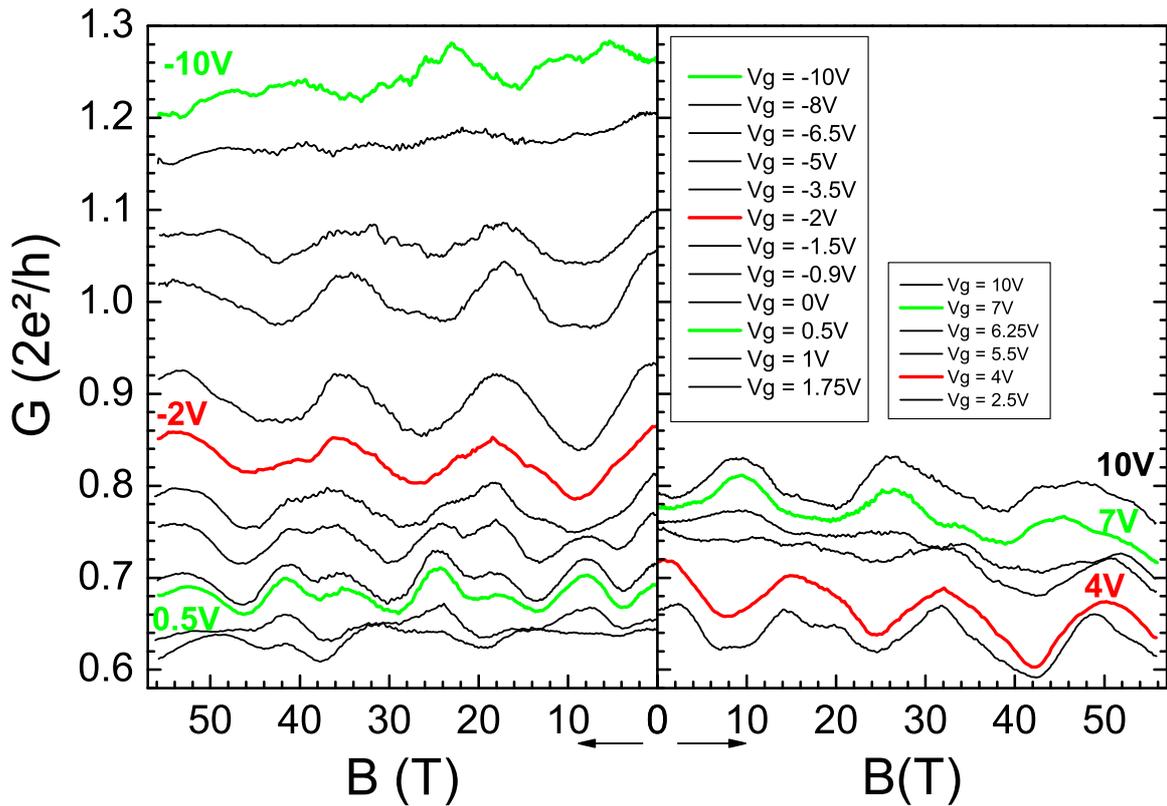


FIGURE 6.4 – Courbes de magnétoconductance à $T = 100K$ jusqu'à $B = 57T$ pour différentes tension de grille V_g , (a) entre $-10V$ et $1.75V$ (attention : l'échelle est inversée), (b) entre $2.5V$ et $10V$. Celles-ci présentent des oscillations d'un peu plus de trois périodes.

6.1.2.2 Analyse

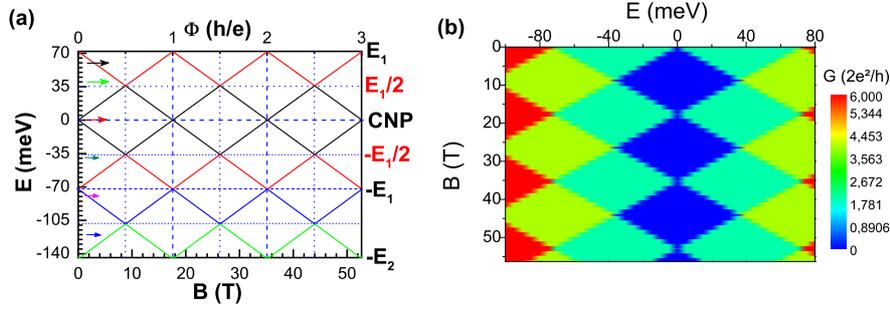


FIGURE 6.5 – (a) Décalage des sous-bandes d’un nanotube métallique de diamètre $17.3nm$, $(219,0)$, sous $57T$ ($3.3\phi_0$) dans le domaine d’énergie expérimental estimé. (Les flèches marquent les énergies de la figure 6.7). (b) Magnétoconductance en niveaux de couleur calculée à $0K$ dans un modèle de bandes plates.

Afin d’analyser plus en détails ces effets, nous reprenons le modèle de bandes plates et de transport balistique dans le nanotube tel que présenté au paragraphe 2.2.2. Les calculs sont réalisés pour un nanotube $(219,0)$ (métallique et $d = 17.36nm$) dont l’énergie des sous-bandes à champ nul vaut $E_1 = 71meV$ et $E_2 = 2E_1 = 142meV$. Ainsi que nous l’avons vu au chapitre théorique, les énergies d’atténuation de la magnétoconductance et de changement de phase correspondent aux énergies de milieu et bas de sous-bandes ($E_1/2$, E_1 , $3E_1/2$, E_2), comme illustré sur la figure 6.5.

Sur la figure 6.6 est représentée la même courbe $G(E_F, B)$ à $T = 100K$, on se rend clairement compte de l’effet de l’étalement de la distribution de Fermi-Dirac ($kT = 9meV \sim E_1/8$). Le déphasage induit en énergie se distingue plus clairement sur les courbes représentant les variations de magnétoconductance absolues $\Delta G(B) = G(B) - G(B = 0)$.

Les courbes de magnétoconductance expérimentales sont extrapolées pour être représentées en niveaux de couleur. (figures 6.6, droite).

Les courbes $G(B)$ en niveau de couleur permettent de rendre compte d’un moyennage en température similaire dans le cas théorique et expérimental. Bien que les valeurs absolues soient très distinctes comme nous y reviendrons, on constate bien la présence d’un peu plus de trois périodes avec des inversions de signe pour des valeurs de conductance similaires, relativement au minimum total. L’identification plus précise du CNP et du niveau de Fermi associé à la tension de grille peut se faire plus facilement à partir des courbes $\Delta G(B)$. Nous pouvons également nous appuyer sur la comparaison sans extrapolation des courbes expérimentales et théoriques représentée sur la figure 6.7. L’ensemble de ces courbes montre un bon accord qualitatif des courbes expérimentales avec le modèle de bandes plates dépendant en température.

Le positionnement en tension de grille du CNP peut se faire en raisonnant sur l’étendue en tension de grille des “diamants” (figure 6.6). Celui-ci doit correspondre à une courbe de magnéto-oscillation maximale et d’abord décroissante, il peut donc se situer vers $V_g = 4V$

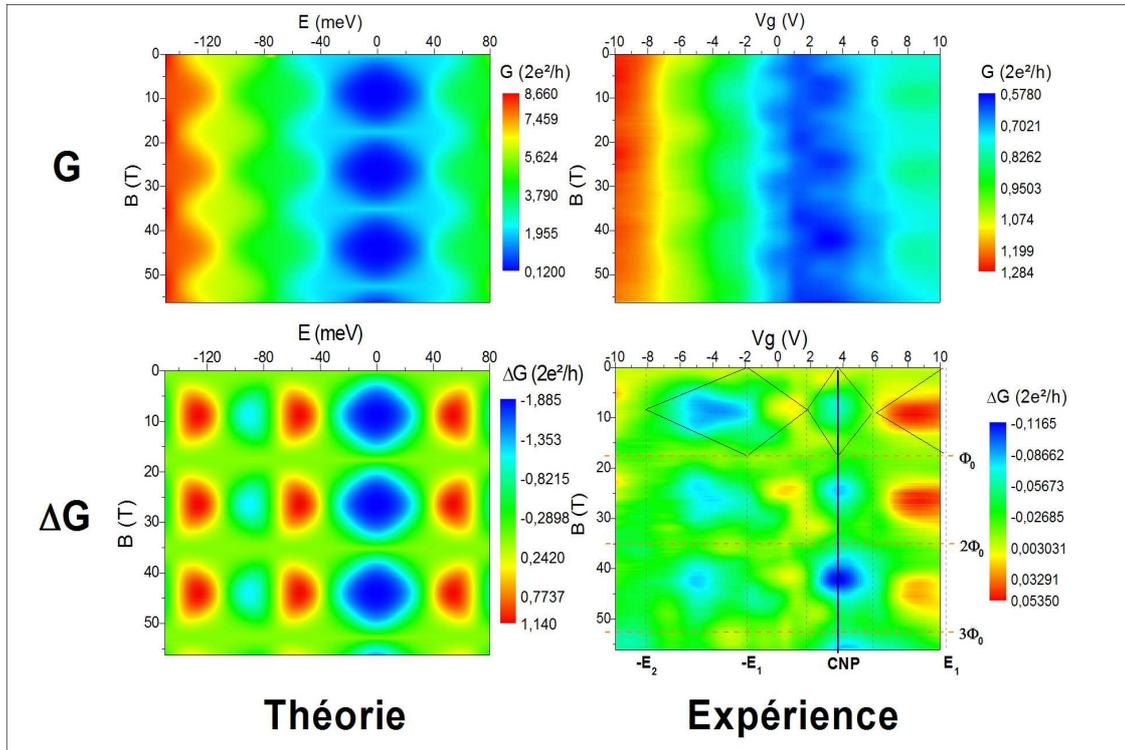


FIGURE 6.6 – Comparaison des courbes de magnétoconductance $G(B)$ et $\Delta G(B) = G(B) - G(B = 0)$ théoriques et expérimentales à $T = 100K$. L'effet de l'étalement thermique est notable sur les courbes du haut, la comparaison en détail des courbes du bas permet d'estimer la position du CNP et des sous-bandes (voit texte).

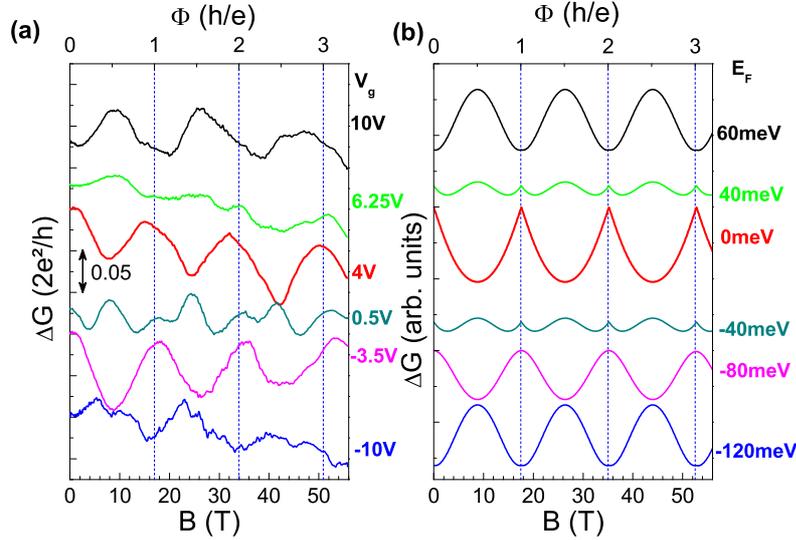


FIGURE 6.7 – Comparaison des courbes $\Delta G(B)$ théoriques et expérimentales. Les courbes sont décalées pour la lisibilité du graphique. (a) Magnétoconductance expérimentale (b) Magnétoconductance théorique (l'amplitude de la courbe au CNP est divisée par 2 par rapport aux autres).

ou $-4V$. Il doit également se trouver dans le domaine de meilleure efficacité de grille. En d'autres termes, le décalage du niveau de Fermi induit par la tension de grille doit être plus important dans les bandes linéaires qu'à plus fort dopage (chapitre 2.2.1, figure 2.6). Or, l'étendue en tension de grille entre deux zones de magnétoconductance nulle est d'environ $4V$ autour de $V_g = 4V$ et de $6V$ autour de $V_g = -4V$. Nous situons donc le CNP en $4V$. Les énergies des milieu et bas de sous-bandes successifs se déduisent alors naturellement des considérations précédentes (pointillés verticaux de la figure 6.6.f). Les différentes énergies d'inversion de phase permettent alors une correspondance entre tension de grille et énergie sans aucun paramètre d'ajustement. L'incertitude peut atteindre le volt à ce niveau d'analyse.

L'efficacité de grille moyenne dans les bandes métalliques ainsi obtenue est de l'ordre de $15meV/V$ en accord avec une épaisseur d'oxyde de $t = 70 \pm 10nm$. Cette efficacité de grille est raisonnable, considérant que les effets d'écrantage du potentiel de grille par les contacts n'est pas pris en compte en première approximation.

Considérons les courbes en modèle de bandes plates directement en comparaison avec les courbes expérimentales obtenues au CNP et du côté n . La courbe expérimentale en $V_g = 4V$ est tracée avant (courbe rouge de la figure 6.8.a) et après soustraction de la monotone (courbe noire). Si nous la comparons directement à la courbe théorique au CNP (après ajustement de son amplitude), nous obtenons un très bon accord sur la position des minima et maxima, ainsi que sur la forme générale de la courbe. En appliquant la même méthode aux courbes en $V_g = 10V$ (courbe verte de la figure 6.8.b) et $V_g = 7.5V$ (courbe rouge), un même accord est obtenu avec la courbe théorique en $E_F = 60meV$ (courbe noire). Les quelques différences

Sous-bande	E_F (meV)	V_g (V)
$-E_2$	-142	< -10
$-3E_1/2$	-106.5	-8 ± 1.5
E_1	-71	-2 ± 1
$-E_1/2$	-35.5	1.5 ± 0.5
CNP	0	3.7 ± 0.3
$E_1/2$	35.5	5.5 ± 0.5
E_1	71	> 10

TABLE 6.1 – Equivalence énergie-tension déterminée à partir des courbes de magnétoconductance expérimentale et en modèle de bandes plates.

