



HAL
open science

Transport électronique dans les fils en nanotubes de carbone : approche expérimentale et modélisation semi-empirique

Yoann Dini

► **To cite this version:**

Yoann Dini. Transport électronique dans les fils en nanotubes de carbone : approche expérimentale et modélisation semi-empirique. Autre [cond-mat.other]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI049 . tel-02407011

HAL Id: tel-02407011

<https://theses.hal.science/tel-02407011>

Submitted on 12 Dec 2019

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Yoann DINI

Thèse dirigée par **Jean DIJON**
et encadrée par **Jérôme FAURE-VINCENT**

préparée au sein du **CEA LITEN**
dans l'**École Doctorale IMEP²**

Transport électronique dans les fils en nanotubes de carbone : approche expérimentale et modélisation semi-empirique

Thèse soutenue publiquement le **07/10/2019**,
devant le jury composé de :

Monsieur Marc MONTHIOUX

Directeur de recherche, CNRS, Rapporteur

Monsieur Anthony AYARI

Chargé de recherche, CNRS, Rapporteur

Monsieur Krzysztof KOZIOL

Professeur, Cranfield University, Examineur

Madame Aida TODRI-SANIAL

Directrice de recherche, CNRS, Présidente du jury

Monsieur Jean DIJON

Directeur de recherche, CEA LITEN, Directeur de thèse

Monsieur Jérôme FAURE-VINCENT

Ingénieur-chercheur, CEA INAC, Encadrant



Remerciements

Après ces trois années de thèse passées au CEA Grenoble, je souhaiterais remercier à travers ces quelques lignes toutes les personnes qui ont participé à ce travail. Ce sujet de thèse dit « amont-aval » est un sujet en collaboration entre deux directions du CEA, la direction fondamentale et la direction technologique. Cette thèse s'est déroulée à la fois à la DRT/LITEN et à la DRF/INAC. Je souhaiterais remercier le CEA pour la qualité de son environnement de travail et tout particulièrement pour l'autonomie donnée au doctorant pour réaliser son projet de recherche. Je souhaiterais remercier les chefs de laboratoires pour leur chaleureux accueil tout au long de ma thèse : Pascal Fugier (LSN), Peter Reiss (STEP) et Jean-Yves Laurent (LCH).

Je remercie sincèrement tous les membres de mon jury de thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je remercie Aida Todri-Sanial d'avoir accepté de présider ce jury et Krzysztof Koziol de s'être déplacé d'Angleterre. Je remercie tout spécifiquement les deux rapporteurs Marc Monthieux et Anthony Ayari pour l'attention toute particulière qu'ils ont portée à mon manuscrit.

Je souhaite chaleureusement remercier mes deux encadrants, Jean Dijon et Jérôme Faure-Vincent, pour leur soutien sans faille au cours de ces trois années et pour avoir fait de cette thèse une extraordinaire expérience à la fois scientifique et humaine. Je remercie Adeline Fournier pour son aide, sa bienveillance et sa bonne humeur quelles que soient les circonstances. Je remercie Hélène Le Poche et Raphael Ramos pour leur aide et les discussions très intéressantes que nous avons pu avoir tout au long de ces trois années. Je remercie aussi toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir : Denis Rouchon, David Djurado, Stéphanie Pouget, Marc Sanquer, Hanako Okuno, Nicolas Mollard et Anne Pouchot.

Je souhaite également remercier tous les doctorants, stagiaires et alternants avec qui j'ai passé d'excellents moments tout au long de ces trois années. Merci à Marie, Tamara et Agathe qui ont rendu le quotidien très agréable.

Je remercie aussi mes parents et ma famille pour leur soutien indéfectible tout au long de mes années d'études. J'ai beaucoup de chance de vous avoir et enfin je souhaite remercier Amélie pour son soutien au quotidien. Vous avez tous indirectement participé à l'accomplissement de ce travail. Merci.

Table des matières

Introduction.....	10
--------------------------	-----------

1 Chapitre 1 : Etat de l'art des performances électriques des fils en nanotubes de carbone	15
---	-----------

1.1 Présentation des nanotubes de carbone.....	16
1.1.1 <i>Structure et propriétés électriques des nanotubes de carbone</i>	<i>16</i>
1.1.2 <i>Fabrication des NTC.....</i>	<i>18</i>
1.2 Fabrication des fils de NTC	22
1.2.1 <i>Filage de tapis de NTC.....</i>	<i>22</i>
1.2.2 <i>Filage direct.....</i>	<i>24</i>
1.2.3 <i>Filage par voie liquide</i>	<i>25</i>
1.3 Performances électriques des fils de NTC	26
1.3.1 <i>Contexte de ce travail de thèse</i>	<i>26</i>
1.3.2 <i>Transport électronique entre 3 K et 300 K des fils en NTC</i>	<i>27</i>
1.4 Modèles utilisés pour expliquer le transport électronique dans les fils de NTC	29
1.4.1 <i>Variable Range Hopping.....</i>	<i>29</i>
1.4.2 <i>Fluctuation-Induced Tunneling.....</i>	<i>30</i>
1.4.3 <i>Quasi-1D métal.....</i>	<i>31</i>
1.4.4 <i>Combinaison du modèle FIT et quasi-1D métal (modèle de Kaiser).....</i>	<i>31</i>
1.4.5 <i>Problématiques soulevées par les modèles de VRH, FIT et Kaiser.....</i>	<i>32</i>
1.4.6 <i>Modèle de transport électronique de type liquide de Luttinger.....</i>	<i>33</i>
1.5 Intérêts et utilisations des fils et fibres de NTC.....	35
1.6 Références du chapitre 1	38

2 Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et maîtrise de la fabrication de fils en nanotubes de carbone..... 45

2.1	Croissance des tapis de nanotubes de carbone.....	46
2.1.1	<i>Réacteur de dépôt chimique en phase vapeur à filaments chauds.....</i>	46
2.1.2	<i>Fabrication des échantillons</i>	46
2.1.3	<i>Procédé de fabrication des tapis de nanotubes de carbone</i>	48
2.1.4	<i>Caractéristiques des tapis de nanotubes de carbone</i>	49
2.1.5	<i>Structure d'un tapis de NTC.....</i>	50
2.2	Filabilité des tapis de NTC.....	52
2.2.1	<i>Débobinage du tapis de NTC.....</i>	52
2.2.2	<i>Observations de la non filabilité d'un tapis de NTC.....</i>	54
2.3	Fabrication de nappes et fils en nanotubes de carbone.....	55
2.3.1	<i>Machine de filage.....</i>	55
2.3.2	<i>Amorçage du filage</i>	56
2.3.3	<i>Filage en continu.....</i>	58
2.4	Dépôts des électrodes sur les nappes et les fils.....	59
2.5	Mesure de résistance en température (3 K- 350 K).....	60
2.6	Spectroscopie Raman	62
2.7	Conclusion du chapitre 2.....	63
2.8	Références du chapitre 2.....	63

3 Chapitre 3 : Phénomènes limitant le transport électronique dans les fils en nanotubes de carbone..... 67

3.1	Transport électronique dans les fils en NTC entre 3 K et 350 K.....	68
3.1.1	<i>Comportement d'un fil de NTC.....</i>	68
3.1.2	<i>Influence de la densification du fil.....</i>	70
3.1.3	<i>Influence de la longueur des NTC.....</i>	72

3.1.4	<i>Influence de la conductivité intrinsèque des NTC</i>	75
3.1.5	<i>Résumé</i>	78
3.2	Structure et propriétés électriques des nappes en NTC	78
3.2.1	<i>Fabrication des échantillons</i>	78
3.2.2	<i>Conductivité à 300 K de la nappe en fonction de l'angle Θ</i>	80
3.2.3	<i>Structure de la nappe de NTC</i>	82
3.2.4	<i>Conductivité intrinsèque à 300 K d'un faisceau et d'un NTC</i>	85
3.3	Transport électronique dans la nappe en NTC	87
3.4	Discussion autour des conductivités électriques des fils de NTC	89
3.5	Conclusion du chapitre 3	91
3.6	Références du chapitre 3	92

4 Chapitre 4 : Amélioration de la conductivité des fils en nanotubes de carbone par dopage et recuit à plus de 2000 °C..... 97

4.1	Dopage au chlorure de platine IV (PtCl₄)	98
4.1.1	<i>Méthodes expérimentales</i>	98
4.1.2	<i>Amélioration de la conductivité à température ambiante</i>	98
4.1.3	<i>Effet du dopage sur le transport électronique</i>	101
4.1.4	<i>Nappes de NTC empilées</i>	102
4.2	Recuit à plus de 2000 °C	106
4.2.1	<i>Méthodes expérimentales</i>	106
4.2.2	<i>Influence du recuit sur la structure des NTC</i>	108
4.2.3	<i>Influence du recuit sur la conductivité du fil en NTC</i>	111
4.2.4	<i>Influence du recuit sur le transport électronique du fil en NTC</i>	113
4.3	Cumul du dopage et du recuit	114
4.4	Importance de l'arrangement des NTC entre eux	117
4.5	Diagramme explicatif du transport électronique dans les matériaux en NTC	119

4.6	Conclusion du chapitre 4.....	120
4.7	Références du chapitre 4.....	121

5 Chapitre 5 : Modélisation du transport électronique dans les matériaux en nanotubes de carbone..... 125

5.1	Modèles de transport électronique et données expérimentales.....	126
5.1.1	<i>Problématiques soulevées par les modèles de transport électronique existants ...</i>	126
5.1.2	<i>Développement d'un nouveau modèle à partir des données expérimentales</i>	130
5.2	Interprétation du modèle	136
5.2.1	<i>Transport dans un liquide de Luttinger en-dessous de 70 K.....</i>	136
5.2.2	<i>Explication du comportement polynomial au-dessus de 70 K.....</i>	139
5.3	Transport électronique théorique dans les nanotubes de carbone	141
5.3.1	<i>Transport électronique dans les parois métalliques des NTC.....</i>	141
5.3.2	<i>Transport électronique dans les parois semi-conductrices des NTC.....</i>	143
5.4	Signification physique de la partie polynômiale du modèle.....	144
5.4.1	<i>Fils fabriqués par technique catalyseur flottant</i>	145
5.4.2	<i>Fils fabriqués à partir de tapis de nanotubes de carbone.....</i>	148
5.4.3	<i>Transport électronique jusqu'à 500 K</i>	151
5.4.4	<i>Résumé du modèle.....</i>	153
5.5	Discussions et perspectives	156
5.5.1	<i>Interprétation du préfacteur ρ_0</i>	156
5.5.2	<i>Axes d'amélioration</i>	159
5.6	Conclusion du chapitre 5.....	160
5.7	Références du chapitre 5.....	161

Conclusions et Perspectives..... 165

Annexes..... 168

Introduction

Le fonctionnement de notre société moderne repose en grande partie sur l'énergie électrique (moteur, chauffage, lumière, ordinateur, communication...). L'électricité est un formidable intermédiaire pour transporter une grande variété d'énergies (énergie thermique, mécanique, optique, ou magnétique) sur de grandes distances. La demande de puissance électrique est en constante augmentation dû notamment à l'électrification des moyens de transport (voitures électriques) ou du développement permanent des technologies numériques. Hormis la problématique de la production d'électricité, se pose aussi le problème du transport de cette dernière. A l'heure actuelle, la majorité du transport de l'électricité se fait grâce à des fils en métaux tel que le cuivre ou l'aluminium.

Cependant, étant donné les ressources limitées en métaux de notre planète et leur consommation de plus en plus importante, des études montrent que nous allons bientôt manquer de certains métaux. D'après Henckens et al. [1], les réserves mondiales en cuivre sont suffisantes pour tout juste un siècle. Il semble donc impératif de travailler dès à présent sur un matériau disponible en quantité abondante permettant de remplacer les métaux pour les applications de transport d'électricité. Le carbone est une espèce abondante dans l'univers et à la surface de la terre. Il a été montré dans les années 1990 que, sous la forme de nanotubes (NTC), le carbone présente une excellente conductivité électrique. Les NTC possèdent aussi d'autres propriétés très intéressantes comme une faible masse volumique, une très bonne tenue mécanique et une forte résistance à la corrosion. Les nanotubes de carbone peuvent être assemblés sous forme de fils permettant ainsi d'adresser les applications de câblage dans l'aérospatiale. Le remplacement du câblage électrique métallique des avions par des fils en NTC permettrait de diminuer le poids des avions et ainsi d'augmenter le nombre de personnes transportées de 4 %. D'autre part, la très grande flexibilité des fils en NTC les rend très intéressants pour les applications dans le textile intelligent.

Jusqu'à présent, les fils en nanotubes de carbone en étaient au stade de la recherche et du développement mais, au cours de ces dernières années sont apparues des sociétés qui commencent à commercialiser ces matériaux. Les pays les plus en avance sur le sujet sont les deux plus puissantes nations du monde : les Etats-Unis et la Chine. D'ailleurs, les sociétés qui commercialisent à ce jour des fils en nanotubes de carbone sont américaines (Nanocomp et Dexmat) et chinoises (Shanghai Runwu Chemical Technology Co. and Changsha Easchem Co.). Cependant, même si les fils en nanotubes de carbone peuvent répondre à un grand nombre d'applications, leur conductivité électrique n'est pas encore assez élevée pour concurrencer directement les métaux.

Au CEA LITEN Grenoble, plus de 15 ans de recherche ont permis de maîtriser la fabrication des nanotubes de carbone et leur intégration dans de nombreuses applications de la microélectronique et de l'énergie. Après avoir mis au point la fabrication de fils en nanotubes, il s'est avéré que les conductivités obtenues pour les fils étaient bien inférieures à celle attendue pour des nanotubes de carbone individuels. Ainsi, mon travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la compréhension et de l'amélioration du transport électronique dans ces fils.

Ce travail de thèse s'articule en 5 parties. Brièvement, le premier chapitre explique et replace dans son contexte ce sujet de thèse. Le chapitre 2 détaille l'aspect expérimental. Le chapitre 3 illustre ma démarche pour identifier et comprendre les phénomènes limitants la conduction dans les fils. Le chapitre 4 explore les moyens d'améliorer la conductivité des fils. Enfin, le chapitre 5 développe un modèle de résistance en fonction de la température ($R(T)$), entre 3 K et 300 K, permettant d'expliquer le transport électronique dans tous les matériaux fabriqués à base de NTC.

Le chapitre 1 présente un état de l'art sur tous les sujets qui seront abordés tout au long de ce mémoire. Il explique en détails la structure et les performances des nanotubes de carbone ainsi que leur fabrication. Puis, nous expliquons les trois principales techniques de fabrication des fils en nanotubes de carbone. Nous présentons les objectifs de cette thèse à l'aide d'un graphique indiquant les conductivités des fils en NTC au cours des années et en fonction des différentes technologies. Nous exposons ensuite les différents modèles de transport électronique communément utilisés dans les fils en nanotubes de carbone. Dans la dernière partie, nous présentons l'intérêt de ces fils en NTC ainsi que leurs applications.

Le chapitre 2 expose les différentes procédures expérimentales utilisées dans cette thèse pour fabriquer et caractériser nos fils en nanotubes de carbone. Nous expliquerons les principes qui permettent de filer un tapis de NTC pour fabriquer un fil. De plus, nous présenterons en détail un brevet que nous avons rédigé nous permettant d'obtenir des fils de NTC avec une bonne conductivité électrique et des nanotubes de faibles diamètres.

Le chapitre 3 présente le transport électronique de nos fils en nanotubes de carbone en étudiant le comportement de la résistance du fil entre 3 K et 300 K. Nous étudions l'influence sur le transport électronique du fil : de la densité du fil, de la longueur des NTC et du dopage. Dans une deuxième partie, nous présentons en détail la structure morphologique et électrique d'une nappe de NTC. De plus, nous étudions la différence de résistivité entre un nanotube de carbone individuel, un faisceau de NTC et un fil.

Le chapitre 4 aborde l'influence de la qualité structurale des nanotubes de carbone et de leur dopage sur le transport électronique des fils. Tout d'abord, nous présentons le dispositif expérimental qui permet de recuire nos fils à plus de 2000 °C et celui qui permet de mettre en œuvre notre dopant. Grâce à une analyse approfondie de la qualité structurale des NTC par spectroscopie Raman, nous sommes en mesure de donner une valeur d'énergie nécessaire pour réparer les défauts dans les

NTC. Nous montrerons l'évolution de la résistivité du fil avec l'amélioration de la qualité des NTC. L'étude du transport électronique dans les fils recuits, dopés et les fils recuits-dopés nous permet d'expliquer l'impact de ces différents traitements sur le transport électronique des NTC. Enfin, en se basant sur les résultats de ce chapitre et du précédent ainsi que ceux de la littérature, nous présentons un schéma récapitulatif qui répertorie l'influence de divers paramètres expérimentaux sur le transport électronique des matériaux en NTC.

Le chapitre 5 est consacré au développement d'un modèle de résistance en fonction de la température (entre 3 K et 300 K) permettant d'expliquer le transport électronique dans les matériaux en NTC. Après avoir montré l'inadéquation des modèles existants à expliquer le transport dans les fils en NTC, nous présentons un tout nouveau modèle développé à partir de nos données expérimentales ainsi que celles de la littérature. Nous montrons que notre modèle de transport s'interprète en se basant à la fois sur l'arrangement des NTC entre eux et le transport intrinsèque des nanotubes de carbone individuels. Enfin, nous présentons les conditions nécessaires pour atteindre des conductivités aussi élevées que celles des nanotubes individuels.

La conclusion permettra de synthétiser les résultats présentés dans ce travail ainsi que d'exposer des perspectives.

[1] M. L. C. M. Henckens, P. P. J. Driessen, et E. Worrell, « Metal scarcity and sustainability, analyzing the necessity to reduce the extraction of scarce metals », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 93, p. 1-8, déc. 2014.

Chapitre 1 : Etat de l'art des performances électriques des fils en nanotubes de carbone

1.1 Présentation des nanotubes de carbone

1.1.1 Structure et propriétés électriques des nanotubes de carbone

Le carbone existe sous plusieurs formes allotropiques. Les deux formes les plus courantes dans la nature sont le graphite et le diamant. D'autres formes allotropiques de carbone ont été découvertes :

- Le graphène synthétisé pour la première fois en 2004 par Geim et Novoselov (lauréat du prix Nobel de physique en 2010) est une monocouche en deux dimensions d'atomes de carbone
- Les nanotubes de carbone (NTC) ont été observés pour la première fois en 1952 par Radushkevich et al. [1], [2] puis popularisés à partir de 1991 par Iijima et al. [3]. Ce sont des matériaux à une dimension constitués d'une feuille de graphène repliée sur elle-même pour former un tube.
- Les fullerènes, découverts en 1985, sont des molécules à zéro dimension. Ils sont constitués d'une monocouche de carbone sous forme sphérique (exemple : C_{60})

Il existe deux types de nanotubes de carbone : les nanotubes de carbone monoparois (*single walled carbon nanotubes*) et les nanotubes de carbone multiparois (*multi walled carbon nanotubes*) constitués de plusieurs feuillets imbriqués les uns dans les autres comme des poupées russes et espacés de 0.34 nm (voir figure 1.1).

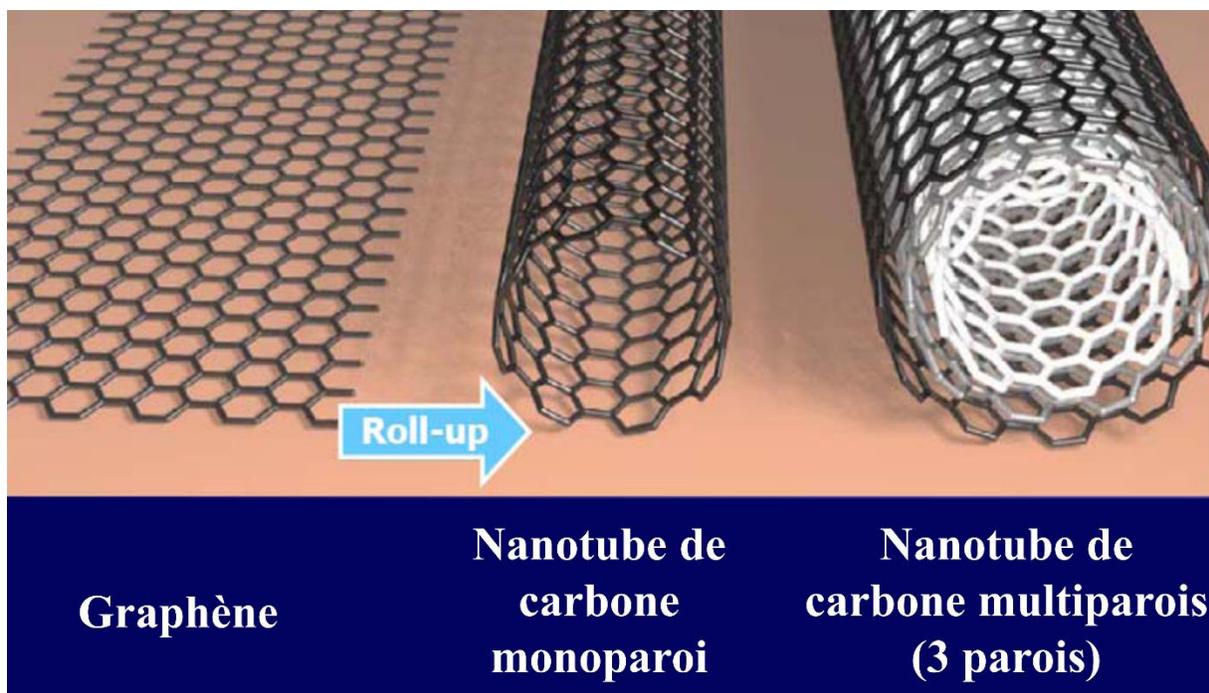


Figure 1.1 : Schéma d'un feuillet de graphène, d'un nanotube de carbone monoparois et d'un nanotube de carbone multiparois (exemple avec 3 parois). Schéma adapté de [4].