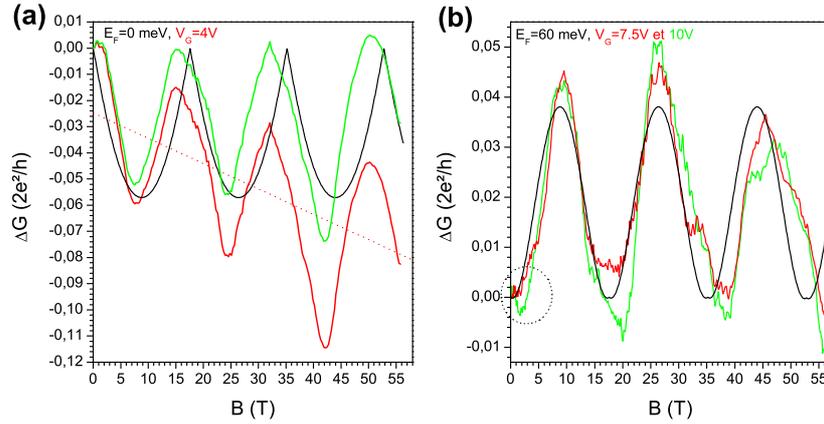


FIGURE 6.8 – Comparaison directe des courbes expérimentales et théoriques (amplitude ré-échelonnée). (a) En $V_g = 4V$, un très bon accord est trouvé avec la courbe en modèle de plates au CNP, après soustraction de la monotone. (b) Les courbes à $7.5V$ et $10V$ sont également similaires à celle en $E_F = 60meV$. Les différences à bas champ (cercle pointillé) peuvent s'expliquer en considérant les barrières Schottky (voir texte).

de forme des courbes par rapport au cas théorique et entre elles seront raffinées plus tard et utilisées pour déterminer plus précisément la correspondance entre tension de grille et énergie de Fermi.

Nous obtenons ainsi, sans paramètre d'ajustements ni aucune hypothèse sur l'efficacité de grille, la métallicité de la paroi externe, la position du CNP ainsi qu'une première estimation de la position en énergie des sous-bandes. La prise en compte de paramètres supplémentaires va nous permettre de raffiner cette analyse en diminuant l'incertitude sur les tensions de grille et de justifier l'amplitude des oscillations ainsi que les formes précises des courbes.

6.1.3 Écart au régime balistique de bandes plates : barrières Schottky et défauts résonants

Afin de rendre compte en détail de la forme des courbes de conductance, il est nécessaire de prendre en compte la présence de barrières Schottky mais aussi l'effet du désordre. Nous présentons ici une première analyse qualitative permettant de rendre compte des écarts avec le modèle de bande plates. Une ajustement direct des courbes nécessiterait de trop nombreux paramètres phénoménologiques pour permettre d'extraire des valeurs ayant réellement un sens physique.

6.1.3.1 Effet des barrières Schottky

Les différences de forme au voisinage du CNP se justifient clairement en faisant intervenir des barrières Schottky telle qu'il a été démontré par Benjamin Lassagne pour une étude à faible dopage [Lassagne 2007] (paragraphe 2.2.5, figure 2.14). Dans ce qui suit, nous allons montrer que l'apparente absence de décalage du niveau de Fermi entre 7.5V et 10V, la légère différence de forme par rapport aux bandes plates ainsi que la faible amplitude des oscillations peuvent se justifier en faisant intervenir les barrières Schottky sur les sous-bandes de plus haute énergie. Nous considérerons l'ouverture du gap et la bande E_1 décalée vers les basses énergies.

Les barrières Schottky sous fort dopage, au-delà de $E_1/2$, sont décrites par une profondeur de pénétration L de l'ordre du diamètre du nanotube [Heinze 2003], en supposant la même courbure pour toutes les bandes. La longueur x_0 (définissant la pente à l'origine) est supposée très faibles pour ces niveaux de dopages, de l'ordre de grandeur de quelques distances interatomiques. Nous proposons une comparaison qualitative avec les courbes expérimentales car le modèle de masse effective utilisé (approximation de bandes paraboliques) atteint ses limites. De plus, nos calculs ne prennent pas en compte les diminutions du libre parcours moyen à la fois dans les singularités de van Hove et dans les bandes de haute énergie. Pour $V_g = -10V$, la faible amplitude de l'oscillation que nous mesurons correspond au passage de 6 à 8 bandes. A ce niveau de dopage ($E_F > 3E_1/2$), le transport est de toute évidence beaucoup plus diffusif que dans les bandes métalliques. Les diffusions à haute énergie contribuent certainement aux faibles amplitudes d'oscillation.

Les profils de barrières en $\phi_0/2$ pour différentes valeurs de x_0 et L ainsi que les courbes magnétoconductance obtenues pour ceux-ci, en $E_F = 60meV$, sont représentés sur la figure 6.9. Le coefficient de transmission de la bande d'énergie supérieure va diminuer pour tous les électrons activés thermiquement par rapport au modèle de bandes plates. Nous constatons qu'une barrière fine diminue simplement la transmission des électrons par effet tunnel thermo-activé et donc l'amplitude la courbe de magnétoconductance. Lorsqu'on augmente l'épaisseur à l'interface ou la profondeur de pénétration, de moins en moins d'électrons sont transmis dans la bande supérieure. La conductance est alors uniquement sensible à l'ouverture du gap, induisant une magnétoconductance négative jusqu'à ce que suffisamment d'électrons puissent être injectés dans la sous-bande d'énergie supérieure, la magnétoconductance redevenant positive.

Lorsque le profil est tel qu'aucun électron ne peut être transmis dans la bande d'énergie supérieure, l'influence de x_0 et L devient différente. Puisque nous supposons une hauteur de barrière égale à E_F [Appenzeller 2004b, Svensson 2009], le coefficient de transmission de la sous-bande de plus basse énergie va diminuer dès l'ouverture du gap sous champ. D'une part,

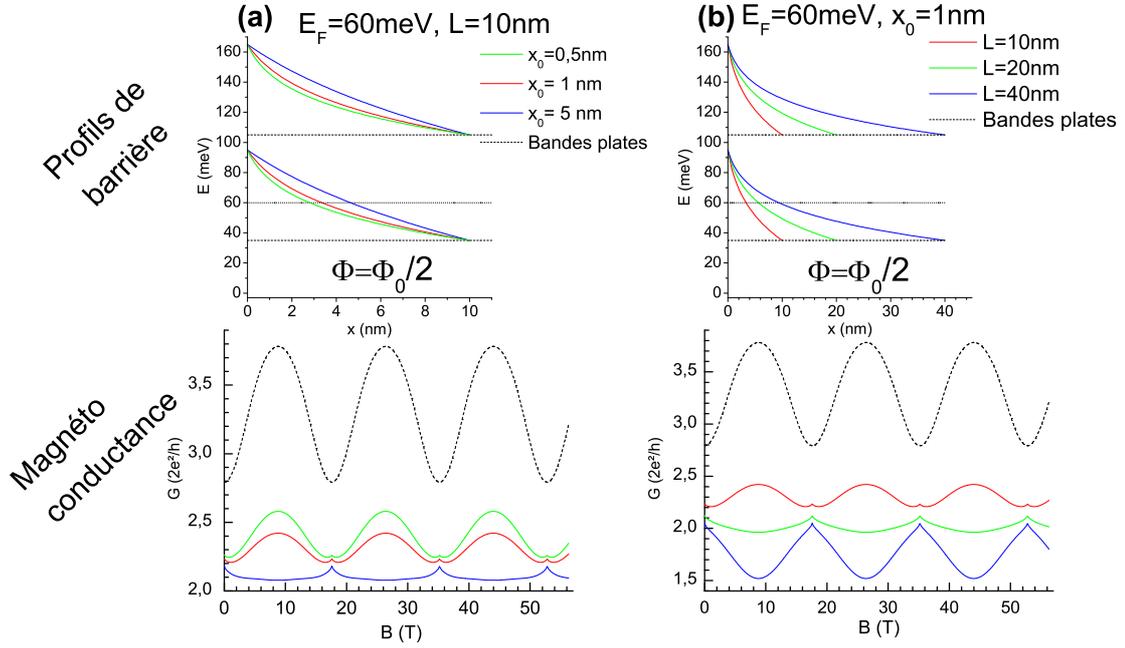


FIGURE 6.9 – Oscillations de la magnétoconductance à fort dopage ($E_F = 60\text{meV}$) déterminée pour différents profils de barrière Schottky. Pour comparaison : (a) Influence de l'épaisseur aux contacts (b) Influence de la profondeur de pénétration totale

x_0 diminue la transmission principalement pour les électrons en "haut" de barrière, d'autre part, L augmente la hauteur de barrière à partir de laquelle le coefficient de transmission devient non négligeable en bas de bande. Pour les barrières les plus épaisses modélisées, une augmentation de l'épaisseur au contact va ainsi entraîner une diminution drastique de conductance dès l'ouverture du gap, puis ne plus avoir beaucoup d'influence aux environs de $\phi_0/2$. Alors qu'une augmentation de la longueur de pénétration, va d'abord induire une variation lente de la conductance avant d'induire une diminution importante lorsque le bas de bande s'approche de E_F .

Ainsi, pour des énergies au-delà de $E_1/2$, nous pouvons obtenir des courbes de magnétoconductance de faible amplitude en faisant intervenir des barrières fines, de l'ordre de grandeur de quelques distances inter-atomiques. Notons que la diminution d'amplitude peut être due à des 'mauvais' couplages entre les atomes de palladium et de carbone, sans faire intervenir de courbure liée à l'ancrage du niveau de Fermi au contact.

La prise en compte des barrières Schottky s'avère, de plus, indispensable pour justifier la forme des courbes expérimentales. Considérons les courbes $\Delta G(B)$ expérimentales de la figure 6.8.b à bas champ (zones marquées par un cercle en pointillé). La courbe en $V_g = 7.5\text{V}$ (verte) est correctement reproduite par le modèle de bandes plates, l'énergie correspondante

doit donc être comprise entre $E_1/2$ et E_2 , en considérant une barrière suffisamment épaisse pour que la bande d'énergie supérieure ne contribue pas à champ nul. Lorsque la tension de grille augmente, cette bande commence à contribuer à bas champ, la magnétoconductance commence donc par être négative à $V_g = 10V$ (courbe rouge) en raison de la perte de deux sous-bandes. Cette courbe peut donc présenter une allure similaire à la précédente à plus fort champ même si $E_F > E_1$.

En combinant ces considérations à l'effet de grille théorique pour une épaisseur d'oxyde de $t = 55nm$ (soit $\frac{dE_F}{dV_g} = 16.7meV/V$ dans les bandes métalliques), nous pouvons déterminer l'énergie de Fermi associée aux tensions expérimentales avec une meilleure précision, plus cohérente avec les mesures sous champ magnétique perpendiculaire. L'épaisseur de grille est choisie en considérant que le dopage électrostatique est sous-estimé par le modèle de bandes plates. Notons que le dopage en trous reporté dans le tableau 6.1 est plus réaliste car les barrières Schottky sont plus fines [Palacios 2008].

Sous-bande	E_F (meV)	ΔV_g (V)	V_g (V) côté n	V_g (V) côté p
CNP	0	0	3.7 ± 0.3	3.7 ± 0.3
$E_1/2$	35.5	2.1	5.8 ± 0.5	1.6 ± 0.5
E_1	71	4.2	7.9 ± 0.5	-0.5 ± 0.5
$3E_1/2$	106.5	~ 11.7	Hors expérience	-8 ± 1.5

TABLE 6.2 – Correspondance entre l'énergie et la tension de grille en considérant un effet symétrique pour le couplage côté n et p ($\Delta V_g = |V_g(E_F) - V_{g,CNP}|$). Les valeurs reportées sont en accord avec un modèle de barrières Schottky, considérant que celles-ci sont plus fines pour un dopage en trous.

6.1.3.2 Hypothèse de défauts résonants côté p

L'ensemble des considérations ci-dessus ne permet pas de rendre compte de la magnétoconductance au voisinage de $V_g = 0V$. Notons que le CNP déterminé par les mesures de magnétoconductance ne coïncide pas avec le minimum de conductance en énergie. Dans ce qui suit, nous allons montrer que l'hypothèse de défauts résonant autour de $V_g = 1.5V$ peut expliquer à la fois le $G(V_g)$ et le $G(B)$. Un défaut résonant à une énergie d'environ $35meV$ du CNP, côté p pourrait s'apparenter à un dopage au Bore [Choi 2000], ce qui est peu probable puisque ce type d'élément n'est pas introduit lors de la synthèse. De manière plus réaliste, les lacunes ont également une énergie résonante dans ce domaine d'énergie [Choi 2000], entre $-E_1/2$ et $-E_1$. Les parois plus internes pourraient aussi induire un potentiel diffusif (cas incommensurable) ou un pseudo-gap (cas commensurable) [Kwon 1998, Wang 2005, Wang 2006, Triozon 2004].

Afin d'étudier l'hypothèse d'un défaut résonant, nous représentons les courbes de magnétoconductance calculées et expérimentales dans le domaine compris entre -71 et $10meV$ (figure 6.10.a) et entre -0.5 et $4V$ (figure 6.10.c) respectivement. Les courbes expérimentales acquises aux environs du minimum de $G(V_g)$ présentent des oscillations supplémentaires. En particulier, nous n'observons pas de magnétoconductance nulle avant inversion de son signe. Ceci se traduit par le décalage sous champ d'un minimum local, reporté par un trait rouge. Ce minimum présente un décalage sous champ périodique en B_0 et peut raisonnablement être attribué à un effet lié à la modulation de la structure de bandes. La comparaison qualita-

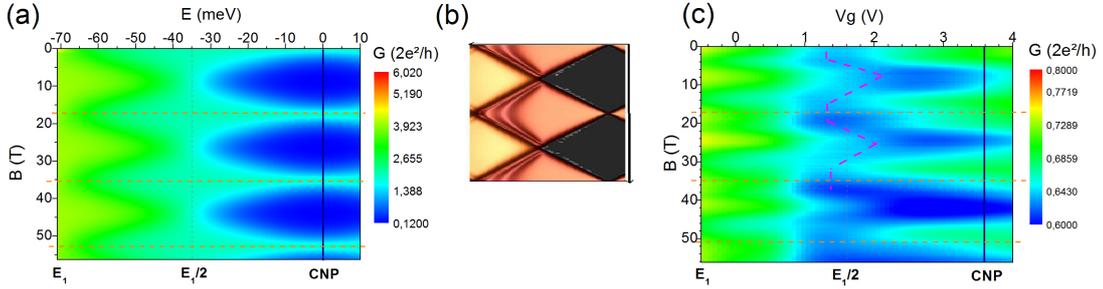


FIGURE 6.10 – Cartes de magnétoconductance $2D$ dans le domaine des bandes métalliques pour un dopage en trous. (a) Cas des bandes plates à $100K$. (b) Illustration de l'effet d'un défaut, la figure est adaptée des calculs pour un dopage en atomes d'azote [Avriller 2007a]. Ceux-ci étant résonant côté n , l'échelle est inversée en énergie pour simplifier la comparaison qualitative. (c) Courbes expérimentales, les pointillés sont indicatifs du décalage sous champ du minimum local en énergie, attribué au défauts.

tive avec le modèle de bandes plates permet de distinguer clairement les effets d'ouverture et fermeture du gap pour les plus hautes énergies reportées. Nous avons intercalé la courbe de magnétoconductance calculée pour des atomes azotes (l'échelle d'énergie est inversée pour simplifier la lecture graphique) sur la figure 6.10.b. Ceci nous permet d'illustrer que les états liés créés par les défauts sont soumis aux mêmes conditions de périodicité que les sous-bandes $1D$. Ceci se traduit par à un décalage sous champ du minimum local similaire à la sous-bande la plus proche. C'est bien ce que nous observons ici. Rappelons qu'il faut considérer la figure expérimentale avec précaution en raison d'artefacts pouvant être lié à l'extrapolation et de l'étalement en énergie lié à la température, mais celle-ci nous permet une première approche montrant un accord qualitatif avec la théorie.

Remarque : L'ensemble de ce raisonnement ne permet pas de justifier la très faible amplitude de la magnétoconductance au CNP ($\Delta G \simeq 0.07 \frac{2e^2}{h}$) et la conductance minimale en $\phi_0/2$ de l'ordre $0.6 \frac{2e^2}{h}$ alors que l'énergie de gap induite par le champ vaut $35meV \sim 3kT$. Nous pouvons à ce stade évoquer différentes hypothèses (dont plusieurs peuvent contribuer en même temps).

- La présence des défauts peut rendre le nanotube plus diffusif également à cette énergie.
- Le régime de bande plates peut ne pas correspondre au cas où E_F coïncide avec le CNP.
- Dans le modèle que nous utilisons pour décrire les barrières Schottky, la dispersion linéaire des bandes au points K et K' implique une masse effective nulle, $m^* = 0$. Le coefficient de transmission est alors égal à 1 dans les bandes métalliques. Or l'interaction interparois peut introduire une courbure des bandes dans la dispersion au CNP et donc un coefficient de transmission plus faible.
- Nous pouvons également invoquer une conduction par les parois internes, en particulier pour les énergies dans le gap.

En conclusion, les courbes de magnétoconductance d'un nanotube de diamètre $d \sim 18nm$ présentent des oscillations de type Aharonov-Bohm en accord avec la théorie. L'étude comparative de celles-ci avec un modèle balistique de bandes plates permet d'identifier, à partir des phases et amplitudes relatives des courbes, d'une part que la paroi externe est métallique et, d'autre part, l'énergie de Fermi correspondant à la tension de grille appliquée. Une étude plus détaillée de l'amplitude des courbes et de leur forme permet de mettre en évidence le rôle important des barrières Schottky, même à fort dopage. La présence d'un défaut résonant est également mise en évidence par ces mesures.

6.2 Conductance sous champ parallèle d'un nanotube semiconducteur : Modulation des extrema de magnétoconductance en régime diffusif

Le nanotube présenté dans ce paragraphe correspond à celui étudié au paragraphe 5.2.1. La paroi externe de diamètre $d = 14nm$ (déterminée d'après les mesures en champ perpendiculaire à son axe) est semiconductrice et sa conductance présente un caractère quasi-ambipolaire à $T = 150K$ dont les caractéristiques peuvent être attribuées à un régime de transport faiblement diffusif présentant une compétition entre les barrières Schottky et les variations du libre parcours moyen au franchissement des sous-bandes. Ces caractéristiques sont en accord avec l'observation AFM donnant $d = 13 \pm 2nm$ et $L = 550 \pm 40nm$ (figure 6.11).

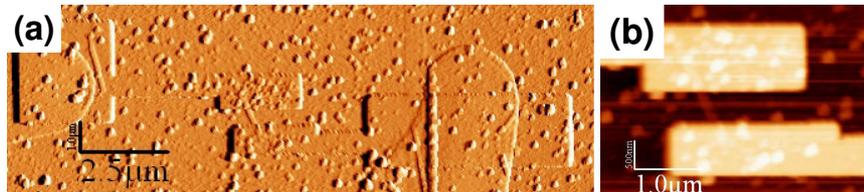


FIGURE 6.11 – Observation AFM de l'échantillon obtenue après les mesures de magnétoconductance. Les nombreux agrégats présents sur le substrat sont probablement dus à des impuretés s'étant déposées pendant la déconnexion de l'échantillon.

L'objet de ce chapitre est une présentation des courbes de magnétoconductance obtenues sous champ magnétique parallèle à l'axe du nanotube à la même température que celles obtenues en champ perpendiculaire ($T = 150K$). Les courbes mesurées s'étendent sur une gamme de champ magnétique légèrement supérieure à une période Aharonov-Bohm mais, contrairement au cas idéal, les maxima de conductance au CNP n'apparaissent pas en $\phi_0/3$ et $2\phi_0/3$. Nous montrerons que la magnétoconductance présente une dépendance cohérente en énergie mais avec des dissemblances sensibles par rapport au modèle balistique. Nous proposerons une approche qualitative basée sur un modèle où certaines bandes sont considérées comme non conductrices. Cet exemple permet d'illustrer la nécessité d'appliquer des considérations similaires au paragraphe précédent.

6.2.0.3 Résultats expérimentaux

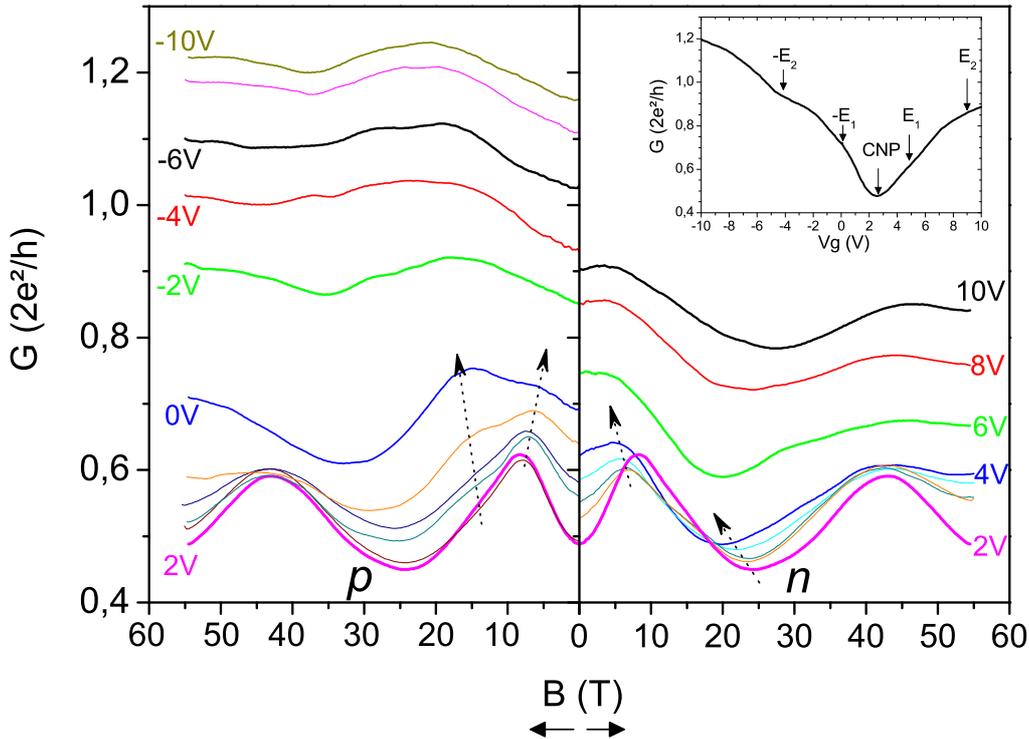


FIGURE 6.12 – Courbes de conductance en champ magnétique parallèle à l’axe du nanotube de paroi externe semiconductrice, $d \sim 13nm$; (a) pour un dopage en trous, (b) pour un dopage en électrons. Les flèches marquent l’évolution en fonction du dopage des extrema locaux. *Insert* : Rappel du $G(V_g)$ et position des énergies de bas de sous-bandes déterminés au chapitre précédent.

Les courbes de magnétoconductance obtenues en champ parallèle à l’axe du nanotube sont présentées sur la figure 6.12. La courbe de conductance en fonction de la tension de grille est rappelée en insert avec le minimum à $V_g = 2V$ correspondant au CNP et l’énergie des deux premières sous-bandes accessibles, $\pm E_1$ et $\pm E_2$, en $V_g = 4V$ et $9V$ pour le côté n et $0V$ et $-5V$ pour le dopage p . La conductance au CNP oscille en fonction du champ magnétique et présente deux maxima bien marqués en $B = 8T$ et $B = 44T$ et un minimum en $B = 24T$. Les courbes n’évoluent pas de manière symétrique selon le dopage, malgré le caractère quasi-ambipolaire à champ nul (la conductance côté p étant légèrement meilleure). Les courbes correspondant à un même dopage sont représentées de la même couleur. Pour un dopage en électrons, les courbes présentent une évolution des deux premiers extrema vers les bas champs ($V_g \in [2; 4]V$). Puis celles à $V_g = 6V$ et $8V$, comprises entre E_1 et E_2 à champ nul,

sont en premier lieu décroissantes avant de présenter un minimum et un maximum n'évoluant plus, à plus haute énergie. Pour un faible dopage en trous, un maximum local supplémentaire se développe vers $12T$. Alors que ce maximum évolue vers les hautes énergies, le premier maximum se décale similairement au dopage n . Les courbes à plus hautes énergies deviennent ainsi croissantes à bas champ et présentent un maximum et un minimum local à plus fort champ très faiblement marqués.

6.2.0.4 Analyse

Considérons dans un premier temps les effets dans le gap, soit pour une tension de grille comprise entre $0V$ et $4V$. La théorie prédit une fermeture du gap en $\phi_0/3$ et $2\phi_0/3$ avec une réouverture partielle dont le maximum en $\phi_0/2$ correspond à la moitié de celui ouvert à champ nul. Ceci induit donc une augmentation de la conductance entre $\phi = 0$ et $\phi_0/3$, puis une diminution entre $\phi_0/3$ et $\phi_0/2$ vers une valeur supérieure à celle à champ nul ; et enfin, une évolution symétrique par rapport à $\phi_0/2$ jusqu'en ϕ_0 . Qualitativement, le minimum de la courbe à $V_g = 2V$ (en $B = 24T$) est trop prononcé, et bien que la position des deux maxima soient relativement symétriques par rapport à celui-ci, leur forme semble différer. De plus, en considérant que les champs magnétiques de $B = 8T$, $B = 24T$ et $B = 44T$ correspondent aux valeurs de flux de $\phi_0/3$, $\phi_0/2$ et $2\phi_0/3$, les diamètres extraits sont respectivement de $d = 14.8nm$, $10.4nm$ et $8.9nm$. Par ailleurs, le modèle de bandes plates prédit que la position des extrema n'évolue pas en fonction de l'énergie. Un effet parfaitement symétrique par rapport au CNP est également attendu.

La courbe en modèle de bandes plates, figure 6.13.b, est reproduite pour un seul type de dopage. Pour un diamètre $d = 14.1nm$, le champ maximal correspond au passage de deux quantum de flux à travers la section du nanotube. Ainsi, au CNP, on s'attend à l'effet décrit précédemment lié à quatre fermetures du gap avec quatre minima locaux et deux maxima. Puis, lorsque on dope le nanotube, on n'observe plus qu'une oscillation, la réouverture partielle du gap correspondant à une énergie inférieure à E_F . Puis, de nouveaux extrema apparaissent à plus fort dopage.

La courbe expérimentale, figure 6.13.d, représentée en fonction de $\Delta V_g = V_g(E_F) - V_g(CNP)$, ne reproduit pas ces caractéristiques au centre du gap comme nous venons de le souligner (seulement un minimum et deux maxima). Un seul des minima en $\phi_0/2$ est conservé lorsqu'on dope le tube en restant dans le gap à champ nul (mais ce n'est pas le même pour les dopages en trous et électrons). Lorsque le nanotube est fortement dopé p , on n'observe pas les minima locaux prévus par la théorie en $\phi_0/2$.

Nous considérons alors un choix arbitraire de sous-bandes permettant de reproduire qualitativement les courbes expérimentales et conservant le caractère ambipolaire à champ nul (figure 6.13.c). Le choix des sous-bandes (figure 6.13.a) est fait en sélectionnant les indices de manière à avoir, d'une part, le même nombre de sous-bandes à champ nul côté n et p ; et d'autre part, un nombre de sous-bande supérieur (ou inférieur) à celui obtenu à champ plus faible, pour chaque fraction de quantum de flux où apparaît un maximum (resp. un minimum) local de $G(B)$. En d'autres termes, à une énergie donnée, le signe de la magnétoconductance indique si nous devons considérer la perte ou le gain d'une sous-bande lorsque le champ magnétique augmente. Par exemple, la seule manière d'obtenir des maxima en $B = 8T$ et $44T$ au CNP est de considérer uniquement les fermetures de gap en $\phi_0/3$ et $5\phi_0/3$, donc