Les nanotubes de carbone monoparois ont des diamètres entre 0.4 nm et 3 nm alors que les NTC multiparois ont des diamètres allant de 2 nm jusqu'à 50 nm. Toutefois, quel que soit leur nombre de parois les NTC peuvent avoir des longueurs macroscopiques pouvant dépasser le centimètre (le record détenu par Zhang et al. [5] est de plus de 55 cm) ce qui leur donne un rapport d'aspect longueur sur diamètre gigantesque (environ 1 million).

Le NTC peut être matérialisé comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. La chiralité d'un NTC dépend du vecteur chiralité C_h autour duquel s'enroule le feuillet de graphène. Ce dernier est défini en fonction de deux vecteurs directeurs a_1 et a_2 (voir figure 1.2).

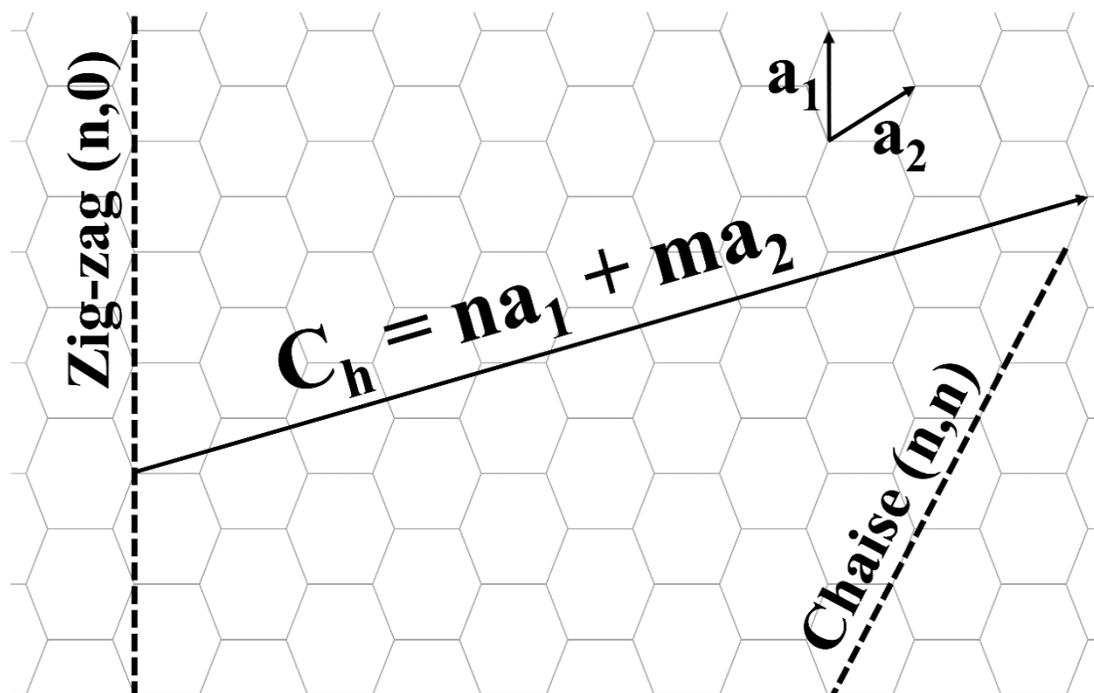


Figure 1.2 : Feuillet de graphène avec la représentation des vecteurs directeurs a_1 et a_2 et du vecteur chiral C_h . Exemple d'enroulement chaise (n,n) et zig-zag $(n, 0)$.

Les propriétés électroniques du NTC sont liées au vecteur chiralité C_h . Un NTC est métallique quand $n - m$ est multiple de 3. Dans tous les autres cas, le NTC est semi-conducteur imposant ainsi qu'il y ait statistiquement un tiers des parois de NTC de type métallique et deux tiers de type semi-conductrice. Un exemple de structure de bandes et de densité d'états pour un NTC métallique et semi-conducteur est présenté en figure 1.3.

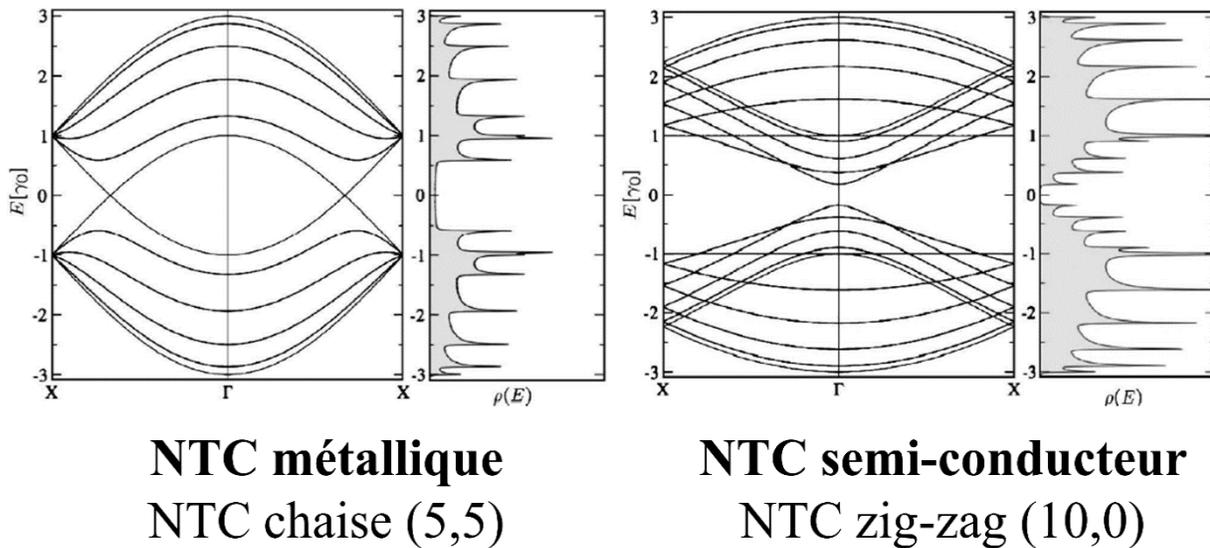


Figure 1.3 : Structure de bandes et densité d'états d'un NTC métallique de type chaise (5,5) et d'un NTC semi-conducteur de type zig-zag (10,0) [6].

Cette structure électronique très particulière donne au NTC métallique d'excellentes performances électriques. Le libre parcours moyen d'un électron est de $1 \mu\text{m}$ dans un NTC métallique (type chaise) [7] contre 40 nm dans le cuivre [8]. La résistivité d'un NTC monoparoi métallique mesurée expérimentalement est très faible $1.41 \mu\Omega.\text{cm}$ [9] et uniquement de $5.2 \mu\Omega.\text{cm}$ pour un NTC multiparoi [10]. De plus, les NTC supportent des densités de courant maximale au-delà de celles des matériaux supraconducteurs entre 10^9 et $10^{10} \text{ A.cm}^{-2}$ [11].

Une autre propriété très intéressante des NTC est leur faible densité entre 1 g.cm^{-3} et 2 g.cm^{-3} alors que le cuivre et l'aluminium ont respectivement une densité de 8.96 g.cm^{-3} et 2.7 g.cm^{-3} . De plus, les NTC ont d'excellentes performances mécaniques avec un module à la rupture entre 10 GPa et 100 GPa [12]. Les nanotubes de carbone possèdent aussi une conductivité thermique très élevée $3500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [13] pour seulement $401 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le cuivre.

1.1.2 Fabrication des NTC

Les nanotubes de carbone peuvent être élaborés par plusieurs techniques [14]. Les principales techniques sont : arc électrique, ablation laser et dépôt chimique en phase vapeur.

La technique par arc électrique permet de fabriquer des NTC en envoyant un arc électrique sur une cible en graphite [3]. Au contact de l'arc électrique, le carbone se sublime pour se condenser sous forme de NTC dans une partie froide du réacteur. Etant donné les températures mises en jeu (supérieures à $1700 \text{ }^\circ\text{C}$) les nanotubes de carbone fabriqués présentent peu de défauts. Cette technique est difficile à maîtriser et ne permet pas de fabriquer d'importantes quantités de NTC.

Chapitre 1 : Etat de l'art des performances électriques des fils en nanotubes de carbone

La technique d'ablation laser [15] est très similaire à la technique par arc électrique à la différence que le graphite est sublimé par un faisceau laser. Cette technique présente les mêmes inconvénients que la technique par arc électrique. Cependant, à notre connaissance, aucune de ces deux techniques n'est utilisée pour fabriquer des fils en NTC.

La technique de production de NTC la plus courante et la plus économiquement viable est le dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapour Deposition*, CVD). Plusieurs variantes de CVD existent mais, par rapport au travail effectué dans cette thèse, nous ne présentons ici que la CVD catalytique. Les principaux avantages de la CVD sont : la possibilité de facilement maîtriser les paramètres d'élaboration et de fabriquer d'importantes quantités de NTC. Les mécanismes exacts de croissance catalytiques des NTC sont toujours débattus mais le principe consiste à injecter un gaz carboné (méthane, éthylène ou acétylène...) sur un catalyseur métallique (fer, cobalt ou nickel...) dans un four à haute température (supérieur à 600 °C). A de telles températures, le catalyseur métallique est sous forme de nanoparticules et le gaz carboné vient se craquer dessus pour former un NTC (voir figure 1.4) [16].

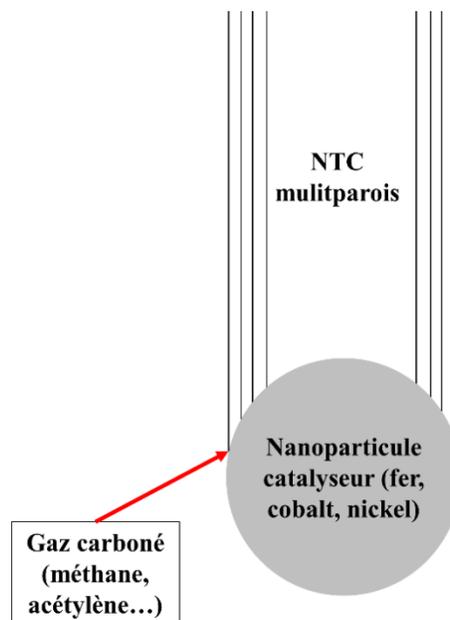


Figure 1.4 : Schéma en coupe de la croissance d'un NTC multiparois (4 parois) sur une nanoparticule de catalyseur.

La majorité des fils de NTC, comme ceux présentés dans cette thèse, sont fabriqués à partir de NTC élaborés par CVD. Nous allons donc détailler les deux variantes de CVD qui permettent la fabrication de NTC utilisés pour faire des fils. La première utilise un catalyseur fixé sur une surface et la seconde utilise un catalyseur en suspension dans une phase gazeuse. Nous appellerons la première technique la CVD pleine couche ou CVD en catalyseur fixe et deuxième la CVD en catalyseur flottant du nom anglais *Floating Catalyst CVD*.

Chapitre 1 : Etat de l'art des performances électriques des fils en nanotubes de carbone

Un schéma explicatif de la croissance en CVD pleine couche est présenté en figure 1.5. Elle consiste à déposer une fine couche de catalyseur (fer, cobalt ou nickel...) de quelques nanomètres d'épaisseur sur une couche d'oxyde, en général de l'alumine ou de la silice (Etape 1 de la figure 1.5). Sous l'effet de la température, le catalyseur se réarrange en nanoparticules (Etape 2) et sur chacune de ces nanoparticules poussent un NTC comme montré en figure 1.4. Du fait de l'arrangement 2 D des gouttes de catalyseurs, les NTC se réarrangent sous forme verticale pour former un tapis ou une forêt de NTC (Etape 3).

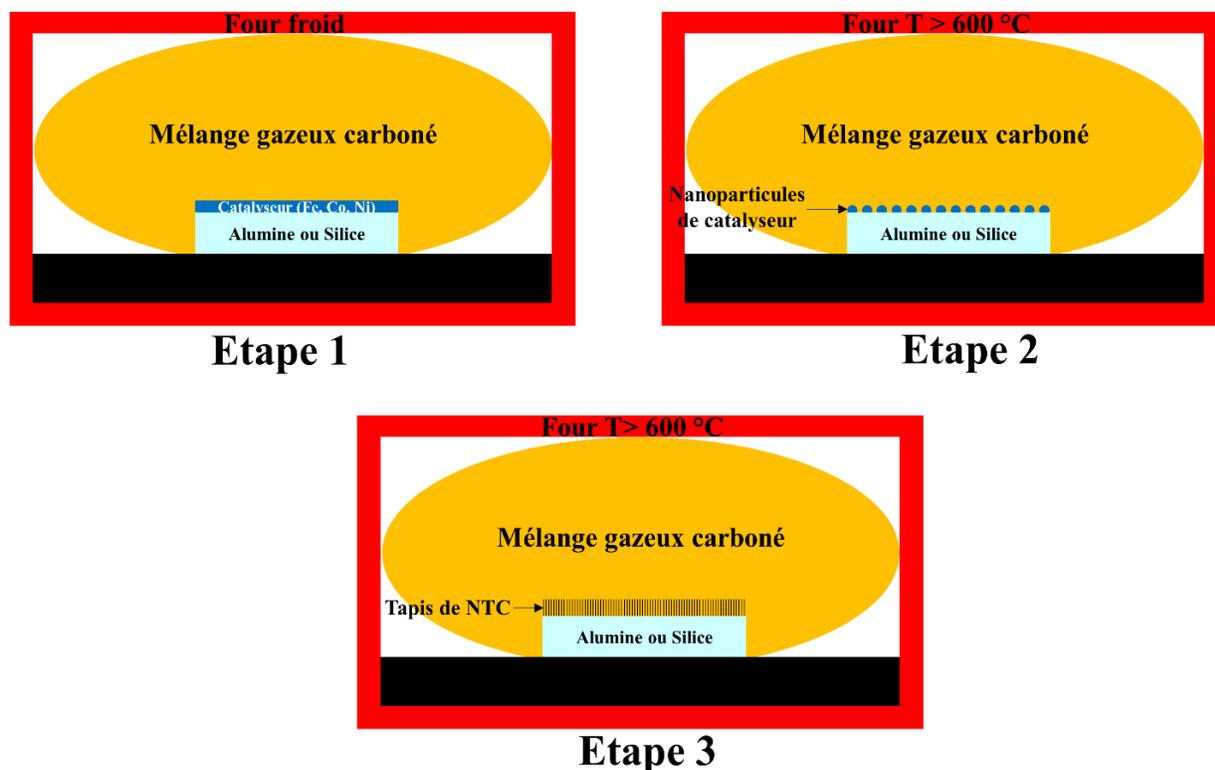


Figure 1.5 : Schéma du processus de croissance d'un tapis de NTC par CVD pleine couche. L'étape 1 est avant chauffage, l'étape 2 est le changement du catalyseur de pleine couche à nanoparticules sous l'effet de la température ($T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) et l'étape 3 est la croissance du tapis de NTC sur les nanoparticules de catalyseur ($T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$).

La CVD en catalyseur flottant consiste à injecter un catalyseur métallique en général du ferrocène avec un gaz carboné (méthane par exemple) et un gaz porteur (hélium ou argon) dans un four tubulaire. Les flux gazeux sont élevés (plusieurs litres à la minute). Sous l'effet de la chaleur le ferrocène se décompose et les atomes de fer se réarrangent sous forme de nanoparticules en suspension dans la phase gazeuse. Ensuite, le gaz carboné se décompose au contact du catalyseur pour former un nanotube de carbone comme présenté en figure 1.4. Les NTC croissent dans la phase gazeuse et ils sont récupérés en sortie du four sous forme d'aérogel (arrangement en vrac des NTC). Un schéma explicatif du procédé de CVD en catalyseur flottant est présenté en figure 1.6.

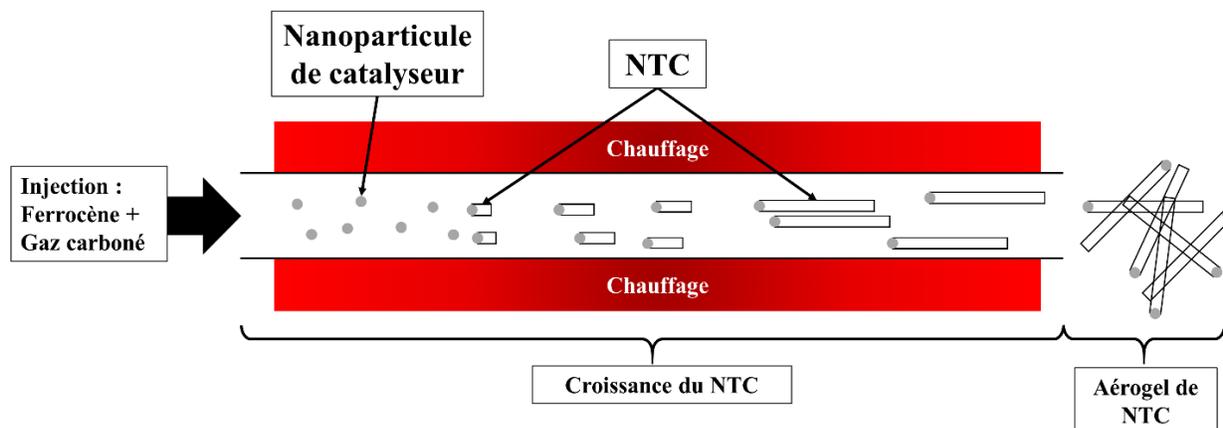


Figure 1.6 : Schéma explicatif de la croissance des NTC dans un four CVD en catalyseur flottant

Ces deux techniques de CVD catalytiques fabriquent des NTC avec des caractéristiques différentes (voir tableau 1.1). Tout d'abord, la température d'élaboration des NTC est beaucoup plus faible dans le cas de la CVD en catalyseur fixe. Cette technique est limitée à des températures en dessous de 800 °C car, au-dessus, le mûrissement d'Ostwald des nanoparticules de catalyseurs empêche la croissance des NTC. D'autre part, la quantité de fer utilisée en catalyseur flottant est beaucoup plus importante qu'en catalyseur fixe entraînant après purification des NTC un taux de catalyseur résiduel dans le NTC entre 5 et 15 % en masse. Les tapis de NTC fabriqués par CVD en catalyseur fixe sont formés majoritairement de faisceaux de NTC alors que grâce à leur élaboration en phase gazeuse, les NTC en catalyseur flottant sont relativement bien individualisés. Nous verrons dans la suite l'influence de ces différences sur le comportement électrique des fils en NTC.

Table 1.1 : Différence entre les NTC élaborés par CVD en catalyseur fixe et par CVD en catalyseur flottant.

	CVD catalyseur fixe	CVD catalyseur flottant
Température d'élaboration	600 °C – 800 °C	1000 °C – 1300 °C
Taux résiduel de catalyseur dans le NTC	0 %m	5 – 15 %m
Structure en sortie du four CVD	Tapis de NTC	Aérogel de NTC
Arrangement des NTC entre eux	Regroupés en faisceaux (<i>bundles</i>)	Majoritairement individualisés

Nous allons voir dans la partie suivante les trois techniques (filage de tapis, filage direct et filage par voie liquide) qui permettent de fabriquer des fils à partir des NTC élaborés en CVD.

1.2 Fabrication des fils de NTC

1.2.1 Filage de tapis de NTC

Dans certaines conditions, les tapis de NTC élaborés par CVD en catalyseur fixe sont dit filables. C'est-à-dire que sous l'effet d'une traction, les NTC du tapis passent d'un arrangement vertical à un arrangement horizontal appelé nappe de NTC (voir figure 1.7a et b). Ensuite on applique une torsion sur la nappe pour en faire un fil de NTC (voir figure 1.7c et d).