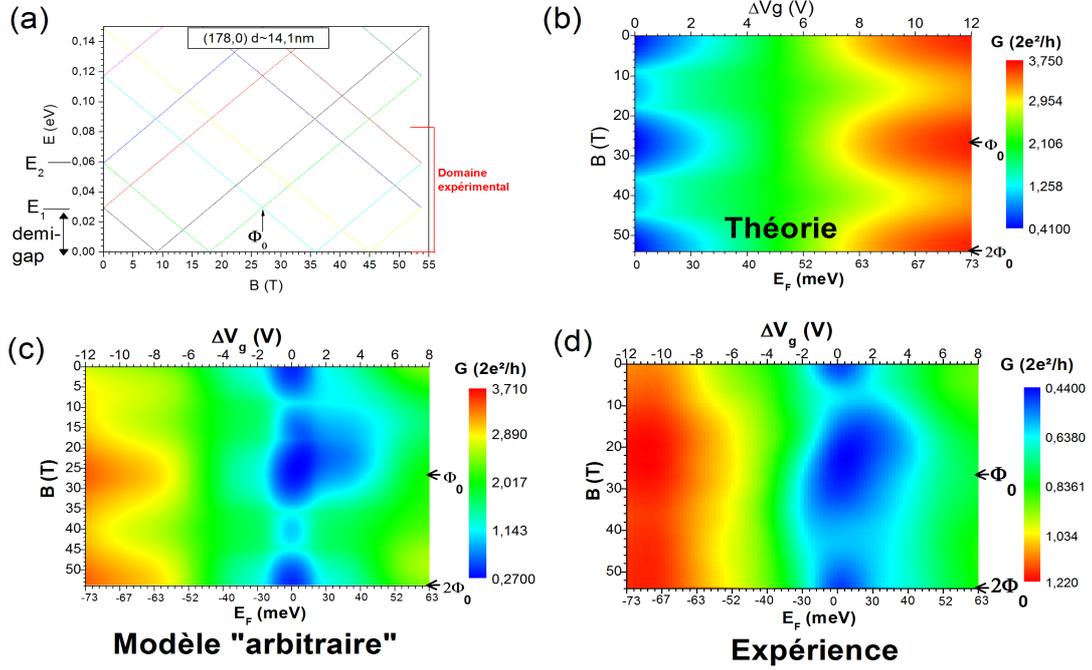


FIGURE 6.13 – (a) Décalage des sous-bandes d'un nanotube semiconducteur de diamètre 14.1nm , $(178,0)$, sous $54T$ ($2\phi_0$) dans le domaine d'énergie expérimental estimé. $E_1 \simeq 30\text{meV}$ et $E_2 \simeq 60\text{meV}$. (b) Cartes de magnétoconductance en modèle de bandes plates côté n à $T = 150\text{K}$. (c) Même modèle avec un choix arbitraire des sous bandes conductrices pour l'ensemble du domaine d'énergie (voir texte). (d) Extrapolation des courbes expérimentales pour comparaison. La tension de grille est reportée en $\Delta V_g = V_g - V_{g,CNP}$.

les sous-bandes noires et jaunes de la figure 6.13.a. Au-delà de $V_g = 6\text{V}$ ($E_F \sim 40\text{meV}$), nous observons un minimum local et un maximum étendu : le nombre de sous-bandes doit diminuer jusqu'à $20T$, puis augmenter à nouveau jusqu'à rester presque constant. Ceci est possible en considérant la suite de courbes : noire, rouge, bleue, cyan, jaune, marine. En appliquant le même raisonnement pour un dopage p , nous trouvons : noire, rouge, verte, magenta.

Ce modèle nous permet de reproduire beaucoup plus fidèlement la courbe expérimentale. En particulier, nous pouvons retrouver la position des extrema, les variations relatives d'amplitude par rapport à celles à champ nul ainsi que l'asymétrie électron-trou se développant sous champ. Cependant, supposer un coefficient de transmission nul pour une bande donnée ne repose pas à ce stade sur une argumentation physique. Il nous permet cependant de souligner que le système serait mieux décrit, non pas en considérant que certaines bandes ne conduisent pas du tout ; mais plutôt, en considérant des coefficients de diffusion et des libre parcours moyen variant fortement en énergie et de manière asymétrique sous champ, selon le dopage et les sous-bandes. Ce comportement peut être induit comme nous l'avons évoqué au chapitre précédent par des défauts résonants et/ou l'interaction interparois.

Enfin, la présence de barrières Schottky n'est pas non plus prise en compte. Notons sim-

plement que celles-ci s'amincissent au fur et à mesure que le nanotube est dopé. Cet effet pourrait expliquer pourquoi le premier minimum semble se décaler vers les basses énergies, au fur et à mesure que la transmission à travers la barrière devient de plus en plus facile. Elle peuvent être également évoquées pour justifier la légère asymétrie électrons-trous à champ nul.

En bref, les courbes de magnétoconductance en champ parallèle à l'axe sont plus éloignées du modèle balistique dans ce second échantillon. La distance entre contact étant plus grande et la paroi externe étant semiconductrice, le régime de transport est plus diffusif que dans le cas métallique. On s'attend malgré tout à ce que les mêmes paramètres viennent modifier les oscillations par rapport au cas idéal : variation du libre parcours moyen en fonction du nombre de sous-bandes, présence de défauts résonants et transmission aux barrières Schottky. Leur contribution ne peut être discriminée mais un modèle considérant certaines sous-bandes comme non conductrices permet de mieux rendre compte de la forme des courbes. L'impossibilité expérimentale d'obtenir jusqu'à présent un régime où le libre parcours moyen est de l'ordre de grandeur de la distance entre contacts peut donc raisonnablement être considéré comme à l'origine de la non-observation de la double fermeture du gap sur une période Aharonov-Bohm.

6.3 Conclusion : Le champ magnétique, un outil pour la caractérisation des MWNT

L'étude du magnétotransport dans les MWNT individuels en champ parallèle à leur axe a permis par le passé de mettre en évidence des effets de localisation en raison de la possibilité d'atteindre des champs correspondant à plusieurs quantum de flux [Bachtold 1999]. Plus récemment, l'ouverture et la fermeture du gap dans une paroi métallique et la modulation en énergie des barrières Schottky ont également été observées [Lassagne 2007]. Nous étendons ici cette seconde étude à de plus forts dopages et à plusieurs ϕ_0 . La nature oscillatoire de l'effet Aharonov-Bohm sur plusieurs sous-bandes a ainsi pu être mise en évidence.

La comparaison des courbes expérimentales avec un modèle balistique de bandes plates montre que le diamètre, la métallicité de la paroi externe ainsi que la correspondance tension de grille-énergie peuvent être déterminées par ces mesures sans faire appel dans un premier temps au calcul du couplage de grille, ni même à l'observation AFM. Une analyse plus quantitative de l'amplitude et de la forme à bas champ des courbes à fort dopage permet également de montrer l'influence des barrières Schottky sur le coefficient de transmission des bandes diffusives. Enfin, la diminution du libre parcours moyen à très fort dopage (en trous) ainsi qu'en présence d'un défaut résonant est également observée.

L'étude sur le nanotube de paroi externe semiconductrice ne nous a pas permis quant-à-elle de discriminer la contribution de chacun de ces paramètres en fonction de l'énergie. La comparaison avec un modèle simplifié où les coefficients de transmission de certaines bandes sont considérés comme nul est tout de même présentée. Le bon accord rencontré avec les courbes expérimentales, ainsi que certains constats (décalage des extrema et asymétrie électron-trous sous champ) nous permet de raisonnablement considérer les même effets (barrières Schottky et défaut résonant respectivement) comme responsables de l'écart entre cas parfait et cas expérimental. Ainsi, nous proposons de considérer que la double fermeture du gap dans un nanotube semiconducteur n'a jamais été observée expérimentalement en raison de la difficulté

d'obtenir un régime (quasi-)ballistique sur des sous-bandes diffusives.

Conclusion

Les transistors à base de nanotubes multiparois individuels présentés dans cette thèse ont été conçus de manière à obtenir des régimes de transport le moins diffusifs possibles et pouvant être caractérisés à des énergies permettant d'atteindre plusieurs sous-bande. L'efficacité du transfert de charge variant d'une paroi à l'autre, la formation de niveaux Landau sous champ magnétique normal à l'axe du nanotube et la dépendance en énergie de l'effet Aharonov-Bohm sur plusieurs périodes d'oscillations ont pu être mis en évidence. La physique sous-tendant les phénomènes observés a permis d'apporter quelques éclairages sur les régimes de transport effectivement présents lorsque l'énergie est modulée par une tension de grille et qu'un champ magnétique est appliqué.

Par spectroscopie Raman en fonction de la tension de grille, nous avons pu observer une bande G formée de quatre Lorentziennes fines ne correspondant pas directement aux résultats déjà reportés pour des nanotubes multiparois dans la littérature. Ces pics se décalent symétriquement vers les hautes énergies pour un dopage en trous et en électrons, le décalage étant d'autant plus important que la fréquence du phonon optique associé est haute. Nous avons montré, qu'à ce stade, la détermination de l'origine de chacun des quatre pics reste soumise à controverse. Nous avons tout de même proposé de considérer que chacun des pics est issu d'une paroi différente : chaque pic est centré sur une fréquence d'autant plus basse que le diamètre correspondant est petit. Mais le diamètre des différents feuillets ne peut pas être déterminé en raison des couplages mécaniques. Le pic de plus haute fréquence, attribué à la paroi externe, se comporte de manière identique au graphène. Une comparaison des différents décalages nous a permis de constater que le couplage électrostatique varie fortement d'une paroi à l'autre : alors que deux parois consécutives peuvent présenter un découplage total, un transfert de charge important peut intervenir entre deux autres. La paroi interne est quant-à-elle insensible au potentiel extérieur, protégée par les plus externes.

L'étude du transport électronique en champ perpendiculaire à l'axe du nanotube s'est révélée la plus riche et la plus proche du cas idéal. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la formation de niveaux de Landau pour des champs suffisamment intenses, en accord avec les modèles théoriques. Nous avons, dans un premier temps, exploité la sensibilité du régime de cavité de Fabry-Pérot sur un nanotube métallique pour observer l'émergence du premier niveau de Landau, lorsque la longueur magnétique devient de l'ordre de grandeur du rayon du système. Les modulations des conditions de résonance par le champ magnétique sont en accord avec celles calculées pour l'aplatissement de la dispersion électronique au voisinage du point de neutralité de charge. Dans un second temps, les conséquences à plus fort champ et sur de plus grandes gammes d'énergie sont étudiées avec deux échantillons distincts : un nanotube de paroi externe semiconductrice en régime de transport faiblement diffusif et un second de paroi externe métallique en régime quasi-balistique. Les courbes de magnétoconductance convergent à fort champ vers une valeur constante dans le premier cas et vers une valeur décroissante dans le second. Cet effet permet de révéler le décalage sous champ vers les hautes énergies des secondes sous-bandes conjointement à la formation du niveau de Landau d'énergie nulle. Celui-ci entraîne la fermeture du gap en énergie et la formation d'un état propagatif unique dans la paroi semiconductrice. La magnétoconductance négative au point de neutralité

de charge de la paroi métallique est une signature de la réintroduction de la rétrodiffusion, prédite depuis plus de dix ans, mais sans preuves expérimentales à ce jour. Finalement, nous avons observé un effet initialement inattendu, les mesures ayant nécessairement lieu à densité de charges constante dans le nanotube. L'augmentation de la densité d'états entraîne alors l'ancrage progressif du niveau de Fermi au point de neutralité de charges sous fort champ.

L'étude sous champ magnétique parallèle à l'axe du nanotube a permis la confirmation de la nature oscillatoire de l'effet Aharonov-Bohm. Les ouvertures et fermetures successives du gap, ainsi que les levées de dégénérescence de la première bande diffuse d'un nanotube métallique sont observées. La comparaison avec un modèle balistique en régime de bandes plates a montré que la détermination de la période des oscillations observées et celle des tensions de grilles associées aux inversions de phases permet de connaître la métallicité et le diamètre de la paroi externe, mais également la localisation en tension de grille (et en énergie) des différentes sous-bandes. Le champ magnétique nous permet ainsi d'accéder à un ensemble d'informations non révélées par la caractéristique en tension de grille seule. Nous avons également étudié l'influence qualitative des barrières Schottky à fort dopage et de défauts résonants en énergie sur le coefficient de transmission sous champ magnétique. La prise en compte de ces paramètres a permis de rendre compte de l'ensemble des courbes de magnétoconductance dans la paroi métallique. Nous avons également souligné que le régime de transport diffusif dans la paroi semiconductrice ne permet pas l'observation attendue de la double fermeture du gap sur un quantum de flux.

Ce travail permet de mettre en évidence l'intérêt de coupler les champs magnétiques intenses aux mesures de transport sur des nano-objets en configuration transistor. Rappelons qu'il est nécessaire d'atteindre des longueurs magnétiques inférieures au confinement spatial (seulement accessibles en régime pulsé) pour faire émerger des effets importants sur la dispersion énergétique des électrons. Ainsi, la formation de niveaux de Landau a pu être récemment mise en évidence au laboratoire sur des nanorubans de graphène en champ magnétique perpendiculaire, en faisant appel à des méthodes expérimentales et d'analyses similaires à celles présentées ici. D'autre part, il apparaît que le champ magnétique permet d'accéder à des informations sur les régimes de transport et l'efficacité du dopage électrostatique dans les nano-objets, utiles pour des mesures à champ nul, comme il est aujourd'hui courant de procéder dans la caractérisation des semiconducteurs.

Paramètres des nanotubes de carbone et constantes utiles

A.1 Constantes universelles et grandeurs dérivées

Ce chapitre reprend les symboles et valeurs des constantes universelles utilisés dans cette thèse.

Grandeur	Symbole	Valeur numérique S.I.	Valeur numérique (autre)
Constante de Planck	h	$6,62.10^{-34}$ J.s	$4,1356.10^{-15}$ eV.s
	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1,0546.10^{-34}$ J.s	$6,5821.10^{-16}$ eV.s
Constante de Boltzmann	k_B ou k	$1,3807.10^{-23}$ J.K ⁻¹	$8.6173.10^{-5}$ eV.K ⁻¹
Masse de l'électron libre	m_e	$9,1094.10^{-31}$ kg	
Célérité de la lumière	c	$2.9979.10^8$ m.s ⁻¹	
Charge de l'électron	e	$1.6022.10^{-19}$ C	
Quantum de conductance	$G_0 = \frac{2e^2}{h}$	$7.7481.10^{-5}$ Ω^{-1}	$(12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$
Longueur magnétique	$l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$	$2.565.10^{-8} \cdot \sqrt{B(T)}$ m	25.6 nm (à 1T) 3.46 nm (à 55T)
Quantum de flux	$\phi_0 = \frac{h}{e}$	$4,1356.10^{-15}$ T.m ²	4135,6 T.nm ²

TABLE A.1 – Constantes universelles et grandeurs dérivées courantes en physique de la matière. Leurs valeurs sont exprimées dans le système international, ainsi que dans des unités plus usuelles en nanosciences.

Remarque : Il est utile de déduire de la constante de Boltzmann l'énergie thermique à $T = 300K$, $100K$ et $T = 4K$: respectivement, $kT \simeq 26meV$, $9meV$ et $0.34meV$.

A.2 Paramètres des nanotubes et transport électronique

Les principaux paramètres des nanotubes décrits dans les deux premiers chapitres sont présentés, ainsi que leurs expressions analytiques (si elles existent) et leur valeur numérique [Saito 1998, Loiseau 2006, Jorio 2008].

Grandeur	Abréviation	Valeur ou Expression
<i>Structure cristalline</i>		
distance inter-atomique	a_{CC}	1.44 Å
longueur des vecteurs élémentaires	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 = a$	$\sqrt{3}a_{C-C} = 2.49 \text{ Å}$
distance inter-couches		$\sim 3.4 \text{ Å}$
vecteur chiralité (d'enroulement)	\vec{C}_h	$n.\vec{a}_1 + m.\vec{a}_2 = (n, m)$
diamètre du nanotube	d	$\frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$
<i>Structure électronique</i>		
Energie de saut ou de liaison	γ_0	2.9 eV
Energie de gap (semiconducteur)	E_g	$\frac{2\gamma_0 a_{CC}}{d} \simeq \frac{0.835}{d(nm)}$ (en eV)
Distance entre le CNP et la 1 ^{re} SvH (métallique)	E_1	$3\frac{\gamma_0 a}{\sqrt{3}d} \simeq \frac{1.276}{d(nm)}$ (en eV)
Vitesse de Fermi	v_F	$\frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2\hbar} \simeq 9.5.10^5 m.s^{-1}$
Dispersion linéaire (cône de Dirac)	$E(\delta k)$	$\pm \hbar \delta k v_F$
Densité d'état dans les bandes métalliques	ρ_0	$\frac{8}{\sqrt{3}\pi a \gamma_0} = \frac{8}{\hbar v_F} = 4,07.10^7 [eV.cm]^{-1}$
<i>Champ magnétique</i>		
Flux à travers la section du tube	ϕ	$B.S = B\pi(d/2)^2$
Champ magnétique normalisé	ν	$\nu = \frac{r}{l_B} = \frac{d}{2l_B} \simeq \frac{r(nm)\sqrt{(B(T))}}{25.6}$

TABLE A.2 – Dimensions et énergies caractéristiques des nanotubes de carbone permettant en particulier d'évaluer les régimes de fort dopage ou de forts champs.

d (nm)	E_g (meV)	$2E_1$ (meV)	$B(\phi = \phi_0)$ (T)	$B(\nu = 1)$ (T)
1	835	2551	5266	2633
5	167	510	210	105
10	83.5	255.1	52.6	26
20	41.8	127.6	13.2	6.6

TABLE A.3 – Valeurs numériques des énergies et champs caractéristiques pour différents diamètres. Les régimes de fort dopage et forts champs deviennent accessibles expérimentalement vers $d \sim 10nm$. $2E_1$ donne le "gap" entre les deux premières SvH pour un nanotube métallique.

	SWNT	MWNT
libre parcours moyen élastique, l_e (nm)	~ 1000	30-100
la longueur de cohérence de phase, l_φ (nm) (4 K)	~ 1000	~ 1000

TABLE A.4 – Rappel de quelques valeurs reportées dans la littérature des longueurs caractéristiques à faible polarisation, pour des nanotubes monoparoi et multiparoi [Bourlon 2005, Stojetz 2004].

A.3 Lexique

Abréviation	Expression	Origine Anglaise
SWNT	nanotube monoparoi	single-wall nanotube
MWNT	nanotube multiparoi	multi-wall nanotube
CNP	point de neutralité de charge	charge neutrality point
ZB	zone de Brillouin	
DoS	densité d'états	density of states
SvH	singularité de van Hove	
EPC	couplage électron-phonons	electron phonon coupling
AFM	microscope à force atomique	atomic force microscope

TABLE A.5 – Abréviations les plus couramment utilisées et traduction en anglais lorsqu'elles en sont tirées.

Asymétrie électrons-trous en champ magnétique perpendiculaire

Nous présentons dans cette annexe les données expérimentales obtenues sous champ magnétique perpendiculaire à l'axe du nanotube pour un dopage en trous, non évoqués dans le chapitre 5. Celles-ci présentent un comportement général dont l'analyse reste encore hypothétique. Une asymétrie bien plus spectaculaire que sous champ magnétique parallèle se révèle aussi bien sur les nanotubes de paroi externe semiconductrice que métallique. Nous verrons brièvement comment la présence d'un défaut résonant (nécessaire à l'interprétation de l'effet Aharonov-Bohm, chapitre 6) permet d'expliquer en partie ces données.

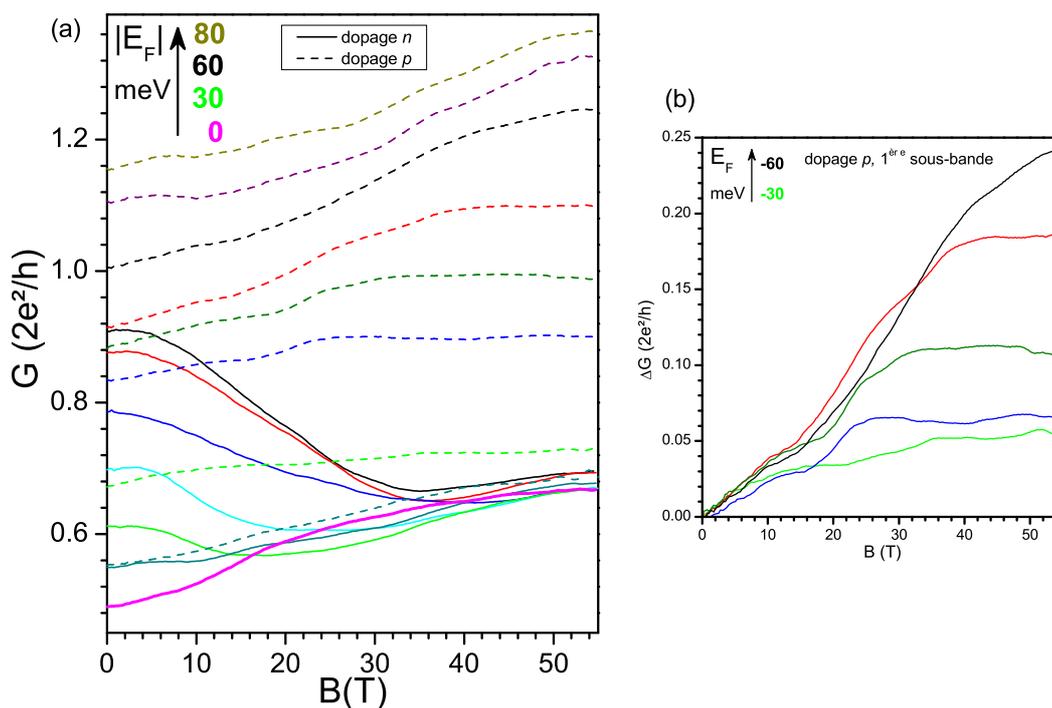


FIGURE B.1 – Courbes de magnétoconductance sous champ perpendiculaire d'un MWNT de paroi externe semiconductrice, $d \sim 14nm$ à $T = 150K$. (a) Courbes de conductance sur l'ensemble du domaine d'énergie étudié expérimentalement. (b) Evolution des courbes en $\Delta G(B) = G(B) - G(B = 0)$ dans la première sous-bande ($-E_2 < E_F < -E_1$) pour un dopage en trous.

B.1 Résultats expérimentaux

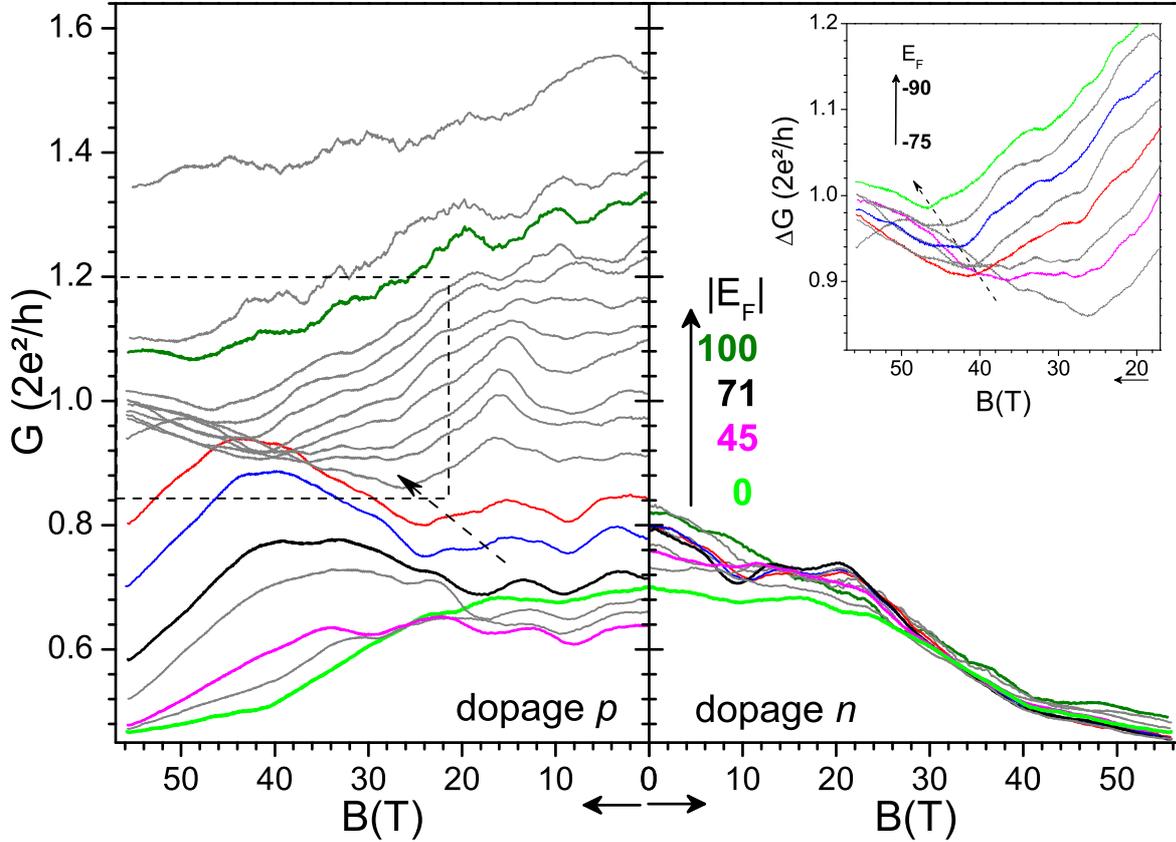


FIGURE B.2 – Courbes de magnétoconductance sous champ perpendiculaire d’un MWNT de paroi externe métallique, $d \sim 18\text{nm}$ à $T = 100\text{K}$. L’insert correspond au domaine encadré en pointillés sur la figure principale (avec des couleurs différentes de celles de la courbe principale).

Les courbes de magnétoconductance pour un dopage électrostatique en électrons sont présentées de manière similaire au paragraphe 5 : figure 5.9 et figure B.1 pour le nanotube de paroi externe semiconductrice ; figure 5.12 et figure B.2 pour celui de paroi métallique.

Le premier constat sur les deux figures est que les courbes ne convergent pas vers un comportement similaire pour un dopage p . Sur la figure B.1.a, on constate que la conductance croît sous champ quelque soit le dopage en trous à champ nul. L’ensemble des courbes ne converge pas vers le niveau de Landau propagatif observé côté n . De plus, la conductance semble évoluer en “plateaux” sous champ, en particulier dans la première sous-bande ($-60\text{meV} < E_F < -30\text{meV}$, figure B.1.b). Leur position en champ magnétique évolue de manière cohérente en fonction de l’énergie avec en particulier, la présence d’un plateau vers 10T et d’un second apparaissant à des champs de plus en plus forts lorsque E_F augmente (en valeur absolue). La présence à plus basse température de fluctuations de conductance ne permet pas d’étudier ces structures plus précisément en fonction du champ.

Sur la figure B.2, la paroi externe métallique ne semble subir la réintroduction de la rétrodiffusion que jusqu’au milieu de la bande métallique ($E_F = -45\text{meV}$), sans ancrage du

niveau de Fermi, contrairement au dopage n . La magnétoconductance entre 0 et $\sim -75\text{meV}$ (jusqu'au bas de la première sous-bande diffusible) est constante jusqu'à $20T$ ($\nu \simeq 1.5$); puis devient croissante à des valeurs de champ magnétique de plus en plus grandes (flèche en pointillés), et redevient négative en passant par un maximum local. A plus fort dopage ($E_F < 100\text{meV}$), le domaine de magnétoconductance nulle diminue, celle-ci est dans un premier temps négative et augmente partiellement à très fort champ. Le minimum des courbes ainsi obtenues se décale également vers les forts champs (Insert). Enfin, au-delà de 100meV , la conductance décroît.

B.2 Pistes d'analyse

Il apparaît clairement que l'asymétrie électrons-trous est beaucoup plus importante sous très fort champ magnétique qu'à champ nul dans les deux cas considérés. D'un point de vue théorique, il faut faire intervenir les atomes seconds voisins (dans un modèle de liaisons fortes) pour commencer à introduire une structure de bande différente entre électrons et trous, comme nous l'avons vu au premier chapitre (les effets de courbure étant négligeables). Hors ces effets n'interviennent qu'à de très fortes énergies. Aux environs du cône de Dirac, on s'attend à une dispersion identique, même sous fort champ perpendiculaire [Mintmire 1998, Lee 2003, Nemeč 2006]. Une conductance différente pour les électrons et les trous peut également être due au couplage avec les électrodes de Palladium et aux barrières Schottky (chapitre 2) mais, dans ce cas, leur évolution sous champ perpendiculaire est inconnue, bien qu'à priori on ne s'attendrait pas à des effets aussi drastiques. Enfin, des effets plus intrinsèques ont été observés sous champ en régime de blocage de Coulomb ou Kondo. Dans ce cas, l'interaction spin-orbite est à l'origine de l'asymétrie, mais les énergies mises en jeu (de l'ordre du meV [Kuemmeth 2008]) sont beaucoup trop faibles pour que nous puissions les prendre en compte au-delà de 100K .

Une première approche de l'origine de cette forte asymétrie se développant sous champ magnétique perpendiculaire peut être faite en considérant les hypothèses données dans les chapitres 5 et 6. Les régimes de transport autour du CNP sont quasi-balistique pour la paroi métallique avec la présence d'un défaut résonant vers -45meV et faiblement diffusif pour le semiconducteur (le positionnement en énergie de défauts résonants ne pouvant pas être déterminé). Les transitions en fonction de l'énergie entre des régimes de magnétoconductance positive et négative sous champ perpendiculaires ont par ailleurs déjà été suggérées théoriquement [Avriller 2007a].