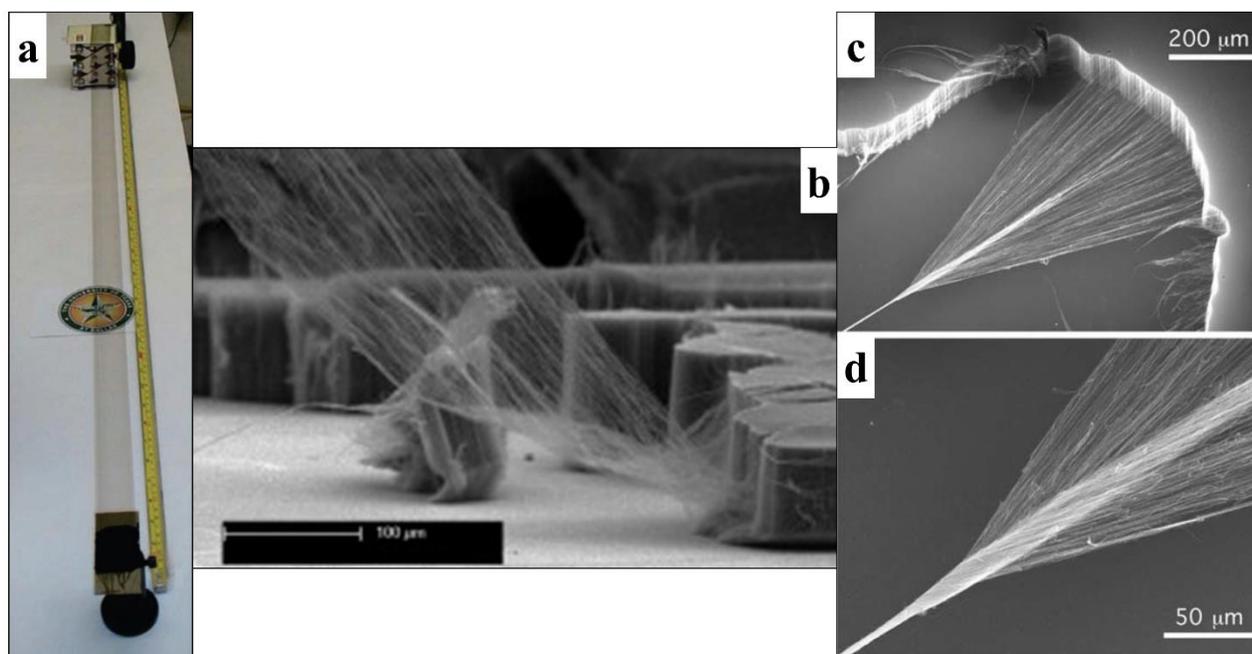


Figure 1.7 : Photo d'une nappe extraite d'un tapis de NTC [17] (a), une nappe extraite d'un tapis de NTC vue au microscope électronique à balayage (MEB) [18] (b). (c) et (d) sont des images MEB d'une nappe extraite d'un tapis NTC et transformée en fil par torsion [19].

La filabilité d'un tapis de NTC nécessite des conditions d'élaboration très spécifiques et difficilement maîtrisables. Hyunh et al. [18] ont regardé l'influence des paramètres d'élaboration sur la filabilité d'un tapis. Pour évaluer la filabilité d'un tapis de NTC, ils ont défini une échelle arbitraire entre 0 et 5 et ils ont montré qu'il n'existait qu'un nombre limité de jeux de paramètres permettant la filabilité. En s'inspirant de leurs travaux, nous avons aussi mis au point notre propre échelle de filabilité pour développer notre procédé d'élaboration de tapis filable. Cependant, il n'existe malheureusement pas de procédé type permettant d'obtenir des tapis filables. En effet, comme nous avons pu le remarquer dans nos expériences, la filabilité d'un tapis de NTC est très sensible à l'état du réacteur CVD.

Les mécanismes permettant la filabilité d'un tapis de NTC sont difficiles à comprendre. La première interprétation a été avancée par Li et al. [20] dans laquelle ils expliquent que dans un tapis

filable, les NTC sont liés au niveau du haut et du bas du tapis et que le tapis se débobine du haut vers le bas puis du bas vers le haut comme montré en figure 1.8a.

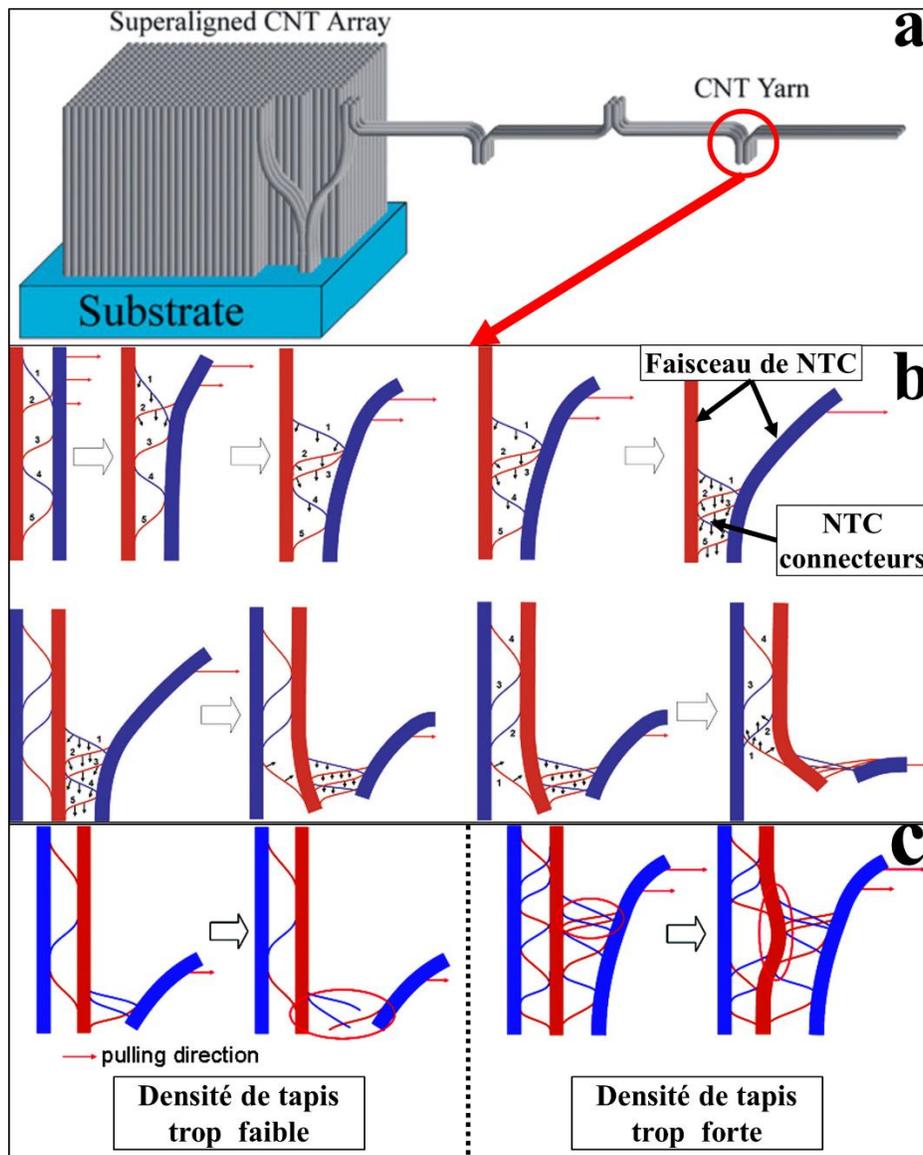


Figure 1.8 : Filabilité d'un tapis de NTC, liens entre les NTC sur le haut et le bas du tapis de NTC par Li et al. [20] (a) et explication des liens entre faisceaux de NTC par Kuznetsov et al. [21], cas d'un tapis filable (b) et cas de tapis non filables à cause d'une faible densité de NTC dans le tapis à gauche ou à cause d'une densité trop élevée à droite (c).

Kuznetsov et al. [21] tentent d'expliquer la nature des liens entre NTC présentées par Li et al. [20]. Ils montrent qu'un tapis de NTC est constitué de faisceaux de NTC verticaux reliés entre eux par des faisceaux plus petits ou des NTC uniques (NTC connecteurs). Lorsque l'on tire sur un faisceau vertical de NTC, les NTC connecteurs coulissent du haut vers le bas (voir figure 1.8b). Quand les NTC connecteurs arrivent tous en bas du tapis, le faisceau suivant est arraché et les NTC connecteurs coulissent vers le haut et ainsi de suite (voir figure 1.8b). Cette interprétation permet

d'expliquer pourquoi, quand la densité du tapis est trop faible ou trop grande, le tapis de NTC n'est plus filable (figure 1.8c). En effet, quand la densité des NTC est trop faible, les liens entre faisceaux de NTC ne sont pas suffisants pour permettre d'arracher le faisceau suivant (figure 1.8c gauche) et quand la densité est trop élevée, les NTC connecteurs ne peuvent pas coulisser correctement et restent coincés (figure 1.8c droite). La densité d'un tapis décroît avec sa hauteur donc par conséquent, le modèle de Kuznetsov explique pourquoi les tapis de NTC présentent une fenêtre de hauteur dans laquelle ils sont filables. Nous reverrons cette notion de filabilité grâce à nos propres observations dans la partie expérimentale (chapitre 2).

1.2.2 Filage direct

Le filage direct se fait en sortie d'un réacteur de CVD en catalyseur flottant (figure 1.9a). Il faut récupérer l'aérogel à la sortie du réacteur (figure 1.9b) pour ensuite le densifier en fil (figure 1.9c).

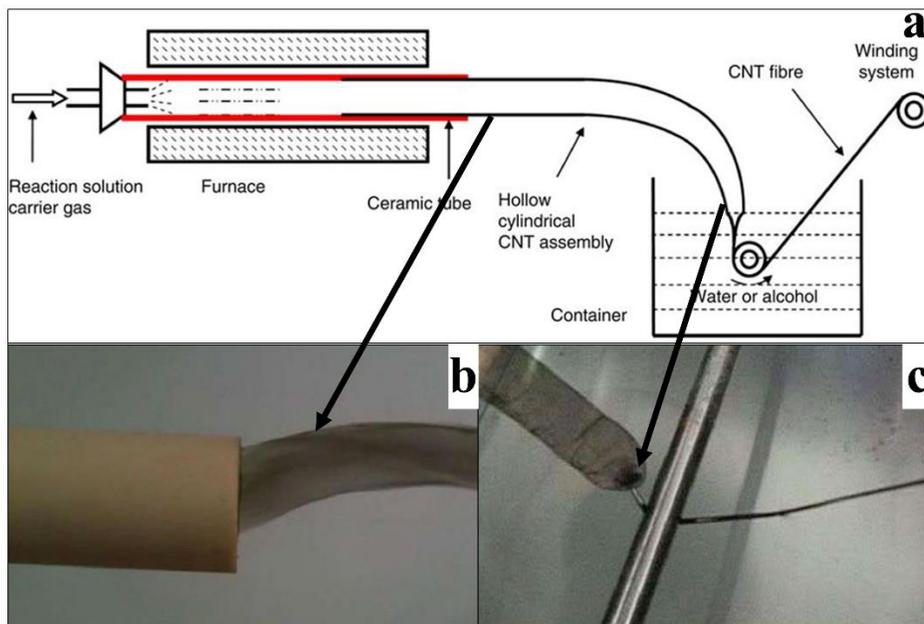


Figure 1.9 : Schéma d'un four CVD en catalyseur flottant avec l'aérogel de NTC qui sort pour ensuite être densifié en fil dans un liquide (a), photo de l'aérogel sortant du réacteur CVD et photo de l'aérogel de NTC passant dans le liquide (c). Figure adaptée de Wang et al. [22].

Les fils de NTC fabriqués de cette façon sont chargés en nanoparticules de fer qui sont enlevées après plusieurs heures de traitement à l'acide chlorhydrique et au peroxyde d'hydrogène [23]. Dans la majorité des procédés en catalyseur flottant, un élément soufré (soufre atomique, thiophène ou disulfure) est co-injecté avec le ferrocène pour empêcher une agglomération trop importante des nanoparticules de fer permettant ainsi la croissance de NTC de faibles diamètres (NTC mono ou biparois) [24] et l'augmentation de la proportion de NTC métalliques [25].

1.2.3 Filage par voie liquide

La troisième technique de filage est une technique par voie liquide (*wet spinning*) [26]. Cette technique est différente des deux précédentes car elle découple la croissance des NTC de la fabrication des fils. En effet, cette technique utilise des nanotubes de carbone majoritairement faits par une technique de CVD en catalyseur flottant [27]. Il est très difficile de solubiliser des nanotubes de carbone et ce procédé a recouru à des acides forts comme l'acide chlorosulfonique [28] ou sulfurique [29], pour mettre les NTC en solution. Après avoir été mis dans l'acide chlorosulfonique, les NTC s'alignent pour former un cristal liquide (phase nématique) [26] puis ils sont extrudés dans une solution coagulante (eau, acétone ou acide sulfurique dilué par exemple). Ensuite, le fil est rincé pour enlever tout résidu d'acide. Un schéma extrait de Tsentalovich et al. [27], présenté en figure 1.10, résume le procédé de fabrication de fil en NTC par voie liquide.

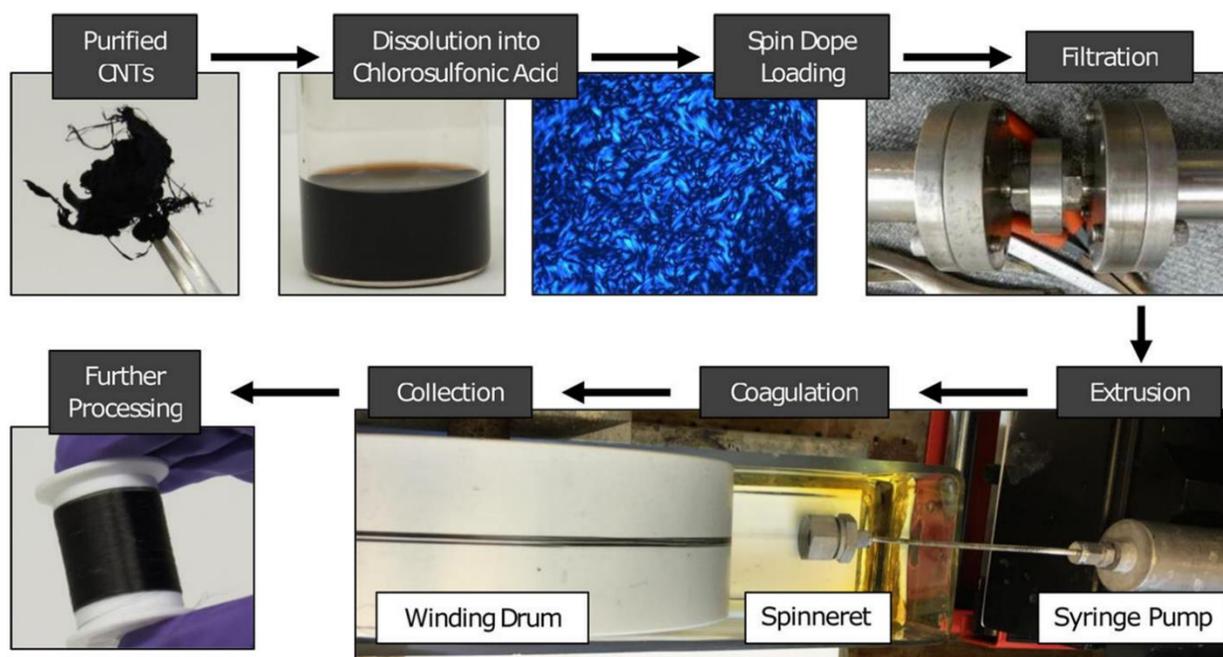


Figure 1.10 : Schéma récapitulatif des différentes étapes du procédé de fabrication de fil en NTC par voie liquide [27].

Dans la suite de notre travail, nous appellerons :

- Fils fabriqués à partir de tapis de NTC : les fils élaborés à partir de tapis de NTC fabriqués en CVD en catalyseur fixe,
- Fils catalyseurs flottants : les fils élaborés par filage direct en sortie d'un four CVD en catalyseur flottant,
- Fils *wet spun* : les fils fabriqués par voie liquide.

1.3 Performances électriques des fils de NTC

1.3.1 Contexte de ce travail de thèse

Ce travail de thèse se concentre sur les performances électriques des fils en nanotubes de carbone. Après une étude approfondie de la littérature et des conductivités électriques à température ambiante des fils en NTC bruts, nous avons révélé que les trois techniques de filages (tapis de NTC, catalyseur flottant et *wet spun*) présentées précédemment ne donnaient pas les mêmes conductivités de fils. La conductivité des fils de NTC bruts à 300 K en fonction des techniques d'élaboration et des années sont présentés en figure 1.11. La conductivité électrique des fils en NTC utilisés pour faire la figure 1.11 sont issues de 60 articles scientifiques répertoriés en annexe 1.

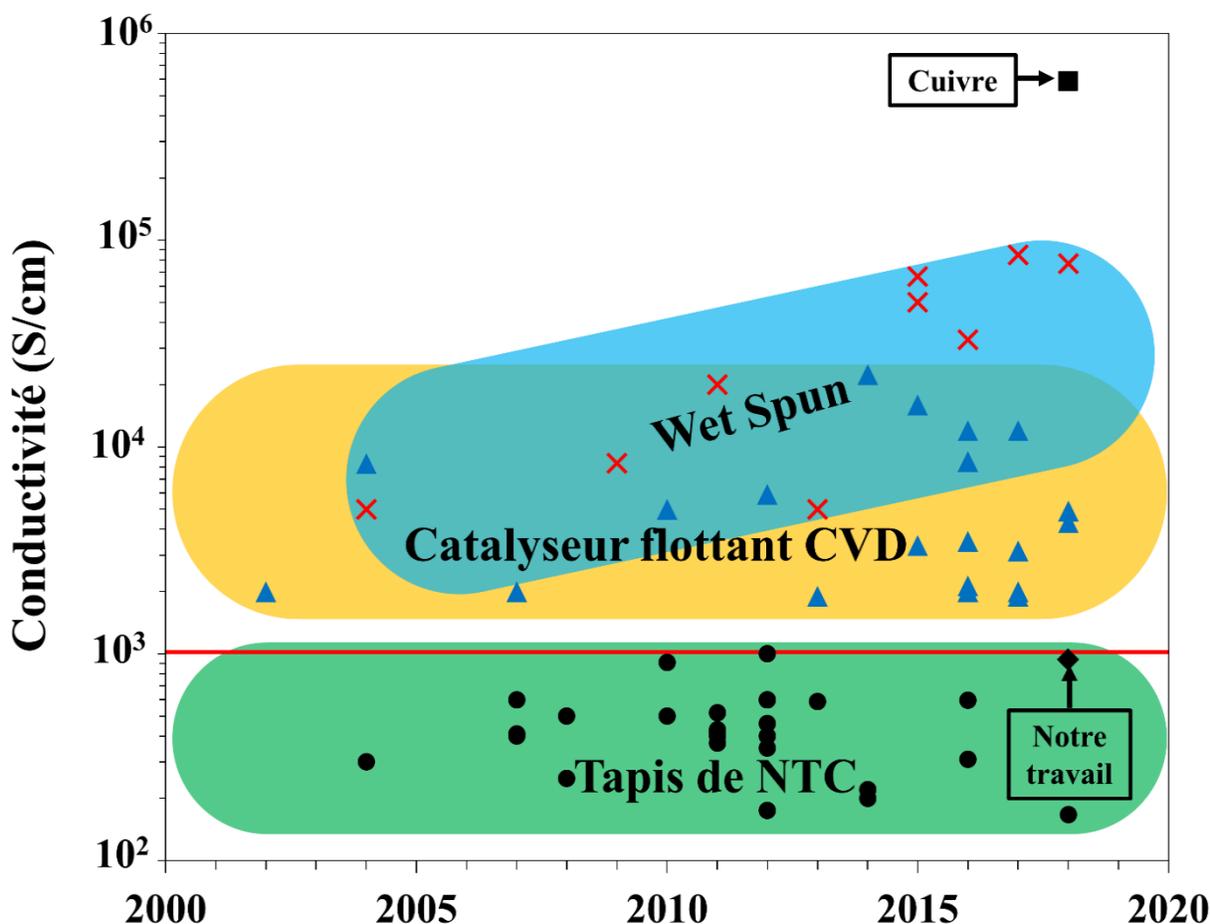


Figure 1.11 : Conductivités électriques des fils en NTC à 300 K en fonction des années et de leurs techniques d'élaboration. Les fils élaborés à partir de tapis de NTC sont représentés par des ronds noirs pour la littérature et un losange noir pour notre travail. Les fils élaborés en filage direct de CVD en catalyseurs flottants sont représentés par des triangles bleus. Les fils élaborés par voie liquide (*wet spun*) sont représentés par des croix rouges. La conductivité électrique du cuivre est représentée par un carré noir [30]. La ligne rouge représente la limite de conductivité de 1000 S/cm à laquelle sont confrontés les fils élaborés à partir de tapis de NTC.

Les fils fabriqués par voie liquide (*wet spun*) présentent les meilleures conductivités électriques. Le record de 85000 S/cm ou 12 $\mu\Omega$.cm est détenu à ce jour par Tsentlovich et al. [27]. Au vu de ce graphique, cette technologie suscite un intérêt grandissant ces 5 dernières années et la conductivité de ces fils semblent être améliorée au cours des années. Cependant, il existe des doutes quant à l'aspect non dopé de ces fils. En effet, cette technique de fabrication a recours à des acides forts (voir section 1.2.3) pour disperser les NTC en solution et il est connu que les acides dopent les nanotubes de carbone et diminuent la résistivité des fils de NTC [31]–[35].

Les fils fabriqués en filage direct à partir de NTC obtenus en CVD catalyseur flottant donnent les deuxièmes meilleures conductivités. La meilleure conductivité électrique de 22400 S/cm ou 45 $\mu\Omega$.cm est détenue par Wang et al. [22]. Enfin, les fils de NTC élaborés à partir de tapis possèdent les plus faibles conductivités électriques. Depuis 15 ans, ils sont étonnamment tous limités en dessous d'une valeur de conductivité de 1000 S/cm ou 1 m Ω .cm (matérialisé par la ligne rouge en figure 1.11).

Dans la suite, nous montrerons que nous fabriquons des fils de NTC à partir de tapis qui présentent aussi une conductivité inférieure à la limite de 1000 S/cm. Notre meilleure résistivité pour un fil non traité est de 930 S/cm ce qui nous place comme la deuxième meilleure conductivité pour cette technique après Liu et al. [36] (1000 S/cm). Dans l'optique d'améliorer la conductivité des fils en NTC, le but de cette thèse est de comprendre les facteurs limitant la conductivité électrique dans les fils de NTC fabriqués à partir de tapis pour ensuite les dépasser.

1.3.2 Transport électronique entre 3 K et 300 K des fils en NTC

Les mesures de la variation de la résistance électrique d'un fil de NTC en fonction de la température (3 K – 300 K) permettent de comprendre les facteurs limitant le transport électronique. Cependant, ces études sont peu répandues dans la littérature. Voici, à notre connaissance les seules publications qui ont étudié le transport électronique dans les fils en NTC fabriqués par voie liquide [28], [37] par catalyseur flottant [38]–[41] et à partir de tapis de NTC [42]–[44]. Des exemples de transport électronique des fils de NTC en fonction des trois techniques d'élaboration sont présentés en figure 1.12.

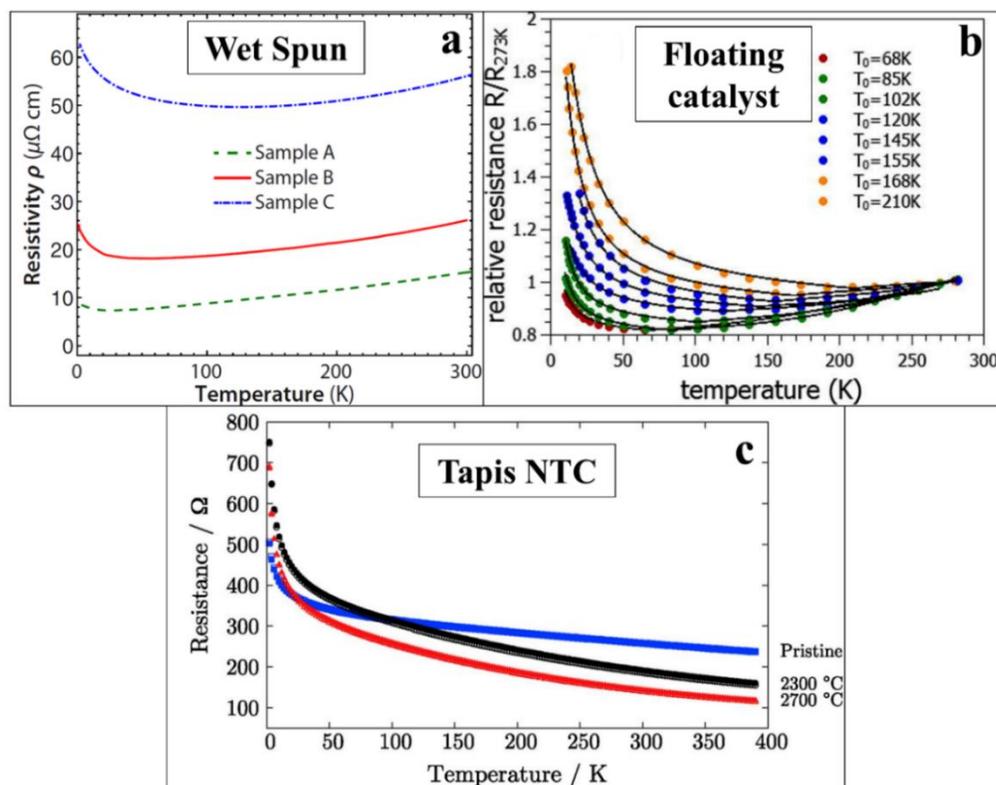


Figure 1.12 : Résistances en fonction de la température (3 K - 300 K) pour des fils fabriqués par voie liquide [37](a), par catalyseur flottant [38](b) et à partir de tapis de NTC [44](c).

Le transport électronique dans les fils en NTC dépend étroitement de leur technique d'élaboration. Tout d'abord, les fils de NTC élaborés par voie liquide ou par catalyseur flottant présentent un comportement métallique au-dessus d'une certaine température, c'est-à-dire que la résistance augmente avec la température. Ce comportement est dû aux interactions électrons-phonons dans les NTC métalliques. D'après Lekawa-Raus et al. [38], la température T_0 à partir de laquelle le comportement du fil devient métallique est liée à la proportion de NTC métalliques dans le fil (plus la température T_0 est faible, plus la proportion de NTC métalliques est importante). Cette interprétation est confirmée par Piraux et al. [37] où la résistivité du fil de NTC décroît avec la baisse de la température T_0 . D'autre part, le comportement à très basse température des fils de NTC est totalement différent. La résistance du fil décroît brutalement avec l'augmentation de la température (voir figure 1.12). Ce comportement est dit semi-conducteur et est nettement visible sur les fils faits en catalyseur flottant et légèrement moins sur ceux faits par voie liquide. L'explication de ce comportement à basse température ne fait pas l'unanimité. Le transport électronique du fil peut être expliqué par : un transport par *electron scattering* [37], transport par saut (*variable range hopping*) [43], transport par effet tunnel (*fluctuation induced tunneling*) [28] ou un transport de type liquide de Luttinger [40]. Nous discuterons de ces différents modèles dans la partie suivante.

Les fils fabriqués à partir de tapis de NTC présentent un comportement semi-conducteur à très basse température similaire aux deux autres techniques à la différence qu'ils ne possèdent pas de comportement métallique à plus haute température. A notre connaissance tous les fils de la littérature élaborés à partir de tapis possèdent un comportement de type semi-conducteur sur toute la gamme de température entre 3 K et 300 K. L'absence de comportement métallique peut expliquer pourquoi les performances électriques de ces fils sont inférieures à celles des fils élaborés par les autres techniques (voir figure 1.11). Cependant, étant donné le nombre limité de travaux s'intéressant au transport électronique dans les fils de NTC, il n'existe aucune explication permettant de comprendre la différence de comportement entre les fils faits à partir de tapis et les fils faits par catalyseur flottant et *wet spun*. Nous verrons dans les chapitres 3 et 4 que l'explication de cette différence de transport électronique est cruciale pour comprendre comment améliorer les performances électriques des fils élaborés à partir de tapis.

1.4 Modèles utilisés pour expliquer le transport électronique dans les fils de NTC

1.4.1 Variable Range Hopping

Le modèle le plus couramment utilisé pour expliquer le transport électronique dans les fils en NTC est le *Variable Range Hopping* (VRH) développé par Nevill Mott [45], [46] à la fin des années 1960. Ce mécanisme de conduction apparaît à basse température dans les matériaux non cristallins (système désordonné ou amorphe). Dans ces matériaux, les états d'énergie localisés près du niveau de Fermi permettent une conduction par saut d'état à état. La résistivité électrique à très basse température (en dessous de 10 K) suit alors la loi de Mott définie comme :

$$\rho_{VRH}(T) = \rho_{VRH0} e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}}$$

ρ_{VRH0} est un pré-facteur représentant la limite de résistivité à haute température, d représente la dimensionnalité du système (1, 2 ou 3) et T_0 est appelée la température de Mott et est définie comme :

$$T_0 = \frac{16}{k_B N(E_F) L^3}$$

Avec $N(E_F)$ la densité d'état au niveau de Fermi et L la distance de localisation de la fonction d'onde des charges localisés et k_B la constante de Boltzmann.

Ce modèle est fréquemment utilisé pour les matériaux en NTC car il s'ajuste bien à leur transport électronique de type exponentiel à basse température (en dessous de 100 K) [43], [47]–[53]. Pour permettre l'ajustement du modèle VRH aux données expérimentales des fils en NTC, la dimensionnalité (d) est généralement fixée à 3 et on parle dans ce cas de VRH 3D. Bien que l'ajustement sur le transport dans les matériaux en NTC soit correct, l'utilisation de ce modèle pose certaines questions. En effet, ce modèle a été développé pour des matériaux désorganisés ou amorphes alors que les nanotubes de carbone sont des matériaux bien cristallins et bien organisés (voir partie 1.1). De plus, il est surprenant, étant donné la structure à 1 dimension des NTC individuel et du fil, de trouver un mécanisme de transport en trois dimensions. Le comportement VRH est limité aux très basses températures et ne permet pas d'expliquer le comportement métallique observé dans certains fils. En conséquence, d'autres mécanismes de transport ont été avancés pour expliquer le transport entre 3 K et 300 K comme le modèle de *Fluctuation-Induced Tunneling* ou le modèle quasi-1D métal.

1.4.2 *Fluctuation-Induced Tunneling*

Le modèle de *Fluctuation-Induced Tunneling* (FIT) a été développé par Sheng en 1978 [54], [55] pour des matériaux désorganisés avec d'importantes zones conductrices (îlots métalliques, NTC métalliques) séparées par d'étroites zones isolantes. Le transport électronique se fait alors par effet tunnel entre les deux zones conductrices. Sous l'effet de fluctuations locales de la température, la variation du potentiel au niveau de la jonction tunnel permet de modifier significativement le courant tunnel. La résistivité d'un matériau suivant ce modèle s'exprime comme :

$$\rho_{FIT}(T) = \rho_t e^{\frac{T_t}{T+T_s}}$$

ρ_t est une constante, T_t et T_s sont les paramètres d'effet tunnel [56]. Quand $T \ll T_s$ le transport électronique est indépendant de la température et se fait simplement par effet tunnel élastique. Quand $T \gg T_s$ le modèle FIT est équivalent à un transport électronique thermiquement activé avec une barrière d'énergie $k_B T_t$.

Le modèle FIT est beaucoup moins utilisé que le modèle VRH pour expliquer le transport dans les matériaux en NTC mais, il permet d'expliquer le transport électronique sur une plus large gamme de température. Yu et al. ont trouvé que leur assemblage de NTC monoparois suivait le modèle FIT entre 10 K et 300 K [57] et Salvato et al. [58] entre 1 K et 300 K. Dans certains cas, le modèle FIT est utilisé pour comprendre le transport électronique uniquement au-dessus d'une certaine température 80 K pour Ksenevich et al. [53] et 250 K pour Qiu et al. [59]. Néanmoins, le modèle FIT est fréquemment employé en combinaison d'autre modèle comme le modèle quasi 1 D métal (modèle de Kaiser, voir section 1.4.4).

1.4.3 Quasi-1D métal

Les modèles VRH et FIT ne fonctionnent que pour des comportements de type semi-conducteur (baisse de la résistance avec l'augmentation de la température) et ils ne permettent pas d'expliquer le comportement métallique observé dans les fils en NTC (voir figure 1.12a et b). Le modèle quasi-1D métal est très souvent utilisé pour expliquer le comportement métallique dans les matériaux à base de NTC. Ce modèle a été développé par Pietronero [60] en 1983 pour des chaînes à une dimension de matériaux à base de carbone. Ce modèle est couramment utilisé pour les polymères conducteurs mais les nanotubes de carbone peuvent aussi répondre à cette définition. Ce modèle prend en compte l'interaction électron-phonon le long de la chaîne et est défini comme :

$$\rho_{1D}(T) = \rho_{1D0} e^{-\frac{T_m}{T}}$$

ρ_{1D0} est une constante et T_m s'exprime comme : $T_m = \frac{h\omega_0}{2\pi k_B}$ ou $h\omega_0$ est l'énergie des phonons et k_B est la constante de Boltzmann. Ce modèle seul ne permet pas d'expliquer le comportement semi-conducteur et c'est la raison pour laquelle il est souvent associé en série avec le VRH ou le FIT pour expliquer le transport électronique dans les fils en NTC.

1.4.4 Combinaison du modèle FIT et quasi-1D métal (modèle de Kaiser)

Afin d'expliquer le comportement semi-conducteur à basse température et métallique à plus haute température (voir figure 1.12) dans les matériaux en NTC, Kaiser propose de mettre en série le modèle VRH ou FIT avec le modèle quasi-1D métal [56], [61] donnant ainsi :

$$\rho_{Kaiser}(T) = \rho_{VRH}(T) + \rho_{1D}(T) = \rho_{VRH0} e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}} + \rho_{1D0} e^{-\frac{T_m}{T}}$$

ou

$$\rho_{Kaiser}(T) = \rho_{FIT}(T) + \rho_{1D}(T) = \rho_t e^{\frac{T_t}{T+T_s}} + \rho_{1D0} e^{-\frac{T_m}{T}}$$

Ce dernier modèle (FIT plus quasi-1D métal) s'ajuste bien au comportement des matériaux en NTC (faisceaux de NTC et NTC individuels) comme le montre les différents travaux de Kaiser et al. [62]–[64]. Dans certains cas, pour un meilleur ajustement du modèle, Kaiser change le modèle quasi-1D métal par la variation linéaire de la résistance d'un métal avec la température. Le modèle devient alors :

$$\rho_{Kaiser}(T) = \rho_t e^{\frac{T_t}{T+T_s}} + AT$$

avec A une constante sans signification physique précise. D'autres travaux montrent aussi que le modèle de Kaiser s'ajuste bien au transport électronique dans les fils de NTC [28], [50].

1.4.5 Problématiques soulevées par les modèles de VRH, FIT et Kaiser

Bien que le modèle de Kaiser s'ajuste relativement bien aux courbes de résistance des matériaux en NTC entre 3 K et 300 K, il est difficile de donner un sens aux paramètres physiques. En effet, Behabtu et al. [28] ont utilisé ce modèle pour expliquer le transport électronique dans leurs fils en NTC et, mis à part le fait que l'ajustement du modèle de Kaiser sur leur courbe n'est pas parfait, il est troublant que l'ajustement du modèle soit équivalent en remplaçant le FIT par du VRH. Comme remarqué par Lekawa-Raus et al. [38], le fait de pouvoir utiliser deux modèles aussi différents que le FIT et le VRH pour expliquer le même transport électronique remet en question l'unicité et donc la validité du modèle de Kaiser pour les matériaux à base de NTC. De plus, Ksenevich [53] et al. et Salvato et al. [58] montrent que le transport électronique dans ces matériaux peut être scindé en deux parties : la partie à très basse température étant ajusté par du VRH 3D et la partie à plus haute température par du FIT.

Toutes ces contradictions montrent l'ambiguïté des modèles communément utilisés (FIT, VRH ou Kaiser). Bien qu'ils s'ajustent assez correctement aux courbes de transport électronique des fils en NTC, ils ne permettent pas de tirer des paramètres pertinents intrinsèques aux matériaux en NTC. On peut suspecter que les modèles comme le VRH développé pour les matériaux amorphes ou le FIT et quasi-1D métal développés pour les polymères conducteurs ne sont pas représentatif du transport électronique intrinsèque aux NTC.

Afin de s'affranchir des problèmes soulevés par ces différents modèles, Lekawa-Raus et al. [38] ont développé leur propre modèle. Leur modèle est défini en fonction de la température T_0 à laquelle la résistance (R_{T_0}) du fil en NTC entre 3 K et 300 K est minimale. En dessous de T_0 , le transport électronique dans les fils en NTC est supposé balistique sur d'importantes distances et uniquement perturbé par des phénomènes de diffusion dus aux extrémités des NTC, aux défauts, aux impuretés... Le modèle est défini à partir du formalisme de Landauer comme :

$$R(T) = R_{T_0} \left(e^{-\frac{T_A}{T}} + e^{-\frac{|T-T_0|}{T_c}} \left(1 - e^{-\frac{T_A}{T}} \right) \right)^{-1} \quad \text{pour } T < T_0$$

avec R_{T_0} la résistance du fil à T_0 , et T_A et T_c des constantes.

Au-dessus de T_0 , le transport est supposé suivre le transport de charge thermiquement activé (quasi 1D-métal) comme :

$$R(T) = R'_{T_0} e^{-\frac{T_m}{T}} \quad \text{pour } T > T_0$$

avec R'_{T_0} et T_m des constantes.

Ce modèle s'ajuste bien aux fils en NTC qui présentent une résistance minimale entre 3 K et 300 K (voir figure 1.12 b) comme les fils en NTC élaborés à partir de catalyseurs flottants ou par voie liquide (*wet spun*). Cependant, ce modèle présente l'inconvénient d'être formé de deux sous modèles juxtaposés en T_0 impliquant qu'il n'est pas dérivable en T_0 . D'autre part, ce modèle n'est pas valable dans les cas où T_0 n'est pas défini comme c'est le cas des fils fabriqués à partir de tapis de NTC (voir figure 1.12c).

Au vu du nombre relativement important de modèles utilisés pour expliquer le transport électronique dans les matériaux et NTC, il nous paraît indispensable de trouver un modèle universel permettant d'expliquer le transport dans tous les types de matériaux fabriqués à partir de NTC. Afin de développer un tel modèle, il nous semble judicieux de partir du transport intrinsèque aux NTC, comme par exemple le transport de type liquide de Luttinger spécifique aux objets quantiques à une dimension.

1.4.6 Modèle de transport électronique de type liquide de Luttinger

Comme montré par Tans et al. [65], les nanotubes de carbone peuvent être considérés comme des fils quantiques. Le transport électronique dans ce type de matériaux à une dimension ne suit pas le modèle habituel de liquide de Fermi où le gaz d'électrons est sans interaction mais celui du modèle de liquide de Luttinger où il existe une forte interaction coulombienne au sein du gaz d'électrons [66]. Dans un liquide de Luttinger, la force d'interaction entre les électrons est évaluée par le paramètre de Luttinger g . Si $g = 1$, le gaz d'électrons est sans interaction (liquide de Fermi). Si g est très proche de 0, le gaz d'électrons est soumis à une forte répulsion. Pour tous les autres cas $g \neq 1$, il existe une faible interaction au sein du gaz d'électrons et le modèle de liquide de Fermi ne peut pas s'appliquer. Le paramètre de Luttinger g est défini comme [67]–[69] :

$$g = \left(1 + 2 * \frac{U_0}{\pi \hbar v_F} \right)^{-1/2}$$

où U_0 est l'énergie de répulsion entre électrons dans le NTC, v_F la vitesse de Fermi et \hbar la constante de Planck réduite. Dans un liquide de Luttinger, la résistivité varie comme une fonction puissance de la température pour de faibles tensions et en fonction puissance de la tension pour de fortes tensions :

$$\begin{aligned} \sigma(T) &\propto T^\alpha && \text{pour } eV \ll k_B T \\ \frac{dI}{dV} &\propto V^\alpha && \text{pour } eV \gg k_B T \end{aligned}$$

avec I le courant, V la tension, e la charge élémentaire d'un électron et k_B la constant de Boltzmann. La valeur de l'exposant α de la loi puissance dépend de la façon dont sont injectés les électrons dans le NTC [67], [68], [70].

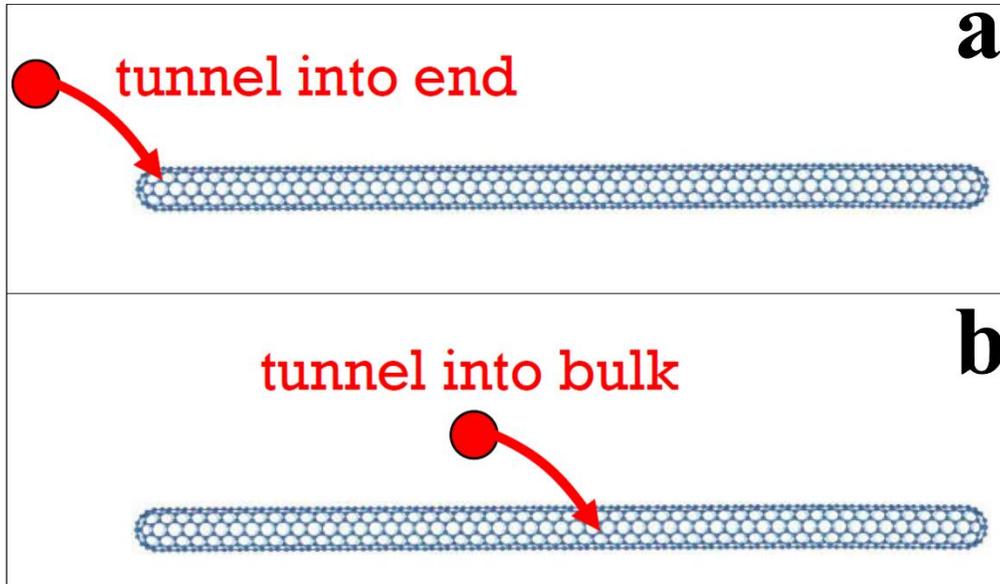


Figure 1.13 : L'injection de l'électron dans un nanotube de carbone est dite « end » si elle se fait à l'extrémité d'un NTC (a) ou « bulk » si elle se fait tout le long du NTC (b). Présentation d'A. Bachtold, CIN2 Barcelona.