Considérons dans un premier temps le nanotube de paroi externe métallique, pour un dopage en électrons nous observons une réintroduction de la rétrodiffusion au CNP couplée à un ancrage du niveau de Fermi vers ce niveau. La présence d'un défaut résonant en énergie induit un maximum local dans la densité d'état à l'origine de la diminution de conductance à champ nul. D'après le champ magnétique parallèle, on s'attend à ce que ce minimum suive la 1^{re} SvH lorsqu'un champ magnétique est appliqué (voir figure 2.16) et la valeur absolue de ce minimum semble augmenter. Pour des courbes à énergie constante, on s'attend donc à la présence d'un minimum local se déplaçant vers les forts champs lorsque E_F augmente. De plus, nous pouvons supposer que l'effet d'ancrage va être beaucoup moins drastique puisque la densité d'état va être plus forte que celle d'un nanotube parfait. Par ailleurs, à très fort dopage, on retrouve une magnétoconductance négative liée à la formation des niveaux de Lan-

150 Annexe B. Asymétrie électrons-trous en champ magnétique perpendiculaire

dau supérieurs. Pour le nanotube de paroi externe semiconductrice, le régime est plus diffusif même en dehors de potentiels domaines d'énergie présentant des défauts résonants.

En bref, les deux graphes présentés dans cette annexe permettent de montrer l'intégralité des courbes acquises sous champ magnétique intenses vers $100K$. Bien qu'un défaut résonant en énergie puisse partiellement expliquer les courbes pour un dopage p , ces résultats mettent en évidence que la transition entre le domaine balistique et diffusif reste encore partiellement inexpliquée même en l'absence d'effets cohérents. Cette question ouverte laisse donc envisager la nécessité d'effectuer des mesures supplémentaires, en variant la distance entre contacts pour différentes métallicités de la paroi externe par exemple. Une connaissance plus fine des états formés serait également possible si une configuration de type sonde de Hall était technologiquement réalisée, permettant un accès plus direct aux états de bord.

Publications et Communications

C.1 Revues internationales à comité de lecture

- “*Propagative Landau States and Fermi Level Pinning in Carbon Nanotubes*”, S. Nanot, R. Avriller, W. Escoffier, J.-M. Broto, S. Roche, B. Raquet, Soumis (Révisé) à Phys. Rev. Lett. ¹
- “*Doping Dependence of the G-band Raman Spectrum of an Individual Multi-Wall Carbon Nanotube*”, S. Nanot, M. Millot, B. Raquet, J.-M. Broto, J. González, Soumis à Carbon. ¹
- “*Comparative Raman Spectroscopy of Individual and Bundled Double-Wall Carbon Nanotubes*”, P. Puech, S. Nanot, B. Raquet, J.-M. Broto, M. Millot, A. W. Anwar, E. Flahaut, W. Bacsa, Soumis (Révisé) à Phys. Rev. B (Rapid Comm.).
- “*Exploring the Electronic Band Structure of Individual Carbon Nanotube under 60T*”, S. Nanot, W. Escoffier, B. Lassagne, J.-M. Broto, B. Raquet, C.R. Physique, **10**, 268-282 (2009). *Article invité* ¹
- “*Onset of Landau-Level in Carbon-Nanotube-Based Electronic Fabry-Perot Resonators*”, B. Raquet, R. Avriller, B. Lassagne, S. Nanot, W. Escoffier, J.-M. Broto, S. Roche, Phys. Rev. Lett. **101**, 046803 (2008). ¹
- “*Aharonov-Bohm Conductance Modulation in Ballistic Carbon Nanotubes*”, B. Lassagne, J-P. Cleuziou, S. Nanot, W. Escoffier, R. Avriller, S. Roche, L. Forró, B. Raquet, J.-M Broto, Phys. Rev. Lett. **98**, 176802 (2007).

C.2 Communications avec acte

- “*Pressure Dependence of Raman Modes in DWCNT filled with α -Fe*”, J. González, Ch. Power, E. Belandria, J. Jorge, F. Gonzalez-Jimenez, M. Millot, S. Nanot, J.M. Broto, E. Flahaut, High Press. Res. **28** (4), 577 - 582 (2008).

1. Résultats présentés dans ce manuscrit.

C.3 Communications sans acte

C.3.1 Communications orales

- *“Conductance of the unique propagating state in MWCNT under 60 Teslas”*, Carbon09, Annual World conference on Carbon, Biarritz, France, June 14-19, 2009.
- *“Tuning the electronic states of carbon nanotube based devices under magnetic field”*, E-MRS Spring meeting, Strasbourg, France, June 8 - 12, 2009.
- *“Propagative Landau states in MWCNT under 60T”*, APS March Meeting, Pittsburgh, March 16-20, 2009.
- *“Mise en évidence expérimentale des niveaux de Landau dans les nanotubes de carbone”*, Rencontre annuelles du GDR Physique Mesoscopique, Aussois, France, December 8-12, 2008.
- *“Magneto-Transport of Individual Carbon Nanotubes under High Magnetic Field”*, Summer School “High Magnetic Field for Science”, Cargèse, France, August 27 - September 08, 2007.

C.3.2 Séminaires

- *“États de Landau propagatifs dans les nanotubes de carbone”*, Séminaire Interne LNCMI, January 20, 2009.
- *“Probing the electronic properties of carbon nanotubes under high magnetic field”*, LPMCN, Université Lyon I, France, November 27, 2008.
- *“Electronic transport of carbon nanotubes under high magnetic field”*, Departamiento Fisica de la Materia Condensada, UAM, Madrid, Spain, December 5, 2008.
- *“Observing the Aharonov-Bohm band gap modulation of a semiconducting nanotube ?”*, Séminaire Interne LNCMP, April 6, 2008.

C.3.3 Posters

- *“Tuning of the electronic band structure and the conductance of semiconducting CNTs under High Magnetic Field”*, NT'08, Montpellier, France, June 29-July 4, 2008.
- *“Magneto-Transport on Individual MWNT”*, Annual Meeting of GDRE Nano-E on Sciences and Applications of Nanotubes, Obernai, France, October 16-19, 2006.

Bibliographie

- [Ajiki 1993] Hiroshi Ajiki et Tsuneya Ando. *Electronic States of Carbon Nanotubes*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 62, no. 4, pages 1255–1266, 1993. 24, 25
- [Ando 1997] Tsuneya Ando et Takuji Seri. *Quantum Transport in a Carbon Nanotube in Magnetic Fields*. J. Phys. Soc. Jpn, vol. 66, no. 11, pages 3558–3565, 1997. 24, 68, 96, 109, 114
- [Ando 1998] Tsuneya Ando et Takeshi Nakanishi. *Impurity Scattering in Carbon Nanotubes – Absence of Back Scattering –*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 67, no. 5, pages 1704–1713, 1998. 60, 65, 67, 109
- [Ando 2008] T. Ando. *Optical Phonon Tuned by Fermi Level in Carbon Nanotubes*. J. Phys. Soc. Jap., vol. 77, no. 1, page 014707, 2008. 31, 84, 88
- [Appenzeller 2004a] J. Appenzeller, J. Knoch, M. Radosavljević et Ph. Avouris. *Multimode Transport in Schottky-Barrier Carbon-Nanotube Field-Effect Transistors*. Phys. Rev. Lett., vol. 92, no. 22, page 226802, 2004. 56, 69, 70, 105
- [Appenzeller 2004b] J. Appenzeller, M. Radosavljević, J. Knoch et Ph. Avouris. *Tunneling Versus Thermionic Emission in One-Dimensional Semiconductors*. Phys. Rev. Lett., vol. 92, no. 4, page 048301, 2004. 56, 58, 125
- [Aronov 1987] A. G. Aronov et Yu. V. Sharvin. *Magnetic flux effects in disordered conductors*. Rev. Mod. Phys., vol. 59, no. 3, pages 755–779, 1987. 49, 62
- [Avouris 2006] Phaedon Avouris et Jia Chen. *Nanotube electronics and optoelectronics*. Materials Today, vol. 9, no. 10, pages 46–54, 2006. 56
- [Avriller 2007a] Remi Avriller, Stephan Roche, Francois Triozon, Xavier Blase et Sylvain Latil. *Low-dimensional Quantum Transport Properties Of Chemically-disordered Carbon Nanotubes : from Weak to Strong Localization Regimes*. Mod. Phys. Lett. B, vol. 21, no. 29, pages 1955–1982, 2007. 49, 65, 66, 67, 128, 142
- [Avriller 2007b] Rémi Avriller. *Contribution à la modélisation théorique et à l'étude du transport quantique dans les dispositifs à base de nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2007. 25, 43, 45, 46, 59, 98, 109
- [Babić 2004] B. Babić, J. Furer, M. Iqbal et C. Schönenberger. *Suitability of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition for electrical devices*. In Hans Kuzmany, Jörg Fink, Michael Mehring et Siegmund Roth, editeurs, Electric Properties of Synthetic Nanostructures, XVIIth Int. Conf., volume 723, pages 574–582. AIP, 2004. 55, 56, 76
- [Bachtold 1998] A. Bachtold, M. Henny, C. Terrier, C. Strunk, C. Schönenberger, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard et L. Forró. *Contacting carbon nanotubes selectively with low-ohmic contacts for four-probe electric measurements*. Applied Physics Letters, vol. 73, no. 2, pages 274–276, 1998. 55, 69
- [Bachtold 1999] Adrian Bachtold, Christoph Strunk, Jean-Paul Salvetat, Jean-Marc Bonard, Laszlo Forró, Thomas Nussbaumer et Christian Schönenberger. *Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes*. Nature, vol. 397, pages 673–675, 1999. 7, 62, 133
- [Bachtold 2001] A. Bachtold, M. de Jonge, K. Grove-Rasmussen, P. L. McEuen, M. Buitelaar et C. Schönenberger. *Suppression of Tunneling into Multiwall Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 87, no. 16, page 166801, 2001. 69
- [Balasubramanian 2005] Kannan Balasubramanian, Marko Burghard, Klaus Kern, Matteo Scolari et Alf Mews. *Photocurrent Imaging of Charge Transport Barriers in Carbon Nanotube Devices*. Nano Letters, vol. 5, no. 3, pages 507–510, 2005. 56
- [Bellucci 2006] S. Bellucci et P. Onorato. *Transport through a double barrier in Large Radius Carbon Nanotubes with a transverse magnetic field*. Eur. Phys. J. B., vol. 59, pages 469–476, 2006. 25
- [Berger 2006] Claire Berger, Zhimin Song, Xuebin Li, Xiaosong Wu, Nate Brown, Cecile Naud, Didier Mayou, Tianbo Li, Joanna Hass, Alexei N. Marchenkov, Edward H. Conrad, Phillip N. First et Walt A. de Heer. *Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene*. Science, vol. 312, no. 5777, pages 1191–1196, 2006. 12

- [Bezryadin 1998] A. Bezryadin, A. R. M. Verschueren, S. J. Tans et C. Dekker. *Multiprobe Transport Experiments on Individual Single-Wall Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 80, no. 18, pages 4036–4039, 1998. 55
- [Bonard 1997] Jean-Marc Bonard, Thierry Stora, Jean-Paul Salvetat, Frédéric Maier, Thömas Stöckli, Claus Duschl, László Forró, Walt A. de Heer et André Chätelain. *Purification and size-selection of carbon nanotubes*. Adv. Mater., vol. 9, no. 10, pages 827–831, 1997. 72
- [Bourlon 2004] B. Bourlon, C. Miko, L. Forró, D. C. Glatzli et A. Bachtold. *Determination of the Intershell Conductance in Multiwalled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 93, no. 17, page 176806, 2004. 52, 68
- [Bourlon 2005] Bertrand Bourlon. *Physique interfeuillet dans les nanotubes de carbone multifeuillets*. PhD thesis, Université Paris VI, 2005. 18, 49, 50, 68, 78, 93, 139
- [Castro Neto 2009] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov et A. K. Geim. *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, vol. 81, no. 1, page 109, 2009. 11, 12, 13
- [Caudal 2007] N. Caudal, A.M. Saitta, M. Lazzeri et F. Mauri. *Kohn Anomalies and Nonadiabaticity in Doped Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. B, vol. 75, page 115423, 2007. 84, 88, 93
- [Charlier 2007] Jean-Christophe Charlier, Xavier Blase et Stephan Roche. *Electronic and transport properties of nanotubes*. Rev. Mod. Phys., vol. 79, no. 2, page 677, 2007. 17, 21, 51, 55, 59
- [Chen 2005] Zhihong Chen, Joerg Appenzeller, Joachim Knoch, Yu-ming Lin et Phaedron Avouris. *The Role of Metal-Nanotube Contact in the Performance of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors*. Nano Letters, vol. 5, no. 7, pages 1497–1502, 2005. 56, 76
- [Choi 2000] Hyoung Joon Choi, Jisoon Ihm, Steven G. Louie et Marvin L. Cohen. *Defects, Quasibound States, and Quantum Conductance in Metallic Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 84, no. 13, pages 2917–2920, 2000. 61, 127
- [Cleuziou 2007] Jean-Pierre Cleuziou. *Propriétés de transport électronique des nanotubes de carbone : des nanotubes hybrides au nano-SQUID*. PhD thesis, Université de Toulouse III- Paul Sabatier, 2007. 72, 75
- [Cohen-Tannoudji 1998] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu et Frank Laloë. *Mécanique quantique*. Hermann, Paris, 1998. 46
- [Collins 2001a] Philip G. Collins, Michael S. Arnold et Phaedon Avouris. *Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown*. Science, vol. 292, no. 5517, pages 706–709, 2001. 68, 78
- [Collins 2001b] Philip G. Collins, M. Hersam, M. Arnold, R. Martel et Ph. Avouris. *Current Saturation and Electrical Breakdown in Multiwalled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 86, no. 14, pages 3128–3131, 2001. 68
- [Coskun 2004] Ulas Coskun, Tzu-Chieh C. Wei, Smitha Vishveshwara, Paul M. Goldbart et Alexey Bezryadin. *h/e Magnetic Flux Modulation of the Energy Gap in Nanotube Quantum Dots*. Science, vol. 304, pages 1132–1134, 2004. 7, 62
- [Cronin 2004] S. B. Cronin, R. Barnett, M. Tinkham, S. G. Chou, O. Rabin, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Unlu et B. B. Goldberg. *Electrochemical Gating of Individual Single-wall Carbon Nanotubes Observed by Electron Transport Measurements and Resonant Raman Spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., vol. 84, no. 12, pages 2052–2054, 2004. 8, 70, 84
- [Das 2007] A. Das, A. K. Sood, A. Govindaraj, A. M. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri et C. N. R Rao. *Doping in Carbon Nanotubes Probed by Raman and Transport Measurements*. Phys. Rev. Lett., vol. 99, page 136803, 2007. 84, 90, 91
- [Das 2008] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari et A. K. Sood. *Monitoring Dopants by Raman Scattering in an Electrochemically Top-gated Graphene Transistor*. Nat. Nanotechnol., vol. 3, no. 4, pages 210–215, 2008. 84
- [Datta 1995] Supriyo Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995. 37, 40, 43, 45, 49