Quand l'injection de l'électron se fait en bout du NTC (appelé *end*, voir figure 1.13a) alors :

$$\alpha_{end} = \left(\frac{1}{g} - 1\right)/4$$

et quand l'injection se fait tout le long du NTC (*bulk*, voir figure 1.13b) alors :

$$\alpha_{bulk} = \left(\frac{1}{g} + g - 2\right)/8$$

Dans le cas d'un NTC monoparoi métallique, on obtient théoriquement, d'après Bockrath et al. [67], $\alpha_{end} = 0.65$ et $\alpha_{bulk} = 0.24$.

Bien que ce modèle ne soit pas universellement accepté pour les nanotubes métalliques, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux montrent que le transport électronique dans les NTC est compatible avec une interprétation du type liquide de Luttinger. Ce type de transport a été mis en évidence dans des NTC monoparois uniques [67], [71]–[76], mais aussi dans des NTC multiparois uniques [77]–[80], au niveau du contact entre deux NTC [81], [81], [82] dans des faisceaux de NTC [83], [84], et même dans des films de NTC [85], [86]. Cependant, à notre connaissance, ce modèle n'a pas été utilisé pour expliquer le transport électronique dans les fils de NTC. Ce modèle a simplement été évoqué comme une possibilité de transport électronique dans les fils en NTC par Bulmer et al. [40]. Néanmoins, nous avons remarqué dans nos résultats ainsi

que ceux de la littérature (voir figure 1.12) que la chute de la résistivité des fils entre 3 K et 100 K est très bien ajustée par une loi puissance.

Au vue de l'ambiguïté des modèles de transport électronique utilisés pour expliquer le transport dans les fils en NTC (VRH, FIT, Kaiser) et de leurs inadéquations par rapport à la structure très spécifique des NTC, nous développerons dans le chapitre 5 un modèle de transport électronique générale aux matériaux en NTC basé sur le transport intrinsèque des NTC (comme le modèle de liquide de Luttinger).

1.5 Intérêts et utilisations des fils et fibres de NTC

Les nanotubes de carbone suscitent un grand intérêt depuis leur popularisation par Iijima et al. en 1991 [3]. Le nombre de publications sur les NTC a augmenté de façon constante jusqu'à atteindre une valeur stable d'environ 10000 publications par an à partir de 2010. Cependant, les fils ou plus généralement les fibres en NTC n'ont été fabriqués pour la première fois qu'en 2000 par Vigolo et al. [87]. On n'observe une augmentation brutale du nombre de publications sur les fils que dix ans plus tard correspondant globalement à la fabrication par Behaptu et al. [28] d'un fil de NTC dopé à l'iode avec une très forte conductivité de 58000 S/cm (soit 17 $\mu\Omega$.cm). Le nombre de publications sur les fils en NTC semble s'être stabilisé à environ 7000 publications par an ces quatre dernières années et constitue à l'heure actuelle la majorité des publications parues sur les NTC (voir figure 1.14).

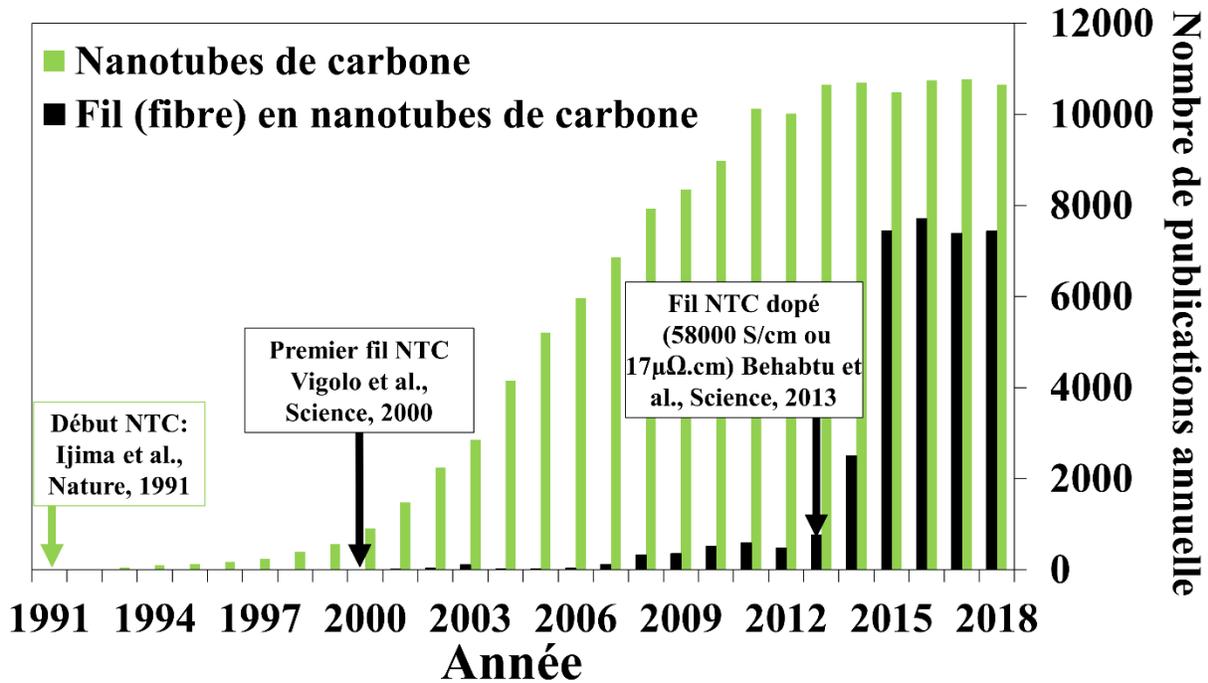


Figure 1.14 : Nombre de publications au fil des ans sur les nanotubes de carbone (barres vertes) et sur les fils (fibres) en nanotubes de carbone (barres noires). Ijima et al. [3], Vigolo et al. [87] et Behabtu et al. [28]. Données tirées du site internet Scopus.

La forte augmentation du nombre de publications annuelles sur les fils en NTC s'explique par le fait que, lorsque les NTC sont assemblés sous forme de fil ou de fibre, cela permet d'obtenir un matériau de taille macroscopique qui possède des performances (électrique, mécanique, thermique...) proche de celles des NTC individuels. Malgré les excellentes performances des NTC individuels, la conductivité électrique des fils en NTC (85 000 S/cm) [27] est encore en dessous de celle du cuivre (588 000 S/cm). Cependant, à cause de la densité élevée du cuivre, 8.96 g.cm^{-3} , les conductivités spécifiques (conductivité électrique divisée par masse volumique) des fils en NTC ($5\,500 \text{ S.m}^2.\text{kg}^{-1}$) est pratiquement égale à celle d'un fil de cuivre ($6\,500 \text{ S.m}^2.\text{kg}^{-1}$). Ce résultat ouvre la voie à de nouvelles applications et permet aux fils de NTC d'être une alternative aux métaux dans les applications où la légèreté du câblage est déterminante comme dans l'aéronautique, l'aérospatiale ou le transport électrique dans les lignes à haute tension. Par ailleurs, cela peut être une solution à long terme pour résoudre les problèmes de ressource future des métaux [88] utilisés dans tous les dispositifs électriques. Un tableau comparatif entre les performances des fils de NTC et celles du cuivre est présenté en table 1.2.

Chapitre 1 : Etat de l'art des performances électriques des fils en nanotubes de carbone

Table 1.2 : Comparaison entre les performances d'un fil de NTC et un fil de cuivre

	Fil NTC	Ref	Cuivre	Ref
Conductivité (S.cm ⁻¹)	85 000	[27]	588 000	
Module à la rupture (Gpa)	1,9	[89]	0,22	
Module Young (Gpa)	300	[89]	124	
Densité (g.cm ⁻³)	0,3 - 2	[90]	8,96	
Densité de courant (A.cm ⁻²)	10 ⁴ - 10 ⁵	[90]	10 ⁴ - 10 ⁶	[91]
Conductivité spécifique (S.m ² .kg ⁻¹)	5 500	[27]	6 500	
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	600 - 1200	[90]	401	

Les performances mécaniques des fils en NTC sont bien supérieures à celles du cuivre. Leurs modules d'Young et à la rupture sont respectivement de 300 GPa et 1.9 GPa contre 124 GPa et 0.22 GPa pour le cuivre. Lors des déformations plastiques, le cuivre s'écroute le rendant fragile et donc inapte aux applications nécessitant une grande flexibilité. Cependant, les fils de NTC ne rencontrent pas ce problème et possèdent une excellente flexibilité qui ne dégrade pas leur transport électronique. Par exemple, faire un nœud avec un fil de NTC [92] ou attacher deux fils de NTC entre eux par un nœud [29] ne fragilise par leur structure et ne dégrade pas la résistance électrique de l'ensemble. Ces bonnes performances mécaniques et électriques permettent d'adresser de nombreux domaines aussi variés que le textile intelligent [93], les muscles artificiels [94]–[96] ou la production d'énergie [97].

Contrairement à de nombreux métaux (Cu, Ag, Al...) et aux polymères, les NTC (comme tous les matériaux en carbone) sont très stables et résistent très bien à la corrosion [98]. Etant données les performances évoquées précédemment et la grande surface spécifique des fibres en NTC, elles constituent un bon matériau pour les applications électrochimiques comme les supercondensateurs [99], [100], les batteries Lithium-Ions [93] et les biodétecteurs (grâce à la biocompatibilité des NTC) [100]–[102].

Hormis les applications purement mécaniques, la majorité des applications des fibres ou fils de NTC nécessite de bonnes performances électriques. Le but de cette thèse est d'améliorer la conductivité électrique des fils en NTC mais, elle s'inscrit dans un cadre plus fondamental qui est de comprendre les mécanismes de transport électronique dans ces fibres. Ainsi, ces travaux de thèse s'adressent aux différentes applications mentionnées auparavant. Notre démarche consiste à

maitriser le procédé de fabrication des fils en NTC (chapitre 2), comprendre les phénomènes limitant le transport électronique dans les fils en NTC (chapitre 3), améliorer les performances électriques en dépassant ces limitations (chapitre 4) et enfin développer un modèle pour expliquer le transport électronique entre 3 K et 350 K dans les matériaux en NTC (chapitre 5).

1.6 Références du chapitre 1

- [1] L. V. Radushkevich et V. M. Lukyanovich, « O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte », *Zurn Fis. Chim*, vol. 26, p. 88-95, 1952.
- [2] M. Monthieux et V. L. Kuznetsov, « Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? », *Carbon*, vol. 44, n° 9, p. 1621-1623, août 2006.
- [3] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, n° 6348, p. 56, nov. 1991.
- [4] S. Carrara, « Nano-Bio-Technology and Sensing Chips: New Systems for Detection in Personalized Therapies and Cell Biology », *Sensors*, vol. 10, n° 1, p. 526-543, janv. 2010.
- [5] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, et F. Wei, « Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz-Flory Distribution », *ACS Nano*, vol. 7, n° 7, p. 6156-6161, juill. 2013.
- [6] A. Stetter, *Conductivity of multivall carbon nanotubes: role of multiple shells and defects*. Regensburg: Univ.-Verl. Regensburg, 2011.
- [7] M. S. Purewal, B. H. Hong, A. Ravi, B. Chandra, J. Hone, et P. Kim, « Scaling of Resistance and Electron Mean Free Path of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, n° 18, p. 186808, mai 2007.
- [8] Y. Zhou, S. Sreekala, P. M. Ajayan, et S. K. Nayak, « Resistance of copper nanowires and comparison with carbon nanotube bundles for interconnect applications using first principles calculations », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, n° 9, p. 095209, févr. 2008.
- [9] A. Todri-Sanial, J. Dijon, et A. Maffucci, Éd., *Carbon Nanotubes for Interconnects: Process, Design and Applications*. Springer International Publishing, 2017.
- [10] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, et T. Thio, « Electrical conductivity of individual carbon nanotubes », *Nature*, vol. 382, n° 6586, p. 54-56, juill. 1996.
- [11] Z. Yao, C. L. Kane, et C. Dekker, « High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, n° 13, p. 2941-2944, mars 2000.
- [12] M.-S. Wang, D. Golberg, et Y. Bando, « Tensile Tests on Individual Single-Walled Carbon Nanotubes: Linking Nanotube Strength with Its Defects », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 36, p. 4071-4075, 2010.
- [13] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, et H. Dai, « Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature », *Nano Lett.*, vol. 6, n° 1, p. 96-100, janv. 2006.
- [14] J. Prasek *et al.*, « Methods for carbon nanotubes synthesis—review », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 40, p. 15872-15884, oct. 2011.

- [15] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, et R. E. Smalley, « Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 243, n° 1, p. 49-54, sept. 1995.
- [16] J. Dijon *et al.*, « How to switch from a tip to base growth mechanism in carbon nanotube growth by catalytic chemical vapour deposition », *Carbon*, vol. 48, n° 13, p. 3953-3963, nov. 2010.
- [17] M. Zhang *et al.*, « Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets », *Science*, vol. 309, n° 5738, p. 1215-1219, août 2005.
- [18] C. P. Huynh et S. C. Hawkins, « Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests », *Carbon*, vol. 48, n° 4, p. 1105-1115, avr. 2010.
- [19] M. Zhang, K. R. Atkinson, et R. H. Baughman, « Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology », *Science*, vol. 306, n° 5700, p. 1358-1361, nov. 2004.
- [20] Q. W. Li *et al.*, « Sustained Growth of Ultralong Carbon Nanotube Arrays for Fiber Spinning », *Adv. Mater.*, vol. 18, n° 23, p. 3160-3163, déc. 2006.
- [21] A. A. Kuznetsov, A. F. Fonseca, R. H. Baughman, et A. A. Zakhidov, « Structural Model for Dry-Drawing of Sheets and Yarns from Carbon Nanotube Forests », *ACS Nano*, vol. 5, n° 2, p. 985-993, févr. 2011.
- [22] J. N. Wang, X. G. Luo, T. Wu, et Y. Chen, « High-strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity », *Nat. Commun.*, vol. 5, juin 2014.
- [23] F. Guo *et al.*, « Fabrication of highly conductive carbon nanotube fibers for electrical application », *Mater. Res. Express*, vol. 2, n° 9, p. 095604, sept. 2015.
- [24] S.-H. Lee, J. Park, H.-R. Kim, J. Lee, et K.-H. Lee, « Synthesis of high-quality carbon nanotube fibers by controlling the effects of sulfur on the catalyst agglomeration during the direct spinning process », *RSC Adv*, vol. 5, n° 52, p. 41894-41900, 2015.
- [25] R. M. Sundaram, K. K. K. Koziol, et A. H. Windle, « Continuous Direct Spinning of Fibers of Single-Walled Carbon Nanotubes with Metallic Chirality », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 43, p. 5064-5068, nov. 2011.
- [26] L. M. Ericson *et al.*, « Macroscopic, Neat, Single-Walled Carbon Nanotube Fibers », *Science*, vol. 305, n° 5689, p. 1447-1450, sept. 2004.
- [27] D. E. Tsentelovich *et al.*, « Influence of Carbon Nanotube Characteristics on Macroscopic Fiber Properties », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 41, p. 36189-36198, oct. 2017.
- [28] N. Behabtu *et al.*, « Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity », *science*, vol. 339, n° 6116, p. 182-186, 2013.
- [29] Y. Zhao, J. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, et E. V. Barrera, « Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals », *Sci. Rep.*, vol. 1, n° 1, déc. 2011.
- [30] Y. Dini, J. Faure-Vincent, et J. Dijon, « How to overcome the electrical conductivity limitation of carbon nanotube yarns drawn from carbon nanotube arrays », *Carbon*, vol. 144, p. 301-311, avr. 2019.
- [31] Q. Zhang *et al.*, « Performance improvement of continuous carbon nanotube fibers by acid treatment », *Chin. Phys. B*, vol. 26, n° 2, p. 028802, févr. 2017.
- [32] D.-W. Shin, J. H. Lee, Y.-H. Kim, S. M. Yu, S.-Y. Park, et J.-B. Yoo, « A role of HNO₃ on transparent conducting film with single-walled carbon nanotubes », *Nanotechnology*, vol. 20, n° 47, p. 475703, nov. 2009.

- [33] P. Liu, D. C. M. Hu, T. Q. Tran, D. Jewell, et H. M. Duong, « Electrical property enhancement of carbon nanotube fibers from post treatments », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 509, p. 384-389, nov. 2016.
- [34] K. Wang, M. Li, Y.-N. Liu, Y. Gu, Q. Li, et Z. Zhang, « Effect of acidification conditions on the properties of carbon nanotube fibers », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 292, p. 469-474, févr. 2014.
- [35] F. Meng, J. Zhao, Y. Ye, X. Zhang, et Q. Li, « Carbon nanotube fibers for electrochemical applications: effect of enhanced interfaces by an acid treatment », *Nanoscale*, vol. 4, n° 23, p. 7464, 2012.
- [36] K. Liu, F. Zhu, L. Liu, Y. Sun, S. Fan, et K. Jiang, « Fabrication and processing of high-strength densely packed carbon nanotube yarns without solution processes », *Nanoscale*, vol. 4, n° 11, p. 3389, 2012.
- [37] L. Piraux, F. Abreu Araujo, T. N. Bui, M. J. Otto, et J.-P. Issi, « Two-dimensional quantum transport in highly conductive carbon nanotube fibers », *Phys. Rev. B*, vol. 92, n° 8, p. 085428, août 2015.
- [38] A. Lekawa-Raus, K. Walczak, G. Kozłowski, M. Wozniak, S. C. Hopkins, et K. K. Koziol, « Resistance–temperature dependence in carbon nanotube fibres », *Carbon*, vol. 84, p. 118-123, avr. 2015.
- [39] A. Morelos-Gómez *et al.*, « High electrical conductivity of double-walled carbon nanotube fibers by hydrogen peroxide treatments », *J Mater Chem A*, vol. 4, n° 1, p. 74-82, 2016.
- [40] J. S. Bulmer, A. Lekawa-Raus, D. G. Rickel, F. F. Balakirev, et K. K. Koziol, « Extreme Magneto-transport of Bulk Carbon Nanotubes in Sorted Electronic Concentrations and Aligned High Performance Fiber », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, déc. 2017.
- [41] J. S. Bulmer *et al.*, « Photonic Sorting of Aligned, Crystalline Carbon Nanotube Textiles », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 12977, déc. 2017.
- [42] M. B. Jakubinek *et al.*, « Thermal and electrical conductivity of array-spun multi-walled carbon nanotube yarns », *Carbon*, vol. 50, n° 1, p. 244-248, janv. 2012.
- [43] J. Foroughi *et al.*, « Preparation and characterization of hybrid conducting polymer–carbon nanotube yarn », *Nanoscale*, vol. 4, n° 3, p. 940-945, 2012.
- [44] J. F. Niven, M. B. Johnson, S. M. Juckes, M. A. White, N. T. Alvarez, et V. Shanov, « Influence of annealing on thermal and electrical properties of carbon nanotube yarns », *Carbon*, vol. 99, p. 485-490, avr. 2016.
- [45] S. N. F. Mott et E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. Clarendon Press, 1971.
- [46] N. F. Mott, « Introductory talk; Conduction in non-crystalline materials », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 8, p. 1–18, 1972.
- [47] C. L. Pint, Y.-Q. Xu, E. Morosan, et R. H. Hauge, « Alignment dependence of one-dimensional electronic hopping transport observed in films of highly aligned, ultralong single-walled carbon nanotubes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 18, p. 182107, mai 2009.
- [48] Q. W. Li *et al.*, « Structure-Dependent Electrical Properties of Carbon Nanotube Fibers », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 20, p. 3358-3363, sept. 2007.
- [49] J. Foroughi, B. Kimiaghali, S. R. Ghorbani, F. Safaei, et M. Abolhasan, « Effect of conducting polypyrrole on the transport properties of carbon nanotube yarn », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 24, p. 7049-7053, oct. 2012.
- [50] J. Foroughi *et al.*, « Highly Conductive Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Yarn », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, n° 37, p. 5859-5865, oct. 2014.

- [51] M. Jaiswal, W. Wang, K. A. Shiral Fernando, Y.-P. Sun, et R. Menon, « Charge transport in transparent single-wall carbon nanotube networks », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, n° 44, p. 446006, nov. 2007.
- [52] R. Ghanbari, S. R. Ghorbani, H. Arabi, et J. Foroughi, « Magnetoresistance mechanisms in carbon-nanotube yarns », *Synth. Met.*, vol. 242, p. 55-60, août 2018.
- [53] V. K. Ksenevich *et al.*, « Localization and nonlinear transport in single walled carbon nanotube fibers », *J. Appl. Phys.*, vol. 104, n° 7, p. 073724, 2008.
- [54] P. Sheng, E. K. Sichel, et J. I. Gittleman, « Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 40, n° 18, p. 1197, 1978.
- [55] P. Sheng, « Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials », *Phys. Rev. B*, vol. 21, n° 6, p. 2180, 1980.
- [56] A. B. Kaiser, « Systematic Conductivity Behavior in Conducting Polymers: Effects of Heterogeneous Disorder », *Adv. Mater.*, vol. 13, n° 12-13, p. 927-941, juill. 2001.
- [57] H. Y. Yu, S. H. Jhang, Y. W. Park, A. Bittar, H. J. Trodahl, et A. B. Kaiser, « Properties of single-wall carbon nanotubes », *Synth. Met.*, vol. 121, n° 1, p. 1223-1224, mars 2001.
- [58] M. Salvato *et al.*, « Low temperature conductivity of carbon nanotube aggregates », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, n° 47, p. 475302, nov. 2011.
- [59] L. Qiu *et al.*, « Functionalization and densification of inter-bundle interfaces for improvement in electrical and thermal transport of carbon nanotube fibers », *Carbon*, vol. 105, p. 248-259, août 2016.
- [60] L. Pietronero, « Ideal conductivity of carbon π polymers and intercalation compounds », *Synth. Met.*, vol. 8, n° 3, p. 225-231, déc. 1983.
- [61] A. B. Kaiser, « Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 64, n° 1, p. 1, 2001.
- [62] V. Skákalová, A. B. Kaiser, Y.-S. Woo, et S. Roth, « Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks », *Phys. Rev. B*, vol. 74, n° 8, août 2006.
- [63] A. B. Kaiser et V. Skákalová, « Electronic conduction in polymers, carbon nanotubes and graphene », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, n° 7, p. 3786, 2011.
- [64] A. B. Kaiser, G. Düsberg, et S. Roth, « Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 3, p. 1418, 1998.
- [65] S. J. Tans *et al.*, « Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires », *Nature*, vol. 386, n° 6624, p. 474, avr. 1997.
- [66] D. C. Mattis et E. H. Lieb, « Exact Solution of a Many-Fermion System and Its Associated Boson Field », *J. Math. Phys.*, vol. 6, n° 2, p. 304-312, févr. 1965.
- [67] M. Bockrath *et al.*, « Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes », *Nature*, vol. 397, n° 6720, p. 598-601, févr. 1999.
- [68] C. Kane, L. Balents, et M. P. A. Fisher, « Coulomb Interactions and Mesoscopic Effects in Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 25, p. 5086-5089, déc. 1997.
- [69] K. Kazymyrenko et B. Doucot, « Regular networks of Luttinger liquids », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 7, p. 075110, févr. 2005.
- [70] R. Egger et A. O. Gogolin, « Effective low-energy theory for correlated carbon nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 25, p. 5082, 1997.
- [71] M. Bockrath *et al.*, « Single-Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 275, n° 5308, p. 1922-1925, mars 1997.

- [72] H. Ishii *et al.*, « Direct observation of Tomonaga–Luttinger-liquid state in carbon nanotubes at low temperatures », *Nature*, vol. 426, n° 6966, p. 540-544, déc. 2003.
- [73] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, et C. Dekker, « Carbon nanotube intramolecular junctions », *Nature*, vol. 402, n° 6759, p. 273-276, nov. 1999.
- [74] N. Y. Kim, P. Recher, W. D. Oliver, Y. Yamamoto, J. Kong, et H. Dai, « Tomonaga-Luttinger Liquid Features in Ballistic Single-Walled Carbon Nanotubes: Conductance and Shot Noise », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, n° 3, p. 036802, juill. 2007.
- [75] S. Zhao *et al.*, « Correlation of Electron Tunneling and Plasmon Propagation in a Luttinger Liquid », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 121, n° 4, p. 047702, juill. 2018.
- [76] Z. Shi *et al.*, « Observation of a Luttinger-liquid plasmon in metallic single-walled carbon nanotubes », *Nat. Photonics*, vol. 9, n° 8, p. 515-519, août 2015.
- [77] M. Barberio, M. Camarica, P. Barone, A. Bonanno, A. Oliva, et F. Xu, « Electric resistivity of multi-walled carbon nanotubes at high temperatures », *Surf. Sci.*, vol. 601, n° 13, p. 2814-2818, juill. 2007.
- [78] R. Egger, « Luttinger liquid behavior in multiwall carbon nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, n° 26, p. 5547, 1999.
- [79] V. Krstić, S. Blumentritt, J. Muster, S. Roth, et A. Rubio, « Role of disorder on transport in boron-doped multiwalled carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 4, p. 041401, janv. 2003.
- [80] E. Graugnard, P. J. de Pablo, B. Walsh, A. W. Ghosh, S. Datta, et R. Reifengerger, « Temperature dependence of the conductance of multiwalled carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 12, p. 125407, sept. 2001.
- [81] B. Gao, A. Komnik, R. Egger, D. C. Glatli, et A. Bachtold, « Evidence for Luttinger-Liquid Behavior in Crossed Metallic Single-Wall Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, n° 21, mai 2004.
- [82] H. W. C. Postma, M. de Jonge, Z. Yao, et C. Dekker, « Electrical transport through carbon nanotube junctions created by mechanical manipulation », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 16, p. R10653, 2000.
- [83] T. Hunger, B. Lengeler, et J. Appenzeller, « Transport in ropes of carbon nanotubes: Contact barriers and Luttinger liquid theory », *Phys. Rev. B*, vol. 69, n° 19, mai 2004.
- [84] J. G. Park *et al.*, « Quantum transport in low-dimensional organic nanostructures », *Thin Solid Films*, vol. 393, n° 1, p. 161-167, août 2001.
- [85] D. J. Bae *et al.*, « Transport phenomena in an anisotropically aligned single-wall carbon nanotube film », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 23, nov. 2001.
- [86] M. Shiraishi et M. Ata, « Tomonaga–Luttinger-liquid behavior in single-walled carbon nanotube networks », *Solid State Commun.*, vol. 127, n° 3, p. 215-218, juill. 2003.
- [87] B. Vigolo *et al.*, « Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 290, n° 5495, p. 1331-1334, nov. 2000.
- [88] M. L. C. M. Henckens, P. P. J. Driessen, et E. Worrell, « Metal scarcity and sustainability, analyzing the necessity to reduce the extraction of scarce metals », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 93, p. 1-8, déc. 2014.
- [89] X. Zhang *et al.*, « Strong Carbon-Nanotube Fibers Spun from Long Carbon-Nanotube Arrays », *Small*, vol. 3, n° 2, p. 244-248, févr. 2007.

- [90] A. Lekawa-Raus, J. Patmore, L. Kurzepa, J. Bulmer, et K. Koziol, « Electrical Properties of Carbon Nanotube Based Fibers and Their Future Use in Electrical Wiring », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, n° 24, p. 3661-3682, juin 2014.
- [91] J. Moulin, M. Woytasik, J.-P. Grandchamp, E. Dufour-Gergam, et A. Bosseboeuf, « HIGH CURRENT DENSITIES IN COPPER MICROCOILS: INFLUENCE OF SUBSTRATE ON FAILURE MODE », in *DTIP 2006*, Stresa, Lago Maggiore, Italy, 2006, p. 6 p.
- [92] J. J. Vilatela et A. H. Windle, « Yarn-Like Carbon Nanotube Fibers », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 44, p. 4959-4963, 2010.
- [93] J. Di *et al.*, « Carbon-Nanotube Fibers for Wearable Devices and Smart Textiles », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 47, p. 10529-10538, déc. 2016.
- [94] A. E. Aliev *et al.*, « Giant-Stroke, Superelastic Carbon Nanotube Aerogel Muscles », *Science*, vol. 323, n° 5921, p. 1575-1578, mars 2009.
- [95] M. D. Lima *et al.*, « Electrically, Chemically, and Photonically Powered Torsional and Tensile Actuation of Hybrid Carbon Nanotube Yarn Muscles », *Science*, vol. 338, n° 6109, p. 928-932, nov. 2012.
- [96] J. Di *et al.*, « Strong, Twist-Stable Carbon Nanotube Yarns and Muscles by Tension Annealing at Extreme Temperatures », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 31, p. 6598-6605, août 2016.
- [97] S. H. Kim *et al.*, « Harvesting electrical energy from carbon nanotube yarn twist », *Science*, vol. 357, n° 6353, p. 773-778, août 2017.
- [98] P. Jarosz *et al.*, « Carbon nanotube wires and cables: Near-term applications and future perspectives », *Nanoscale*, vol. 3, n° 11, p. 4542, 2011.
- [99] X. Chen *et al.*, « Novel Electric Double-Layer Capacitor with a Coaxial Fiber Structure », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 44, p. 6436-6441, 2013.
- [100] W. Lu, M. Zu, J.-H. Byun, B.-S. Kim, et T.-W. Chou, « State of the Art of Carbon Nanotube Fibers: Opportunities and Challenges », *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 14, p. 1805-1833, avr. 2012.
- [101] C. Yang, E. Trikantopoulos, C. B. Jacobs, et B. J. Venton, « Evaluation of carbon nanotube fiber microelectrodes for neurotransmitter detection: Correlation of electrochemical performance and surface properties », *Anal. Chim. Acta*, vol. 965, p. 1-8, mai 2017.
- [102] W. Al-Graiti *et al.*, « Probe Sensor Using Nanostructured Multi-Walled Carbon Nanotube Yarn for Selective and Sensitive Detection of Dopamine », *Sensors*, vol. 17, n° 4, p. 884, avr. 2017.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et maîtrise de la fabrication de fils en nanotubes de carbone

2.1 Croissance des tapis de nanotubes de carbone

2.1.1 Réacteur de dépôt chimique en phase vapeur à filaments chauds

Les tapis de nanotube de carbones (NTC) sont fabriqués dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapour Deposition*, CVD) à basse pression. Le réacteur CVD est placé en salle blanche afin d'éviter que les poussières ne viennent polluer le réacteur. La particularité de notre réacteur CVD (figure 2.1a) est qu'il possède une raquette de filaments en carbone (figure 2.1b) qui permettent de chauffer la phase gazeuse à très haute température. Jusqu'à 10 filaments peuvent être montés en parallèle. Ils peuvent être alimentés avec une puissance maximale de 1000 W. Les filaments en carbone font environ 9 cm de longueur et 0.5 mm de diamètre et ils sont placés à 1 cm au-dessus des échantillons. Dans ce travail, seuls 6 filaments en carbone sont installés en parallèle dans la raquette. En utilisation habituelle, la température des filaments peut atteindre 1500 °C. Les principaux avantages des filaments en carbone par rapport aux filaments métalliques sont qu'ils supportent des températures élevées et qu'ils évitent de polluer le réacteur et nos échantillons par des atomes métalliques. La température à l'intérieur du réacteur est à la fois maintenue par un système de chauffage interne et par la puissance des filaments. La température maximale de fonctionnement du réacteur est de 750 °C. La pression peut être maintenue entre 13 Pa et 1333 Pa et les gaz disponibles sont l'acétylène, l'hydrogène, l'hélium, le méthane, l'argon et l'azote.

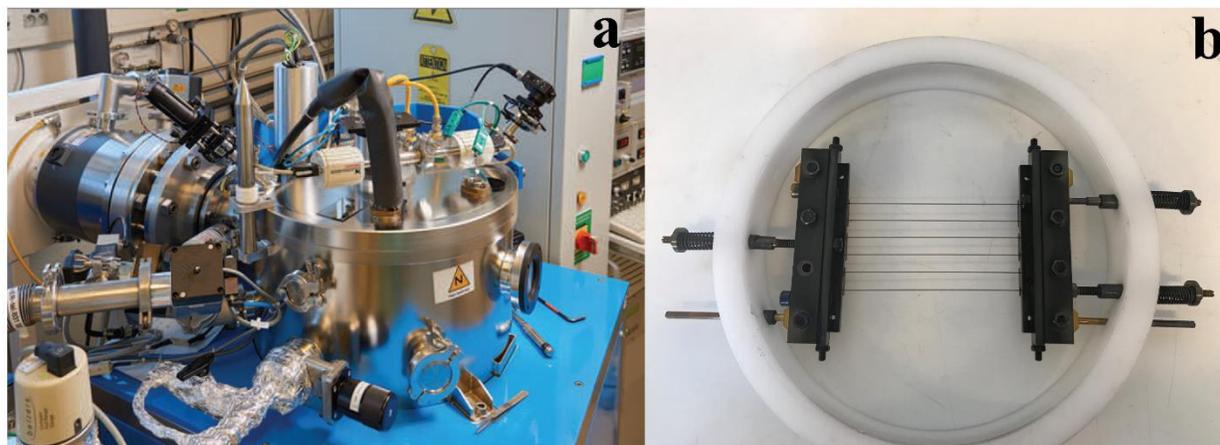


Figure 2.1 : Réacteur CVD de croissance des nanotubes de carbone (Fabriquant Plassys) (a), raquette de 6 filaments carbonés en parallèles (b)

2.1.2 Fabrication des échantillons

Les échantillons sur lesquels croissent les tapis de nanotubes de carbone sont constitués d'une plaquette de silicium sur laquelle a été déposée une sous-couche à base de silice par Atomic Layer Deposition (ALD). Lors de ce travail de thèse, nous avons mis au point une sous-couche spécifique qui nous permet d'obtenir un tapis de nanotube de carbone filable. Cette sous-couche est constituée

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et maîtrise de la fabrication de fils en nanotubes de carbone

d'environ 90% de silice et 10% d'alumine. Nous avons déposé un brevet le 1 octobre 2018 sur la fabrication de cette sous-couche (FR 1859070). Habituellement, la croissance de tapis de NTC par CVD se fait avec une sous-couche de silice [1] ou une sous-couche d'alumine [2], cependant personne, à notre connaissance, n'a utilisé de sous-couches composées à la fois de silice et d'alumine. La sous-couche a une épaisseur totale d'environ 10 nm et est constituée d'une succession d'empilements de couches atomiques d'alumine et de silice. Dans le cadre de ce travail, nous avons fabriqué trois sous-couches différentes. La différence entre les sous-couches est l'emplacement de la couche d'alumine dans l'empilement (voir figure 2.2). Dans le cas 1, l'alumine est au milieu de l'empilement, dans le cas 2 elle est en profondeur et dans le cas 3 elle est en surface.

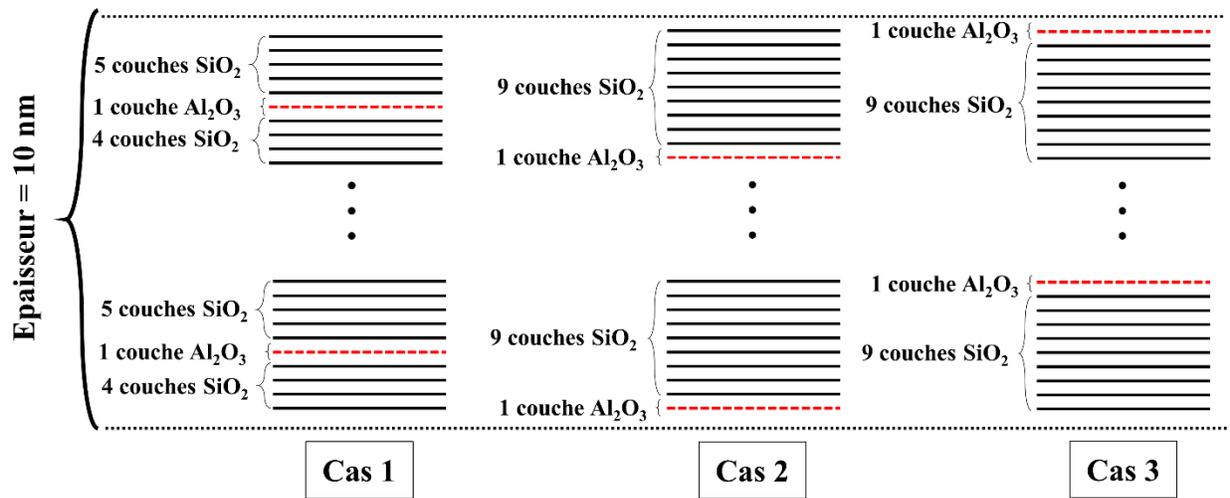


Figure 2.2 : Trois empilements multicouches de silice et d'alumine fabriqués par ALD pour la croissance de tapis de NTC. Les traits noirs représentent les couches atomiques de silice et les lignes pointillées rouges représentent les couches atomiques d'alumine.

Pour finir, une fine couche de catalyseur de fer est déposée par-dessus cette sous-couche. Cette couche de fer fait 1.5 nm d'épaisseur et est déposée par évaporation par faisceaux d'électrons. Par rapport à la littérature, nous avons remarqué que la nouvelle sous-couche permettait d'avoir les avantages de la croissance sur alumine et sur silice. En effet, il est rapporté dans la littérature que les deux sous-couches (alumine et silice) permettent la croissance de tapis de NTC filables. De plus, on peut remarquer que les NTC ont un diamètre plus faible dans le cas de la croissance sur alumine (en moyenne 8 nm pour Al₂O₃ contre 10.5 nm pour SiO₂) et que la résistivité des fils en NTC est plus faible lors de la croissance sur silice (1.0 mΩ.cm pour SiO₂ contre 1.7 mΩ.cm pour Al₂O₃). Notre nouvelle sous-couche permet ainsi de combiner à la fois une des meilleures conductivités de fils en NTC brut (1.07 mΩ.cm) et un faible diamètre moyen de NTC (7 nm).

2.1.3 Procédé de fabrication des tapis de nanotubes de carbone

Après avoir installé les échantillons dans le réacteur CVD, l'ensemble est mis sous vide secondaire (0.7 mPa). Ensuite, le réacteur est progressivement chauffé à une température de consigne de 460 °C pendant 10 min sous un flux de 100 sccm (*standard cubic centimeter per minute*) d'hydrogène à une pression de 20 Pa. Puis, la phase gazeuse est remplacée par un mélange de 25 sccm d'acétylène, 50 sccm d'hydrogène et 105 sccm d'hélium à 120 Pa. Au même moment, les filaments en carbone sont alimentés avec une puissance de 700 W pendant 2 minutes puis la puissance est réduite à 600 W pendant le reste de la croissance. Ce surcroît de 100 W de puissance permet de rapidement thermaliser le réacteur et d'atteindre une température de croissance stable (environ 630 °C). A cause d'une légère dérive de la température de 10 °C (due aux filaments) au cours des 40 minutes de croissance, la vitesse de croissance des NTC augmente légèrement au cours du processus. Afin de compenser cette augmentation de vitesse, la concentration du gaz carboné doit être augmentée tout au long de la croissance. Ainsi, le flux d'acétylène est augmenté de 5 sccm toutes les vingt minutes et, pour conserver un flux total constant, le flux d'hélium est baissé d'autant (5 sccm). Dans ces conditions de température, pression, concentration et flux, la vitesse moyenne de croissance du tapis de NTC est d'environ 5 $\mu\text{m}/\text{min}$. Le temps de croissance est ajusté en fonction de la hauteur du tapis de NTC souhaitées. Le temps de croissance peut aller de 30 à 50 minutes. A la fin de la croissance, le chauffage, la puissance des filaments et les flux d'acétylène et d'hydrogène sont arrêtés pour permettre le refroidissement du four sous un flux de 100 sccm d'hélium à une pression de 60 Pa. Un schéma récapitulatif du procédé de 40 minutes de croissance est donné en figure 2.3. De plus, on peut aussi observer sur cette même figure la température mesurée en temps réel au niveau de l'échantillon au cours du procédé de 40 minutes. Principalement à cause du temps important de refroidissement du réacteur, nous ne pouvons pas faire plus de deux croissances de tapis de NTC par jour.

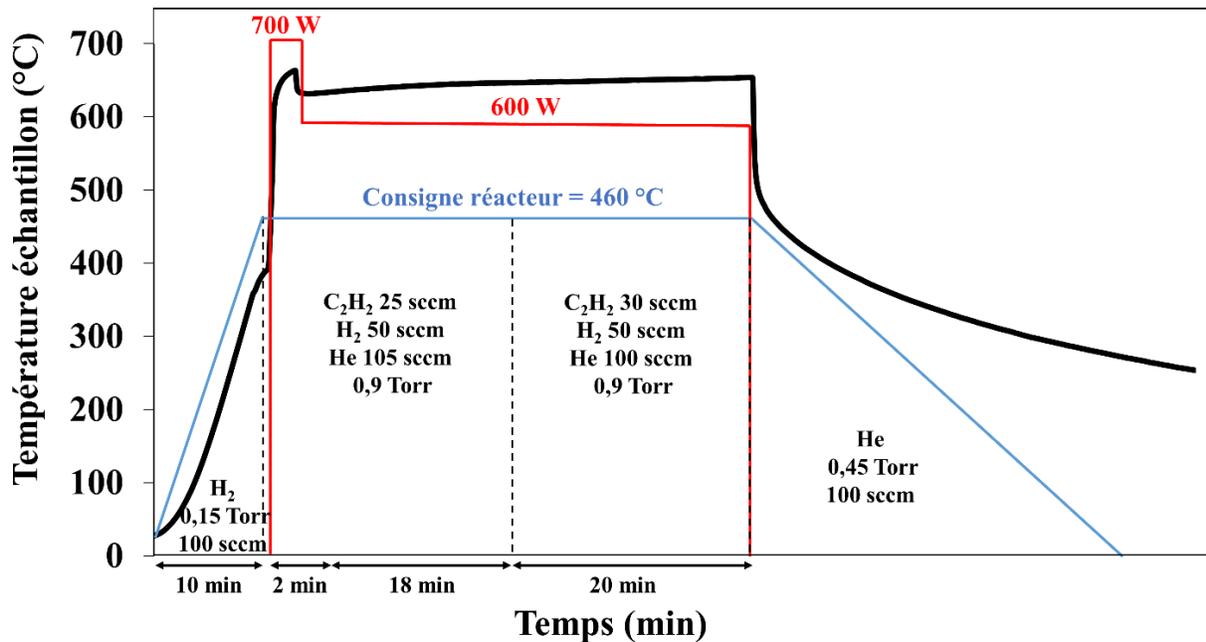


Figure 2.3 : Schéma du procédé de croissance au cours du temps. En bleu est représentée la température de consigne, en rouge la puissance fournie aux filaments. La courbe en noir représente la température mesurée au niveau de l'échantillon au cours du procédé.