- [Datta 2006] Supriyo Datta. *Quantum transport : Atom to transistor*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006. 50, 51, 52
- [Deshpande 2008] Vikram V. Deshpande et Marc Bockrath. *The one-dimensional Wigner crystal in carbon nanotubes*. *Nat. Phys.*, vol. 4, pages 314–318, 2008. 7, 62
- [Dresselhaus 2005] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito et A. Jorio. *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. *Physics Reports*, vol. 409, no. 2, pages 47 – 99, 2005. 14, 31, 32, 87, 88
- [Farhat 2007] H. Farhat, H. Son, Ge G. Samsonidze, S. Reich, M.S. Dresselhaus et J. Kong. *Phonon Softening in Individual Metallic Carbon Nanotubes due to the Kohn Anomaly*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, page 145506, 2007. 84, 89, 90, 91
- [Farhat 2009] H. Farhat, K. Sasaki, M. Kalbac, M. Hofmann, R. Saito, M. S. Dresselhaus et J. Kong. *Softening of the Radial Breathing Mode in Metallic Carbon Nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, page 126804, 2009. 84
- [Fedorov 2005] G. Fedorov, B. Lassagne, M. Sagnes, B. Raquet, J.-M. Broto, F. Triozon, S. Roche et E. Flahaut. *Gate-Dependent Magnetoresistance Phenomena in Carbon Nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 6, page 066801, 2005. 62
- [Fedorov 2007] Georgy Fedorov, Alexander Tselev, David Jiménez, Sylvain Latil, Nikolai G. Kalugin, Paola Barbara, Dmitry Smirnov et Stephan Roche. *Magnetically Induced Field Effect in Carbon Nanotube Devices*. *Nano Lett.*, vol. 7, no. 4, pages 960–964, 2007. 62, 63
- [Ferry 1997] David K. Ferry et Stephen M. Goodnick. *Transport in nanostructures*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1997. 43, 49
- [Freitag 2001] Marcus Freitag, Marko Radosavljevic, Yangxin Zhou, A. T. Johnson et Walter F. Smith. *Controlled creation of a carbon nanotube diode by a scanned gate*. *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 20, pages 3326–3328, 2001. 56
- [Grove-Rasmussen 2006] Kasper Grove-Rasmussen. *Electronic Transport in Single Wall Carbon Nanotubes*. PhD thesis, University of Copenhagen, 2006. 48, 59
- [Guo 2002] Jing Guo, Sebastien Goasguen, Mark Lundstrom et Supriyo Datta. *Metal–insulator–semiconductor electrostatics of carbon nanotubes*. *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 8, pages 1486–1488, 2002. 51
- [Gupta 2006a] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa et P.C. Eklund. *Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films*. *Nano Lett.*, vol. 6, no. 12, pages 2667–2673, 2006. 33, 87
- [Gupta 2006b] S. Gupta et J. Robertson. *Ion Transport and Electrochemical Tuning of Fermi Level in Single-wall Carbon Nanotube Probed by in situ Raman Scattering*. *J. Appl. Phys.*, vol. 100, page 083711, 2006. 84
- [Heinze 2002] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller et Ph. Avouris. *Carbon Nanotubes as Schottky Barrier Transistors*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 10, page 106801, 2002. 56, 58
- [Heinze 2003] S. Heinze, M. Radosavljević, J. Tersoff et Ph. Avouris. *Unexpected scaling of the performance of carbon nanotube Schottky-barrier transistors*. *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 23, page 235418, Dec 2003. 58, 125
- [Heller 2008] Iddo Heller, Anne M. Janssens, Jaan Männik, Ethan D. Minot, Serge G. Lemay et Cees Dekker. *Identifying the Mechanism of Biosensing with Carbon Nanotube Transistors*. *Nano Letters*, vol. 8, no. 2, pages 291–596, 2008. 50, 69, 70
- [Hofstadter 1976] Douglas R. Hofstadter. *Energy levels and wave functions of Bloch electrons in rational and irrational magnetic fields*. *Phys. Rev. B*, vol. 14, no. 6, pages 2239–2249, 1976. 16
- [Iakoubovskii 2008] K. Iakoubovskii, N. Minami, T. Ueno, S. Kazaoui et H. Kataura. *Optical Characterization of Double-Wall Carbon Nanotubes : Evidence for Inner Tube Shielding*. *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 30, pages 11194–11198, 2008. 22, 86, 93
- [Iijima 1991] Sumio Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. *Nature*, vol. 354, pages 56–58, 1991. 7

- [Iijima 1992] Sumio Iijima, P. M. Ajayan et T. Ichihashi. *Growth model for carbon nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 69, no. 21, pages 3100–3103, 1992. 7
- [Jantoljak 1998] H. Jantoljak, J.-P. Salvetat, L. Forró et C. Thomsen. *Low-energy Raman-active phonons of multiwalled carbon nanotubes*. Appl. Phys. A, vol. 67, no. 1, pages 113–116, 1998. 86, 87
- [Jarillo-Herrero 2005a] P. Jarillo-Herrero, J. Kong, H. S. J. van der Zant, C. Dekker, L. P. Kouwenhoven et S. De Franceschi. *Electronic Transport Spectroscopy of Carbon Nanotubes in a Magnetic Field*. Phys. Rev. Lett., vol. 94, no. 15, page 156802, 2005. 62
- [Jarillo-Herrero 2005b] Pablo Jarillo-Herrero, Jing Kong, Herre S.J. van der Zant, Cees Dekker, Leo P. Kouwenhoven et Silvano De Franceschi. *Orbital Kondo effect in carbon nanotubes*. Nature, vol. 434, pages 484–488, 2005. 62
- [Javey 2003] Ali Javey, Jing Guo, Qian Wang, Mark Lundstrom et Hongjie Dai. *Ballistic carbon nanotube field-effect transistors*. Nature, vol. 424, pages 654–657, 2003. 76
- [Jiang 2003] Jie Jiang, Jinming Dong et D. Y. Xing. *Quantum Interference in Carbon-Nanotube Electron Resonators*. Phys. Rev. Lett., vol. 91, no. 5, page 056802, 2003. 59
- [Jorio 2002] A.G. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A.K. Swan, M.S. Unlu, B.B. Golberg, M.A. Pimenta, J.H. Hafner, C.M. Lieber et R. Saito. *G-band Resonant Raman Study of 62 Isolated Single-wall Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. B, vol. 65, page 155412, 2002. 32, 88
- [Jorio 2008] Ado Jorio, Mildred S. Dresselhaus et Gene Dresselhaus, éditeurs. Carbon nanotubes, advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. Numéro 111 de Topics in Applied Physics. Springer, Berlin, 2008. 17, 50, 86, 138
- [Kar 2006] Swastik Kar, Aravind Vijayaraghavan, Caterina Soldano, Saikat Talapatra, Robert Vajtai, Omkaram Nalamasu et Pulickel M. Ajayan. *Quantitative analysis of hysteresis in carbon nanotube field-effect devices*. Appl. Phys. Lett., vol. 89, no. 13, page 132118, 2006. 51
- [Kim 2003] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li et H. Dai. *Hysteresis Caused by Water Molecules in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors*. Nano Lett., vol. 3, no. 2, pages 193–198, 2003. 51
- [Kong 2001] Jing Kong, Erhan Yenilmez, Thomas W. Tomblor, Woong Kim, Hongjie Dai, Robert B. Laughlin, Lei Liu, C. S. Jayanthi et S. Y. Wu. *Quantum Interference and Ballistic Transmission in Nanotube Electron Waveguides*. Phys. Rev. Lett., vol. 87, no. 10, page 106801, 2001. 58, 96, 97, 98, 120
- [Krüger 2001] M. Krüger, M. R. Buitelaar, T. Nussbaumer, C. Schönenberger et L. Forró. *Electrochemical carbon nanotube field-effect transistor*. Applied Physics Letters, vol. 78, no. 9, pages 1291–1293, 2001. 50, 52
- [Kuemmeth 2008] F. Kuemmeth, S. Ilani, D. C. Ralph et P. L. McEuen. *Coupling of spin and orbital motion of electrons in carbon nanotubes*. Nature, vol. 452, pages 448–452, 2008. 7, 62, 142
- [Kwon 1998] Young-Kyun Kwon et David Tománek. *Electronic and structural properties of multiwall carbon nanotubes*. Phys. Rev. B, vol. 58, no. 24, pages R16001–R16004, Dec 1998. 22, 127
- [Langer 1996] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J.-P. Issi, J. P. Heremans, C. H. Olk, L. Stockman, C. Van Haesendonck et Y. Bruynseraede. *Quantum Transport in a Multiwalled Carbon Nanotube*. Phys. Rev. Lett., vol. 76, no. 3, pages 479–482, 1996. 62
- [Lassagne 2006a] B Lassagne, B Raquet, J M Broto et J González. *Energy dependent transport length scales in strongly diffusive carbon nanotubes*. J. Phys. : Condens. Matter, vol. 18, no. 19, page 4581, 2006. 69
- [Lassagne 2006b] Benjamin Lassagne. *Transport électronique dans les nanotubes de carbone, étude sous champ magnétique*. PhD thesis, INSA Toulouse, 2006. 49, 50, 58, 72, 96, 97, 105
- [Lassagne 2007] B. Lassagne, J-P. Cleuziou, S. Nanot, W. Escoffier, R. Avriiler, S. Roche, L. Forró, B. Raquet et J.-M Broto. *Aharonov-Bohm Conductance Modulation in Ballistic Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, vol. 98, no. 17, page 176802, 2007. 56, 62, 65, 70, 105, 108, 125, 133

- [Lazzeri 2006] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A.C. Ferrari et J. Robertson. *Phonon Linewidths and Electron-Phonon Coupling in Graphite and Nanotubes*. Phys. Rev. B, vol. 73, no. 15, page 155426, 2006. 84, 88
- [Lee 1985] Patrick A. Lee et T. V. Ramakrishnan. *Disordered electronic systems*. Rev. Mod. Phys., vol. 57, no. 2, pages 287–337, Apr 1985. 49
- [Lee 2000] Jeong-O Lee, C Park, Ju-Jin Kim, Jinhee Kim, Jong Wan Park et Kyung-Hwa Yoo. *Formation of low-resistance ohmic contacts between carbon nanotube and metal electrodes by a rapid thermal annealing method*. J. Phys. D-Appl. Phys., vol. 33, no. 16, page 1953, 2000. 55
- [Lee 2003] H.-W. Lee et Dmitry S. Novikov. *Supersymmetry in carbon nanotubes in a transverse magnetic field*. Phys. Rev. B, vol. 68, no. 15, page 155402, 2003. 108, 114, 142
- [Lee 2008] Dong Su Lee, Christian Riedl, Benjamin Krauss, Klaus von Klitzing, Ulrich Starke et Jurgen H. Smet. *Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC and of Epitaxial Graphene Transferred to SiO*. Nano Lett., vol. 8, no. 12, pages 4320–4325, 2008. 33, 87
- [Léonard 2000] François Léonard et J. Tersoff. *Role of Fermi-Level Pinning in Nanotube Schottky Diodes*. Phys. Rev. Lett., vol. 84, no. 20, pages 4693–4696, 2000. 56, 58
- [Li 1997] W. Li, H. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, L. Xu, K. Zhu et S. Xie. *Raman Characterization of Aligned Carbon Nanotubes Produced by Thermal Decomposition of Hydrocarbon Vapor*. Appl. Phys. Lett., vol. 70, no. 20, pages 2684–2686, 1997. 87
- [Liang 2001] Wenjie Liang, Marc Bockrath, Dolores Bozovic, Jason H. Hafner, M. Tinkham et Hongkun Park. *Fabry - Perot interference in a nanotube electron waveguide*. Nature, vol. 411, pages 665–669, 2001. 58, 62
- [Loiseau 2006] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche et J.-P. Salvetat, éditeurs. *Understanding carbon nanotubes : From basics to application*. Numéro 677 de Lect. Notes Phys. Springer, Berlin, 2006. 17, 50, 138
- [Lu 1995] Jian Ping Lu. *Novel Magnetic Properties of Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 74, no. 7, pages 1123–1126, 1995. 24
- [Malard 2008] L. M. Malard, D. C. Elias, E. S. Alves, et M. A. Pimenta. *Observation of Distinct Electron-Phonon Couplings in Gated Bilayer Graphene*. Phys. Rev. Lett., vol. 101, page 257401, 2008. 84, 90, 91
- [Mann 2003] David Mann, Ali Javey, Jing Kong, Qian Wang et Hongjie Dai. *Ballistic Transport in Metallic Nanotubes with Reliable Pd Ohmic Contacts*. Nano Lett., vol. 3, no. 11, pages 1541–1544, 2003. 56, 76
- [Marganska 2009] Magdalena Marganska, Shidong Wang et Milena Grifoni. *Electronic spectra of commensurate and incommensurate DWNTs in parallel magnetic field*. New Journal of Physics, vol. 11, no. 3, page 033031 (27pp), 2009. 22
- [Margine 2007] E.R. Margine, P.E. Lammert et V.H. Crespi. *Reciprocal Space Constraints Create Real-Space Anomalies in Doped Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 99, page 196803, 2007. 84
- [Martel 1998] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel et Ph. Avouris. *Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors*. Appl. Phys. Lett., vol. 73, no. 17, pages 2447–2449, 1998. 7, 50
- [Martel 2001] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff et Ph. Avouris. *Ambipolar Electrical Transport in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 87, no. 25, page 256805, 2001. 52, 55
- [Mathieu 2001] Henry Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants Électroniques*. Dunod, Paris, 2001. 50
- [Minot 2004] E. D. Minot, Yuval Yaish, Vera Sazonova et Paul L. McEuen. *Determination of electron orbital magnetic moments in carbon nanotubes*. Nature, vol. 428, pages 536–539, 2004. 62
- [Mintmire 1998] J. W. Mintmire et C. T. White. *Universal Density of States for Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 81, no. 12, pages 2506–2509, 1998. 19, 21, 142