La sous-couche et le procédé de croissance ont été spécifiquement développés pour obtenir des tapis de NTC filables. Il est important de noter que le développement d'un procédé de croissance de tapis de NTC filables est très délicat et extrêmement chronophage. En effet, au cours de ma thèse, il nous est arrivé plusieurs fois de perdre la filabilité des tapis de NTC et il nous a fallu à chaque fois plusieurs semaines voire plusieurs mois pour le récupérer. C'est pour cette raison que dans ce travail, nous utilisons uniquement le procédé de croissance décrit ci-dessus en ne faisant varier que le temps de croissance entre 30 min et 50 min. Les raisons de cette perte de filabilité ne sont pas claires mais nous verrons dans la section 2.2.2 les observations morphologiques que nous avons faites sur des tapis de NTC filables et non filables.

2.1.4 Caractéristiques des tapis de nanotubes de carbone

Les différentes étapes mentionnées précédemment permettent la fabrication de tapis de nanotubes de carbone d'une hauteur pouvant aller de 150 à 300 μm (voir figure 2.4 a). La vitesse de croissance moyenne du tapis de NTC est en moyenne de 5 $\mu\text{m}/\text{min}$. Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) sont effectuées avec un microscope électronique à balayage Zeiss Ultra 55 à haute résolution. Les tapis de NTC ainsi produits ont un taux de carbone amorphe inférieur à 1 pourcent massique (%m) et un taux de catalyseur de fer proche de 0 %m (voir figure 2.4d). Les NTC produits ont en moyenne 6 parois et un diamètre moyen de 7 nm. Ces mesures ont été déterminées par un microscope électronique à transmission à haute résolution (HRTEM, voir figure 2.4 b et c).

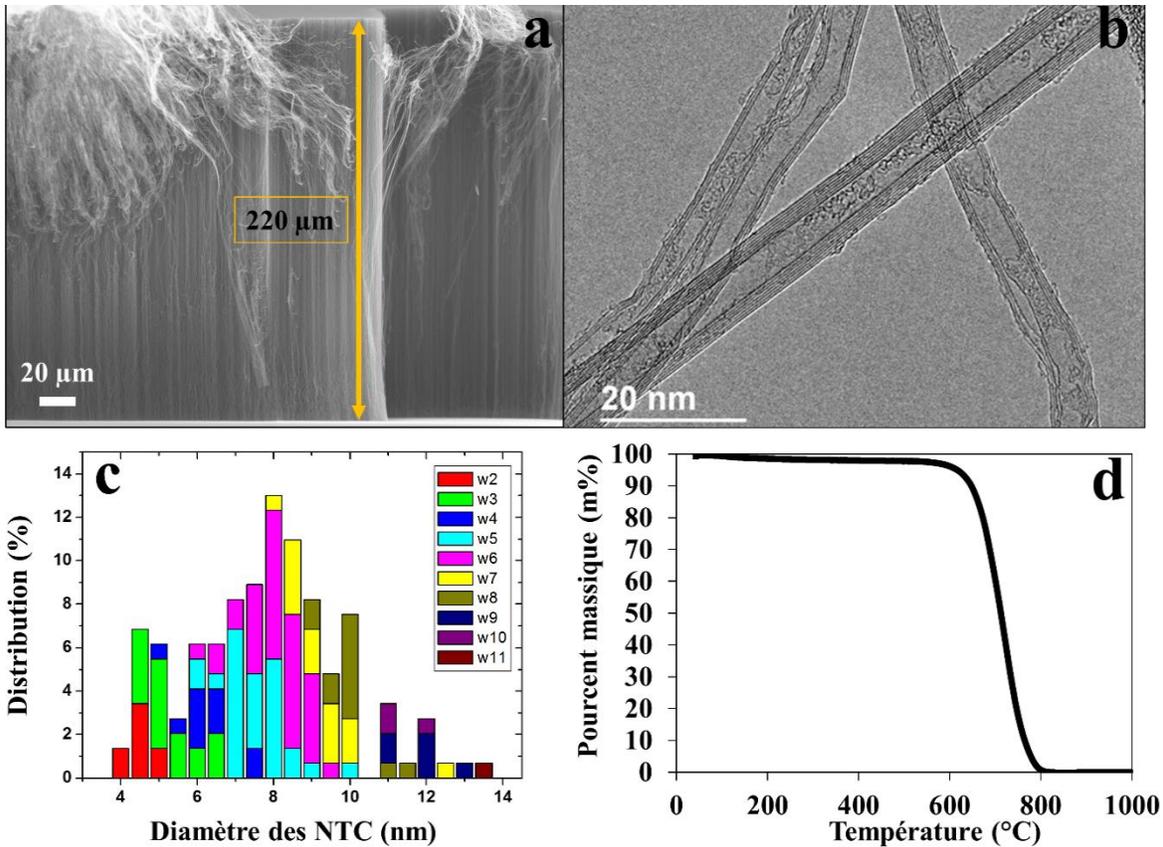


Figure 2.4 : Image MEB d'un tapis de NTC de 220 μm de hauteur (a), image HRTEM des NTC (b) et distribution du diamètre des NTC et du nombre de parois (w) (c). Analyse thermogravimétrique d'un tapis de NTC (d). Je remercie le Dr. Raphael Ramos pour les observations HRTEM et la distribution des NTC.

Un tapis de NTC de 217 μm de haut pèse 0.66 mg.cm⁻². Connaissant la densité théorique d'un NTC en fonction de son diamètre et de son nombre de parois [3], on peut remonter à un nombre de NTC par unité de surface. Ainsi nos tapis de NTC sont constitués d'environ 4*10¹⁰ NTC par cm². En général, les tapis de NTC fabriqués par CVD ont une densité entre 10¹⁰ et 10¹³ NTC par cm² [4]. Nos tapis ont une densité assez faible ce qui peut expliquer la filabilité des tapis. En effet, Kuznetsov et al. [5] explique qu'une trop forte densité empêche la filabilité du tapis. Plus de détails sur la filabilité seront donnés en section 2.2.

2.1.5 Structure d'un tapis de NTC

Un tapis de NTC croît du bas vers le haut donc, le haut du tapis correspond donc au début de la croissance et le bas à la fin. Ce mécanisme de croissance est appelé « base-growth » [6]. La figure 2.5a présente une photo MEB d'un tapis de NTC avec ces trois zones caractéristiques : le haut, le milieu et le bas. Dans le haut de tapis (figure 2.5 b) les NTC sont très entremêlés à cause de la nucléation et de la forte densité de NTC en début de croissance. En effet, la probabilité de fabriquer un NTC à partir d'une goutte de catalyseur de fer est très forte (proche de 1) en début de croissance.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et maîtrise de la fabrication de fils en nanotubes de carbone

Puis, au cours du temps de croissance, le catalyseur se désactive créant ainsi une baisse de la densité des NTC dans le reste du tapis. Les boules coincées entre les NTC sont des gouttes de catalyseur de fer avec une gangue de carbone amorphe qui ont été arrachées du substrat lors de la croissance du tapis. Entre le haut et le milieu du tapis, les NTC sont agencés de façon assez similaire (voir figure 2.5c). On observe un très bon alignement vertical des NTC (d'où le nom anglais de tapis de NTC : *vertically aligned carbon nanotubes*). On peut aussi remarquer que les NTC ne sont pas individualisés. Etant donné le diamètre important des faisceaux que l'on observe par rapport à celui d'un NTC unique (7 nm), on peut supposer qu'ils sont constitués de plusieurs NTC. Cependant, le bas du tapis de NTC (figure 2.5d) est morphologiquement très différent du reste du tapis. On peut observer le lien entre le substrat, le catalyseur et les NTC. Proche du substrat, on observe facilement des NTC uniques qui s'arrangent en faisceaux comme les racines (NTC uniques) d'un arbre qui se prolongent en un tronc (faisceau de NTC). Le nombre de NTC par unité de section est beaucoup plus faible dans cette région que dans le reste du tapis. Les boules que l'on peut observer sur le substrat sont des gouttes de catalyseur de fer recouvertes de carbone amorphe que l'on retrouve aussi dans le haut du tapis.

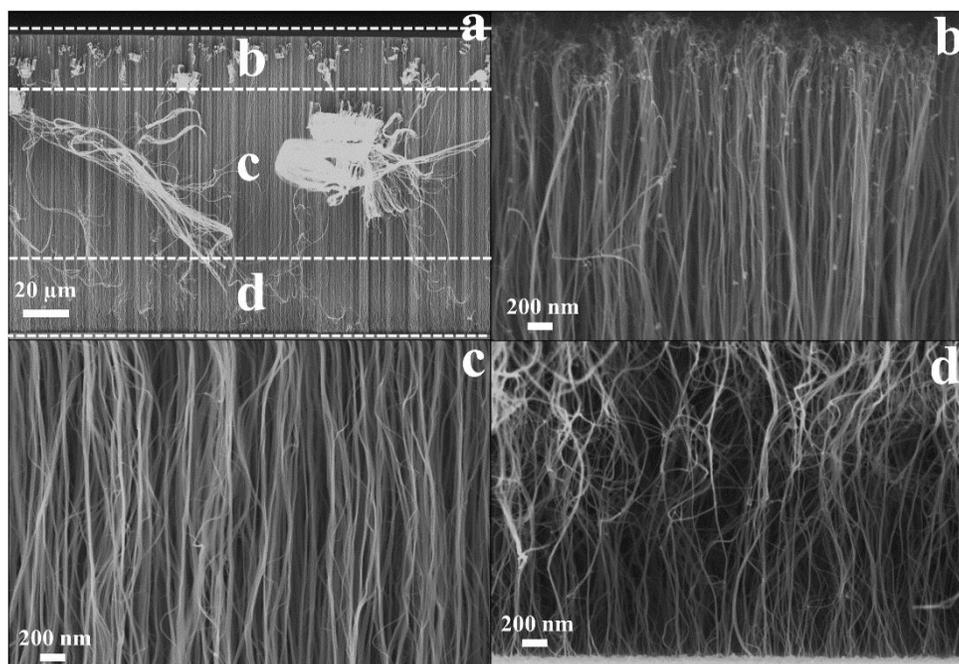


Figure 2.5: Images MEB d'un tapis de NTC (a) avec ces trois zones : haut du tapis (b), milieu du tapis (c) et bas du tapis (d).

2.2 Filabilité des tapis de NTC

2.2.1 Débobinage du tapis de NTC

Le procédé de fabrication ci-dessus a été optimisé pour la croissance de tapis de NTC filables. Un tapis de NTC est dit filable quand l'arrangement des NTC est tel que lors que l'on tire sur le tapis, les NTC passent d'un arrangement vertical (tapis) à un arrangement horizontal (nappe). Cependant, la fabrication de tapis de NTC filable est très difficile à maîtriser. Les conditions nécessaires à la filabilité sont encore mal comprises et il est très rare et délicat d'obtenir des tapis de NTC filables. Cependant, la densité de NTC dans le tapis et le taux d'enchevêtrement des NTC sont des paramètres critiques pour obtenir la filabilité du tapis. Dans ce qui suit nous allons présenter les observations que nous avons faites concernant la filabilité de tapis de NTC. On remarque assez clairement dans la nappe de NTC (voir figure 2.6a) que les NTC sont liés entre eux tous les 200 μm (correspondant à la hauteur du tapis et donc à la longueur des NTC). Les attaches entre les NTC se font par le haut et par le bas du tapis. En haut du tapis, les NTC sont fortement liés à cause de la forte densité de NTC et de l'enchevêtrement en début de croissance (voir figure 2.6b). En bas du tapis, les NTC sont très tortueux (voir figure 2.5d) et la figure 2.6c révèle que les NTC sont entrelacés comme une sorte de « coton ». Un mécanisme possible est que, lors du tirage, des nœuds se forment entre NTC dans la partie basse du tapis (figure 2.6c). Ainsi, de façon similaire aux observations de Zhang et al. [7], nous confirmons que le tapis de NTC se débobine alternativement du haut vers le bas puis du bas vers le haut et ainsi de suite comme observé dans la figure 2.6a.

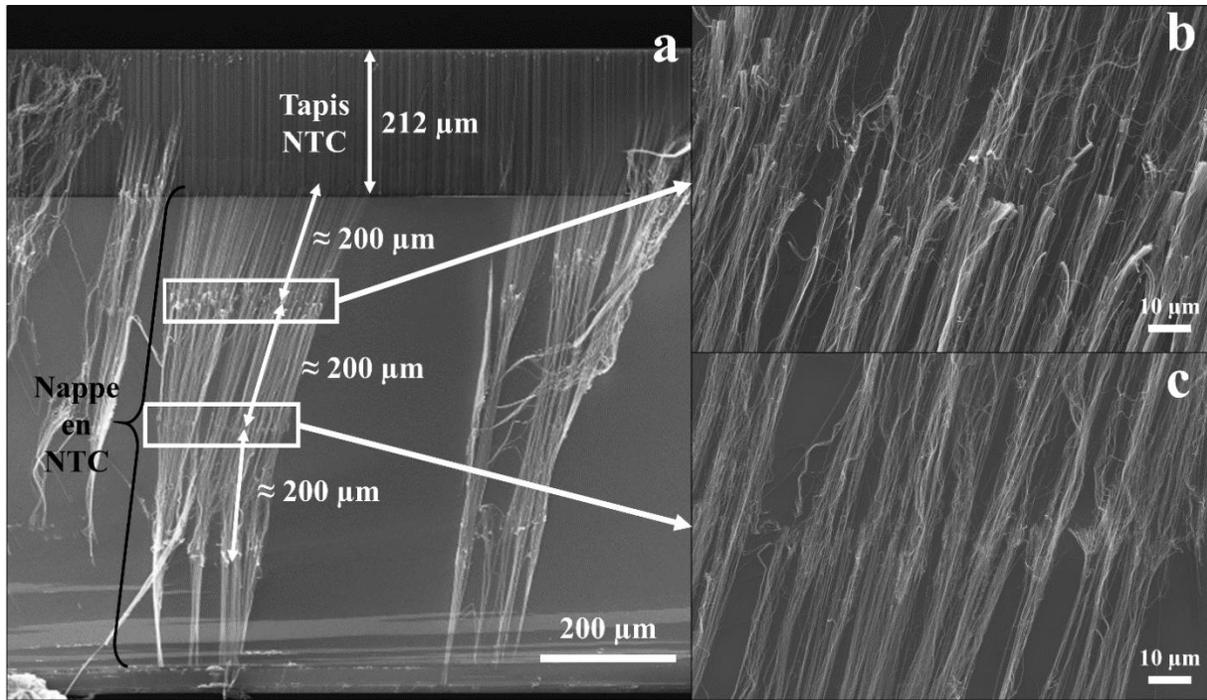


Figure 2.6 : Images MEB d'un tapis de NTC de 212 μm de haut avec la formation d'une nappe en NTC qui part vers le bas (a), grossissement de a au niveau des attaches entre NTC dans le haut du tapis (b) et grossissement de a au niveau des attaches entre NTC dans le bas du tapis (c). Je remercie Dr. Hélène Le Poche pour ces images MEB.

Les hauts de tapis de NTC sont morphologiquement très similaires entre des tapis filables et non filables mais nous avons pu remarquer que la filabilité d'un tapis était très sensible à la structure du bas du tapis de NTC. Comme déjà observé dans la littérature, la filabilité d'un tapis de NTC dépend de sa hauteur. Dans notre cas, nous n'avons pas pu filer des tapis de NTC d'une hauteur inférieure à 150 μm ou supérieure à 300 μm . Cette plage de hauteur de filabilité est communément appelée fenêtre de filabilité. Nous pensons que la structure du bas du tapis et sa maîtrise technologique est une des clés pour l'obtention d'un tapis de NTC filable.

2.2.2 Observations de la non filabilité d'un tapis de NTC

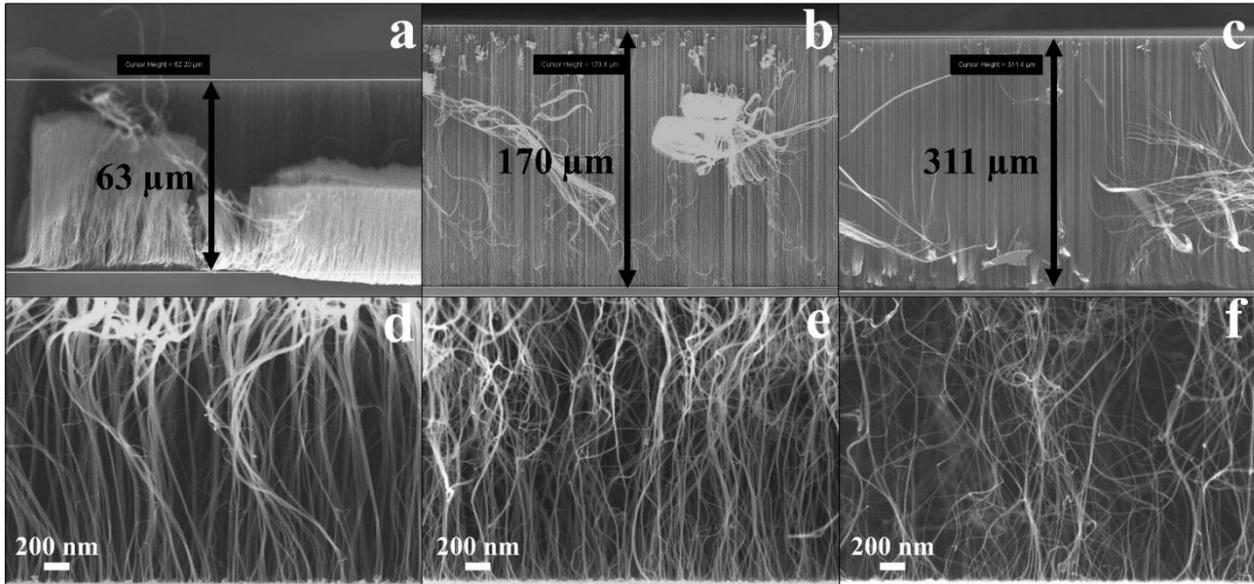


Figure 2.7: Photos MEB de tapis d'une hauteur de 63 μm (a), 170 μm (b), 311 μm (c) et photos du bas du tapis de a (d), de b (e), de c (f). Les photo d, e, f sont toutes prises avec le même grossissement (*33000).

En figure 2.7, nous présentons des images du bas des tapis de NTC de trois hauteurs différentes. On observe qu'il y a une baisse apparente de la densité de NTC en fonction de la hauteur du tapis. Pour un tapis court non filable, de 63 μm de hauteur (figure 2.7a), la densité de NTC est très importante et les NTC sont relativement verticaux (figure 2.7d). Un tapis filable de 170 μm possède une densité de NTC assez importante mais une tortuosité plus importante que pour le tapis de 63 μm de haut. Au-delà de 300 μm de haut (figure 2.7c), les tapis de NTC ne sont plus filables et la densité de NTC en bas du tapis devient très faible.

Ces observations morphologiques du tapis de NTC nous permettent de constater que la filabilité d'un tapis semble liée à la densité de NTC en bas du tapis. Plusieurs suggestions peuvent expliquer pourquoi la structure du bas d'un tapis permet ou pas sa filabilité. Une première explication peut être que la filabilité du tapis dépend du taux d'interconnexion des NTC entre eux. Kuznetsov et al. [5], explique que le nombre d'interconnexions entre les NTC est critique pour avoir la filabilité : si les interconnexions sont trop faibles ou trop élevées, le tapis n'est plus filable. Ce nombre d'interconnexions peut facilement être relié à la densité globale du tapis. Dans le cas de nos croissances (voir figure 1.7) et d'une façon générale, la densité globale du tapis décroît avec sa hauteur. Les tapis courts (63 μm) ont une forte densité de NTC ce qui implique un nombre de connexions entre NTC trop élevé pour permettre aux NTC de se débobiner les uns des autres. Les tapis épais (311 μm) ont une densité de NTC plus faible. Dans ce cas, le nombre de NTC au bas du tapis est trop faible pour permettre la formation du "coton" observé en figure 2.6c. Il n'y a pas suffisamment de liens entre NTC pour permettre la cohésion mécanique en bas du tapis et les NTC se détachent les uns des autres.