- [Monthioux 2006] Marc Monthioux et Vladimir L. Kuznetsova. *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?* Carbon, vol. 44, no. 6, pages 1621–1623, 2006. 7
- [Nakanishi 1997] Takeshi Nakanishi et Tsuneya Ando. *Conductance of Carbon Nanotubes Junctions in Magnetic Field*. J. Phys. Soc. Jap., vol. 66, no. 10, pages 2973–2976, 1997. 25
- [Nemec 2006] Norbert Nemec et Gianaurelio Cuniberti. *Hofstadter butterflies of carbon nanotubes : Pseudofractality of the magnetoelectronic spectrum*. Phys. Rev. B, vol. 74, no. 16, page 165411, 2006. 16, 25, 28, 67, 103, 107, 108, 110, 113, 142
- [Nguyen 2007] Koi T. Nguyen, Anshu Gaur et Moonsub Shim. *Fano Lineshape and Phonon Softening in Single Isolated Metallic Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 98, page 145504, 2007. 84
- [Novoselov 2004] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva et A. A. Firsov. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, vol. 306, no. 5696, pages 666–669, 2004. 11
- [O’Connell 2002] Michael J. O’Connell, Sergei M. Bachilo, Chad B. Huffman, Valerie C. Moore, Michael S. Strano, Erik H. Haroz, Kristy L. Rialon, Peter J. Boul, William H. Noon, Carter Kittrell, Jianpeng Ma, Robert H. Hauge, R. Bruce Weisman et Richard E. Smalley. *Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science, vol. 297, no. 5581, pages 593–596, 2002. 72
- [Palacios 2008] J. J. Palacios, P. Tarakeshwar et Dae M. Kim. *Metal contacts in carbon nanotube field-effect transistors : Beyond the Schottky barrier paradigm*. Phys. Rev. B, vol. 77, no. 11, page 113403, 2008. 56, 58, 127
- [Park 2008] C.H. Park, F. Giustino, M.L. Cohen et S.G. Louie. *Electron-Phonon Interactions in Graphene, Bilayer Graphene, and Graphite*. Nano Lett., vol. 8, no. 12, pages 4229–4233, 2008. 70, 84, 90
- [Perfetto 2007] E. Perfetto, J. González, F. Guinea, S. Bellucci et P. Onorato. *Quantum Hall effect in carbon nanotubes and curved graphene strips*. Phys. Rev. B, vol. 76, no. 12, page 125430, 2007. 25, 28, 108
- [Pisana 2007] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari et F. Mauri. *Breakdown of the Adiabatic Born-Oppenheimer Approximation in Graphene*. Nat. Mater., vol. 6, no. 3, pages 198–201, 2007. 84, 90
- [Piscanec 2004] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari et J. Robertson. *Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite*. Phys. Rev. Lett., vol. 93, no. 18, page 185503, 2004. 70, 84, 89, 90
- [Rao 2000] A. M. Rao, A. Jorio, M. A. Pimenta, M. S. S. Dantas, R. Saito, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus. *Polarized Raman Study of Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 84, no. 8, pages 1820–1823, 2000. 33, 34, 35, 89
- [Raquet 2008] Bertrand Raquet, Rémi Avriller, Benjamin Lassagne, Sébastien Nanot, Walter Escoffier, Jean-Marc Broto et Stephan Roche. *Onset of Landau-Level Formation in Carbon-Nanotube-Based Electronic Fabry-Perot Resonators*. Phys. Rev. Lett., vol. 101, no. 4, page 046803, 2008. 59, 105, 108, 120
- [Roche 2000] S. Roche, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus et R. Saito. *Aharonov-Bohm spectral features and coherence lengths in carbon nanotubes*. Phys. Rev. B, vol. 62, no. 23, pages 16092–16099, 2000. 24, 61, 62
- [Sagnes 2003] Mathieu Sagnes. *Nanotechnologies associées à la caractérisation et à la mesure d’un nanotube de carbone*. PhD thesis, INSA Toulouse, 2003. 72
- [Saito 1994] R. Saito, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus. *Magnetic energy bands of carbon nanotubes*. Phys. Rev. B, vol. 50, no. 19, pages 14698–14701, 1994. 19, 24, 113
- [Saito 1998] Riichiro Saito, Gene Dresselhaus et Mildred S. Dresselhaus, éditeurs. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998. 15, 17, 18, 24, 25, 31, 45, 49, 138
- [Schönenberger 1999] C. Schönenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat et L. Forró. *Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes*. Appl. Phys. A, vol. 69, no. 3, pages 283–295, 1999. 62, 69

- [Smalley 1997] Richard E. Smalley. *Discovering the fullerenes*. Rev. Mod. Phys., vol. 69, no. 3, pages 723–730, Jul 1997. 7
- [Stojetz 2004] Bernhard Stojetz. *Interplay of Bandstructure and Quantum Interference in Carbon Nanotubes*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2004. 49, 50, 62, 139
- [Svensson 2009] Johannes Svensson, Abdelrahim A. Sourab, Yury Tarakanov, Dong Su Lee, Seung Joo Park, Seung Jae Baek, Yung Woo Park et Eleanor E. B. Campbell. *The dependence of the Schottky barrier height on carbon nanotube diameter for Pd-Carbon nanotube contacts*. Nanotechnology, vol. 20, no. 17, page 175204, 2009. 56, 125
- [Tans 1998] Sander J. Tans, Michel H. Devoret, Remco J. A. Groeneveld et Cees Dekker. *Electron-electron correlations in carbon nanotubes*. Nature, vol. 394, pages 761–764, 1998. 7, 50, 55
- [Trioizon 2002] François Trioizon. *Diffusion Quantique et Conductivité dans les Systèmes Apériodiques*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2002. 59
- [Trioizon 2004] François Trioizon, Stephan Roche, Angel Rubio et Didier Mayou. *Electrical transport in carbon nanotubes : Role of disorder and helical symmetries*. Phys. Rev. B, vol. 69, no. 12, page 121410, Mar 2004. 60, 62, 127
- [Tsang 2007] J.C. Tsang, M. Freitag, V. Perebeinos, J. Liu et Ph. Avouris. *Doping and Phonon Renormalization in Carbon Nanotubes*. Nat Nanotechnol., vol. 2, no. 11, pages 725–730, 2007. 84, 88, 90, 91
- [Vijayaraghavan 2006] Aravind Vijayaraghavan, Swastik Kar, Caterina Soldano, Saikat Talapatra, Omkaram Nalamasu et Pulickel M. Ajayan. *Charge-injection-induced dynamic screening and origin of hysteresis in field-modulated transport in single-wall carbon nanotubes*. Appl. Phys. Lett., vol. 89, no. 16, page 162108, 2006. 51
- [Villalpando-Paez 2008] F. Villalpando-Paez, H. Son D. Nezich, Y. P. Hsieh, J. Kong, Y. A. Kim, D. Shimamoto, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones et M. S. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy Study of Isolated Double-Walled Carbon Nanotubes with Different Metallic and Semiconducting Configurations*. Nano Lett., vol. 8, no. 11, pages 3879–3886, 2008. 33, 70, 84
- [Wallace 1947] P. R. Wallace. *The Band Theory of Graphite*. Phys. Rev., vol. 71, no. 9, pages 622–634, 1947. 11
- [Wang 2005] Shidong Wang et Milena Grifoni. *Helicity and Electron-Correlation Effects on Transport Properties of Double-Walled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 95, no. 26, page 266802, 2005. 127
- [Wang 2006] Shidong Wang, Milena Grifoni et Stephan Roche. *Anomalous diffusion and elastic mean free path in disorder-free multiwalled carbon nanotubes*. Phys. Rev. B, vol. 74, no. 12, page 121407, 2006. 127
- [White 1998] C. T. White et T. N. Todorov. *Carbon nanotubes as long ballistic conductors*. Nature, vol. 393, pages 240–242, 1998. 60, 61
- [Wu 2007] Y. Wu, J. Maultzsch, E. Knoesel, B. Chandra, M.Y. Huang, M.Y. Sfeir, L.E. Brus, J. Hone et T.F. Heinz. *Variable Electron-Phonon Coupling in Isolated Metallic Carbon Nanotubes Observed by Raman Scattering*. Phys. Rev. Lett., vol. 99, no. 2, page 027402, 2007. 84, 90, 91
- [Yamada 2000] Toshishige Yamada. *Analysis of submicron carbon nanotube field-effect transistors*. Appl. Phys. Lett., vol. 76, no. 5, pages 628–630, 2000. 50
- [Yan 2007] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim et A. Pinczuk. *Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene*. Phys. Rev. Lett., vol. 98, no. 16, page 166802, 2007. 8, 31, 70, 84
- [Yan 2008] J. Yan, E.A. Henriksen, P. Kim et A. Pinczuk. *Observation of Anomalous Phonon Softening in Bilayer Graphene*. Phys. Rev. Lett., vol. 101, no. 13, page 136804, 2008. 31, 84, 90, 91
- [Yao 2000] Zhen Yao, Charles L. Kane et Cees Dekker. *High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., vol. 84, no. 13, pages 2941–2944, Mar 2000. 78
- [Yuan 2009] S. Yuan, Q. Zhang, Y. You, Z.X. Shen, D. Shimamoto et M. Endo. *Correlation between in Situ Raman Scattering and Electrical Conductance for an Individual Double-Walled Carbon Nanotube*. Nano Lett., vol. 9, no. 1, pages 383–387, 2009. 33, 70, 84, 89, 90

- [Zaric 2004] Sasa Zaric, Gordana N. Ostojic, Junichiro Kono, Jonah Shaver, Valerie C. Moore, Michael S. Strano, Richard E Hauge Robert H. and. Smalley et Xing Wei. *h/e Magnetic Flux Modulation of the Energy Gap in Nanotube Quantum Dots*. Science, vol. 304, pages 1129–1131, 2004. 62
- [Zhang 2005] Yuanbo Zhang, Joshua P. Small, William V. Pontius et Philip Kim. *Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices*. Appl. Phys. Lett., vol. 86, no. 7, page 073104, 2005. 91
- [Zhao 2002a] X. Zhao, Y. Ando, L.C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa et R. Saito. *Multiple Splitting of G-band Modes from Individual Multiwalled Carbon Nanotubes*. Appl. Phys. Lett., vol. 81, no. 14, pages 2550–2552, 2002. 33, 34, 35, 86, 88, 89
- [Zhao 2002b] Xinluo Zhao, Yoshinori Ando, Lu-Chang Qin, Hiromichi Kataura, Yutaka Maniwa et Riichiro Saito. *Radial Breathing Modes of Multiwalled Carbon Nanotubes*. Chem. Phys. Lett., vol. 361, no. 1-2, pages 169 – 174, 2002. 88

Title : Band structure and electronic transport in carbon nanotubes under high magnetic field

Abstract :

Electronic transport measurements in individual multiwall carbon nanotubes under pulsed magnetic field ($60T$) are presented in this PhD thesis. The purpose is to observe modulations of the electronic dispersion by the magnetic field. High quality nanotubes are contacted with short distances between contacts. This allows to reach quasi-ballistic and slightly diffusive transport regimes occurring mainly on the outer wall. Transistor configuration enables to modulate the charge carrier energy (Fermi level) through many subbands by an electrostatic potential (“a gate”). In order to clarify the contribution of innermore shells, a spectroscopic Raman study is first presented. A strong variation from wall to wall of the intensity of charge transfer between successive shells is unraveled. The study under magnetic field of nanotubes with semiconducting and metallic outer wall is then presented. When the magnetic field is applied perpendicularly to the axis of the nanotube, the onset of propagating Landau states is unveiled. This induces modulations of resonance conditions in an electronic Fabry-Pérot type regime, closing of the energy gap in a semiconducting shell and reintroduction of backscattering in a metallic one. This last effect comes with a pinning of the Fermi level to the Landau one gathering at zero energy under high field. Those results are in agreement with theoretical models taking into account an homogeneous disorder. Finally, the Aharonov-Bohm effect under many periods and many subbands is observed when the field is parallel to the axis of the nanotube. The metallicity of the outer wall and the correspondence between the gate voltage and the charge carrier energy are obtained by comparing the experimental conductance oscillations with a model obtained in the perfect case. To describe further the magneto-fingerprints, transmission lowering at the contacts and due to defects are qualitatively considered.

Keywords :

Carbon nanotubes, electronic transport, band structure, mesoscopic Physics, nanoscience, high magnetic field

Auteur : Sébastien NANOT

Titre : Structure de bandes et transport électronique dans les nanotubes de carbone sous champ magnétique intense

Directeurs de thèse : Bertrand RAQUET et Jean-Marc BROTO

Spécialité : Nanophysique

Lieu et date de soutenance : Salle de séminaire du LNCMI, 30 Octobre 2009

Intitulé et adresse du laboratoire : LNCMI-T, CNRS, UPR 3228

Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, Site de Toulouse

143 Avenue de Rangueil, 31400 Toulouse

Résumé :

Des mesures de transport électronique dans des nanotubes de carbone multiparois individuels sous champ magnétique pulsé ($60T$) sont présentées dans cette thèse. L'objectif est d'observer les modifications de la dispersion électronique par le champ magnétique. Des nanotubes de très bonne qualité cristalline sont connectés sur des distances courtes entre contacts, permettant d'atteindre des régimes de transport quasi-balistiques ou faiblement diffusifs, la paroi externe contribuant principalement. La configuration transistor permet de moduler l'énergie des porteurs (niveau de Fermi) sur plusieurs sous-bandes via un potentiel électrostatique (dit de grille). Afin de préciser la contribution des parois plus internes, une étude en spectroscopie Raman est présentée dans un premier temps. Nous constatons que l'intensité du transfert de charges entre parois successives varie fortement d'un feuillet à l'autre. L'étude sous champ magnétiques de nanotubes de parois externes semiconductrices et métalliques est ensuite présentée. Lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe du nanotube, la formation de niveaux de Landau propagatifs est mise en évidence. Celle-ci se traduit par des modulations des conditions de résonance dans un régime de type Fabry-Pérot électronique, par la fermeture du gap électronique d'une paroi semiconductrice ainsi que la réintroduction de la rétrodiffusion dans une paroi métallique. Ce dernier effet s'accompagne d'un ancrage du niveau de Fermi vers celui de Landau se formant à énergie nulle à très fort champ. L'ensemble de ces résultats est en accord avec des modèles théoriques prenant en compte un désordre homogène. Enfin, l'effet Aharonov-Bohm sur plusieurs périodes et plusieurs sous-bandes est observé sous un champ parallèle à l'axe du nanotube. La métallicité de la paroi externe et la correspondance entre la tension de grille et l'énergie des porteurs sont obtenues en comparant les oscillations de conductance expérimentales à un modèle obtenu pour un cas parfait. Afin de décrire en détail la signature magnétique, les diminutions des transmissions aux contacts et la contribution de défauts sont qualitativement étudiées.

Mots-clefs :

Nanotubes de carbone, transport électronique, structure de bandes, physique mésoscopique, nanoscience, champ magnétique intense