Une explication complémentaire peut être associée à l'interaction mécanique entre le tapis et le substrat. En effet, les tapis courts ont une densité de NTC élevée. Dans ce cas, le nombre de NTC attachés au substrat est important et l'adhésion du tapis au substrat est forte. Dans ces conditions, il est difficile de détacher les NTC du substrat sans rompre la cohésion entre les NTC et donc de permettre leur filabilité. Nous avons aussi remarqué que les tapis d'une hauteur supérieure à 300 μm avaient tendance à se décoller du substrat à cause du très faible nombre de lien entre les NTC et le substrat. Ce manque d'adhésion avec le substrat nuit à la filabilité du tapis.

Nous venons de voir qu'à procédé donné, la filabilité était très dépendante de la densité de NTC en bas du tapis cependant, la maîtrise de cette densité critique est très délicate à obtenir. Le procédé de croissance décrit dans la section 2.1.3 ne permet pas de fabriquer des tapis de plus de 350 μm de hauteur. En effet, la croissance du tapis s'arrête au-delà de cette hauteur. Nous venons de voir que la densité du tapis décroît en fonction de sa hauteur. Le catalyseur de fer est complètement désactivé au-delà de 70 minutes de croissance ce qui permet la croissance d'un tapis d'une hauteur maximale de 350 μm . Dans le même réacteur CVD, avec d'autres procédés non filables et des tubes de diamètre plus petit (quelques nm), nous pouvons atteindre des hauteurs de tapis beaucoup plus importantes pouvant aller jusqu'à 1 mm [8]. Notre procédé est un procédé avec une durée de vie du catalyseur relativement faible entraînant une densité de NTC de l'ordre de $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ en moyenne. Il nous permet d'obtenir la densité critique au pied du tapis pour rendre le tapis de NTC filable. La filabilité est une balance subtile entre la cohésion du tapis et son adhérence au substrat.

2.3 Fabrication de nappes et fils en nanotubes de carbone

2.3.1 Machine de filage

La machine de filage consiste en deux axes de rotation : un permettant la torsion du fil et l'autre le bobinage (voir figure 2.8). Chaque axe est mis en rotation par un moteur électrique alimenté par une alimentation stabilisée délivrant un courant continu et réglée en tension pouvant aller de 0 V à 15 V. Le porte-échantillon et la machine de filage sont fixés sur un même axe et la distance entre les deux est ajustable. En général, cette distance est fixée à 30 cm. La vitesse d'enroulement du fil peut aller jusqu'à 5.50 cm/min et la vitesse de rotation de la torsion peut atteindre 350 tours par minute. Nous utilisons un pousse-seringue pour maintenir une goutte au bout d'un tuyau. Le tuyau est fixé sur un pied mobile qui nous permet de positionner son extrémité au niveau de la machine de filage afin que la goutte qui en sorte soit placée sur le fil en formation entre le tapis de NTC et la bobine.

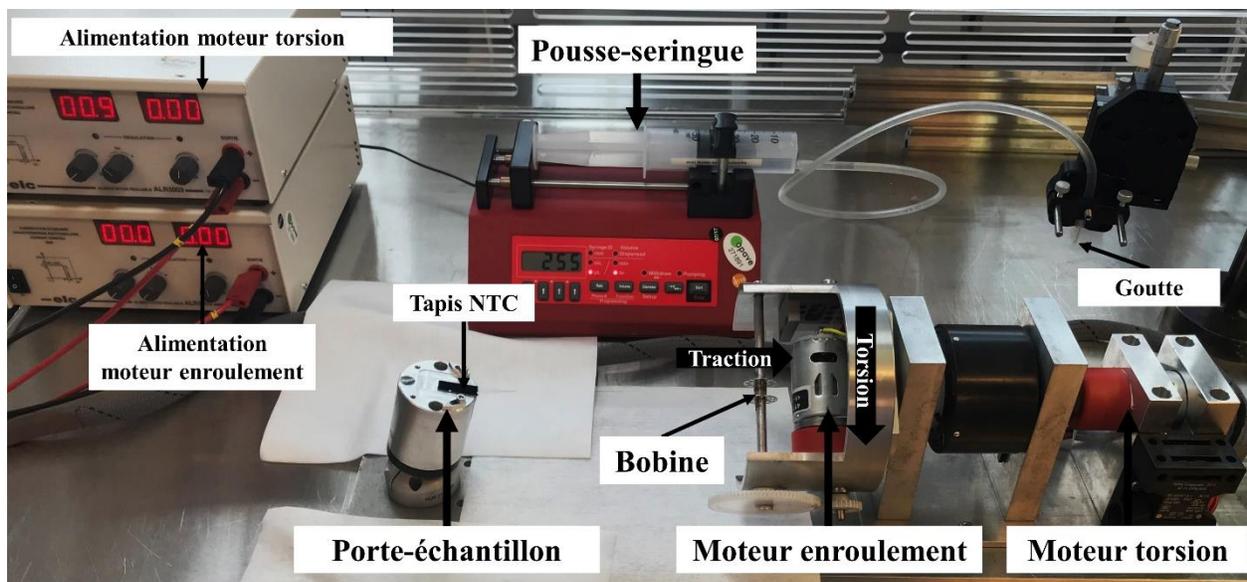


Figure 2.8 : Banc de filage des fils en NTC avec la machine de torsion et d'enroulement du fil et le pousse-seringue connecté à son tuyau.

2.3.2 Amorçage du filage

Le filage de tapis de NTC est assez similaire aux techniques utilisées dans le textile. Le coton ou la laine sont cardés ou peignés afin d'orienter les fibres de façon parallèle les unes des autres pour former une toile en 2 dimensions qui va ensuite être enroulée sous forme de fil. Dans le cas du filage de tapis de NTC, l'étape de cardage ou de peignage est inutile car les NTC dans la nappe sont déjà bien alignés dans le sens du tirage (voir section 2.2.1.).

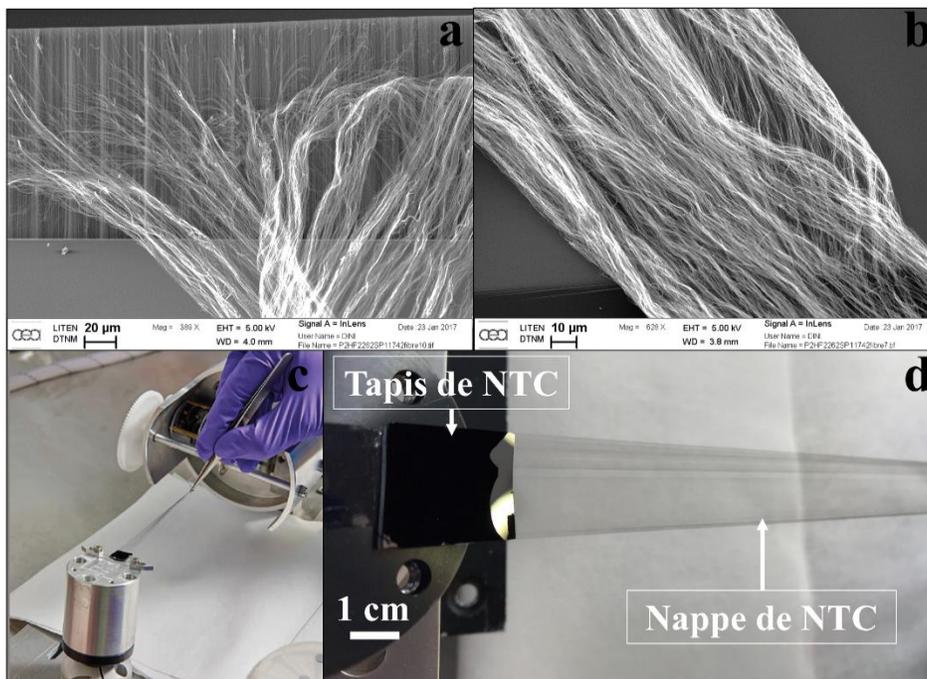


Figure 2.9 : Image MEB d'un tapis de NTC (arrière-plan) se débobinant en nappe (premier plan) (a), image MEB d'une nappe de NTC (b), photo de l'amorçage du filage d'un tapis de NTC (c) et photo d'une nappe de NTC tirée d'un tapis de NTC

En figure 2.9a on peut observer une image MEB d'un tapis de NTC filable en train de se débobiner en nappe. La nappe de NTC est sous forme 2D et constituée de fibres de NTC relativement alignées entre elles dans le sens du tirage (figure 2.9b). La croissance des tapis de NTC ainsi que leur filage se fait en salle blanche. La méthode d'amorçage du filage consiste à attraper un petit morceau du tapis avec une précelle et de tirer horizontalement pour que le tapis se débobine en nappe (figure 2.9c et d). La nappe est ensuite posée sur la bobine de la machine de filage (figure 2.10 a). Nous n'avons pas besoin de fixer la nappe à la bobine car l'adhésion de la nappe en NTC à la bobine en métal est très bonne grâce aux forces de Van der Waals.

2.3.3 Filage en continu

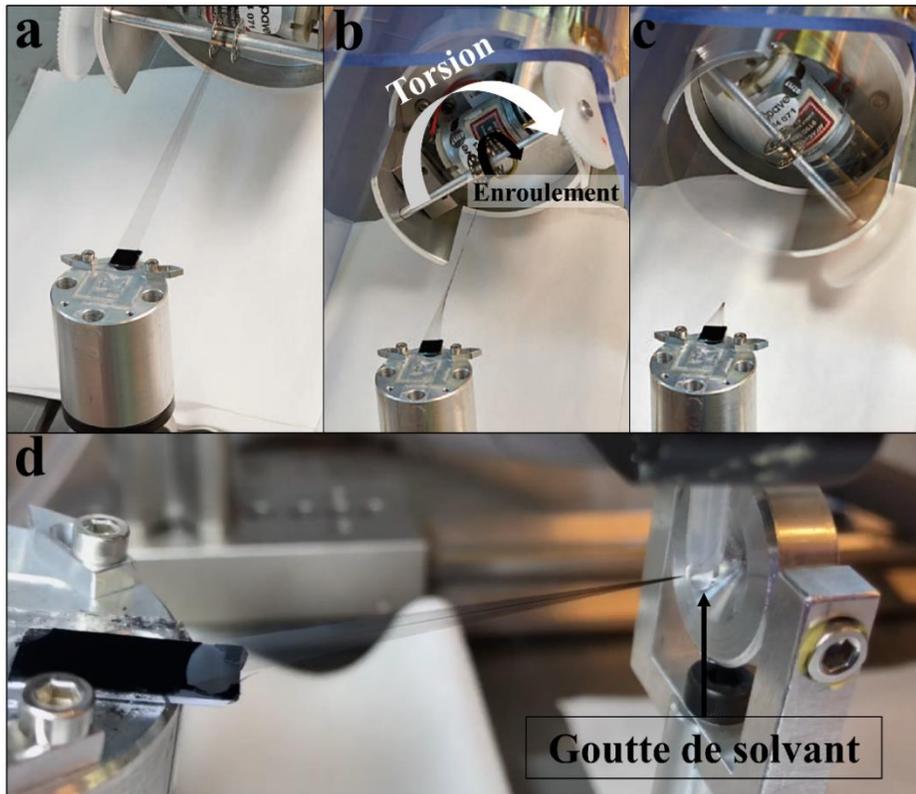


Figure 2.10: Photos de la nappe installée sur la machine de filage (a), début du filage (b), filage en continu sans liquide (c) et filage avec densification liquide (solvant) (d).

Une fois le tapis de NTC relié à la machine de filage par la nappe de NTC (figure 2.10a), on démarre uniquement la torsion pour que la nappe commence à se densifier en fil (figure 2.10b). Une fois que la nappe forme un triangle (voir figure 2.10c) on démarre l'enroulement. Il a été prouvé que les liquides permettaient une bonne densification des NTC grâce aux forces de capillarité [9]. Nous avons ajusté notre banc de filage pour y ajouter une densification par voie liquide (figure 2.10d). Avant d'être complètement torsionné, la nappe de NTC se retrouve pré-densifié en passant dans la goutte de solvant (eau, éthylène glycol ou isopropanol). Afin d'avoir un bon filage continu, il est important d'ajuster le nombre de tour par minute de la torsion et la vitesse d'enroulement. En effet, si la torsion est trop importante par rapport à l'enroulement, la nappe risque d'être endommagée et dans le cas inverse, elle risque de ne pas être totalement densifiée. Le taux de torsion appliqué au fil peut donc être ajusté en jouant sur le rapport entre le nombre de tour de la torsion et la vitesse d'enroulement. Le taux de torsion appliqué au fil est évalué en mesurant directement l'angle de torsion sur le fil, comme définie dans la figure 2.11. Miao [10] a montré qu'il y avait une corrélation direct entre l'angle de torsion et la densité du fil. La densité du fil augmente avec l'angle de torsion. Grâce à la densification par liquide nous sommes aussi capables de fabriquer des fils de NTC sans

torsion (soit un angle de torsion de 0°). Dans ce travail, le diamètre des fils en NTC fabriqués est compris entre $6\ \mu\text{m}$ et $20\ \mu\text{m}$ et est mesuré à la fois par microscopes optique et électronique.

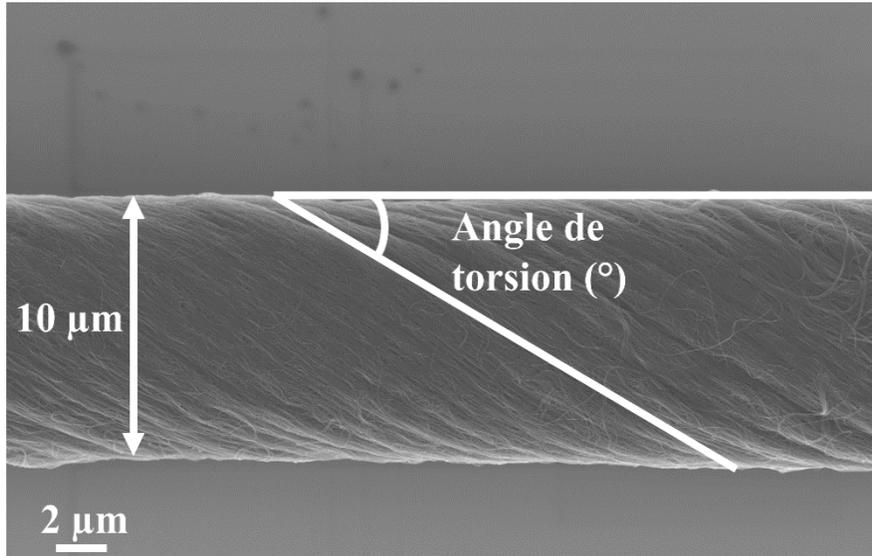


Figure 2.11 : Image MEB d'un fil en NTC de $10\ \mu\text{m}$ de diamètre avec la définition de l'angle de torsion

La quantité de fil fabriqué dépend de la longueur du tapis de NTC alors que son diamètre dépend de la largeur du tapis. Le temps de filage dépend à la fois de la vitesse d'enroulement et de la longueur de l'échantillon. Les vitesses de filages se situent entre 1.5 et 2 m/h et la vitesse de torsion entre 250 et 350 tours par minute. Dans ces conditions, un mètre de fil en NTC consomme 2 mm de tapis (dans le sens de la longueur).

2.4 Dépôts des électrodes sur les nappes et les fils

Afin de réaliser des mesures électriques fiables, les nappes et les fils en NTC sont posés sur un wafer en silicium qui possède en surface une couche de 500 nm de silice pour isoler électriquement les matériaux en NTC du substrat en silicium. Afin d'avoir un bon contact électrique reproductible entre les électrodes et nos échantillons, nous utilisons deux méthodes pour déposer les électrodes. Les électrodes de la nappe de NTC sont déposées par évaporation thermique d'or. Cette technique présente l'avantage de ne pas détériorer la très fragile nappe lors du dépôt. La forme des électrodes est déterminée par un masque d'ombrage placé au-dessus de la nappe lors du dépôt. Nous déposons quatre électrodes d'une épaisseur de 200 nm et de 4 mm de largeur. Les électrodes centrales sont espacées de 3 mm (figure 2.12a). La fabrication des électrodes du fil en NTC est différente. Les fils sont plus épais et nécessitent une électrode plus épaisse. Les électrodes sont déposées par sérigraphie. Grâce à un masque de sérigraphie et une encre argent (Dupont 9169), on dépose les

électrodes sur le fil. Pour solidifier l'encre argent sur les fils bruts, l'échantillon est recuit 1 heure à 150 °C. Si l'encre argent n'est pas recuite, on la sèche à l'air au minimum un jour. Ce protocole est utilisé dans le cas des échantillons dopés afin de ne pas modifier leurs propriétés. Les électrodes en argent sont espacées de 3 mm et font 5 μm d'épaisseur (voir figure 2.12b).

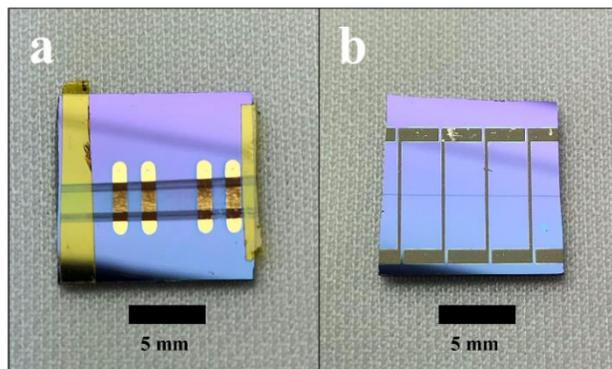


Figure 2.12 : Photo d'une nappe en NTC avec ses quatre électrodes en or (a) et photo d'un fil de NTC avec ses quatre électrodes en argent (b).

2.5 Mesure de résistance en température (3 K- 350 K)

Toutes les valeurs de résistance électrique en dessous de 350 K données dans ce travail sont obtenues en utilisant la méthode de mesure quatre pointes. Celle-ci consiste à injecter un courant entre les deux électrodes extérieures et à mesurer la chute de potentiel entre les deux électrodes internes (voir figure 1.13). Cette méthode permet de s'affranchir des résistances de contacts. Les mesures sont effectuées en utilisant une alimentation de courant Keithley 220 et deux électromètres Keithley 6512. Les mesures de résistivité électrique à basse température entre 3 K et 350 K sont effectuées en utilisant cryostat dynamique Oxford CF 1200 D à flux d'hélium. Cependant, avant toute descente à basse température l'enceinte du cryostat contenant l'échantillon est mise sous vide primaire (pression inférieure à 10 Pa) toute la nuit afin d'éliminer toute trace résiduelle d'air et d'humidité.

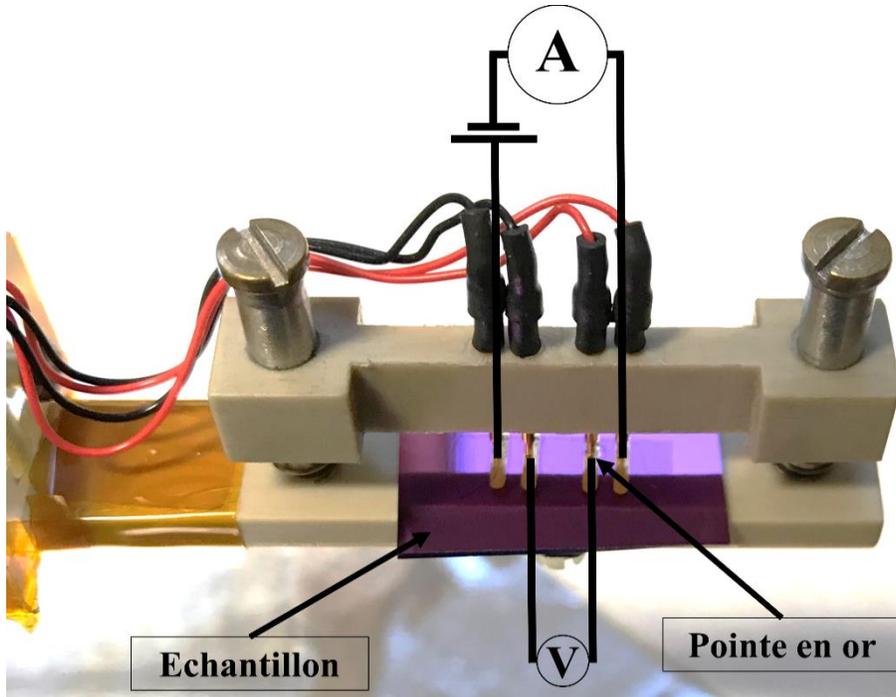


Figure 2.13 : Schéma de la méthode 4 pointes sur une image des pointes de mesure électrique 4 pointes qui sont insérées dans le cryostat.

Afin d'éviter tout échauffement local de l'échantillon, nous n'utilisons que de très faibles courants de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} A soit une puissance délivrée à l'échantillon (résistance de l'ordre de 100 à 1000 Ω) négligeable d'environ $0.1 \mu\text{W}$. La mesure de conductivité est précise à 1%. Lors des mesures de conductivité, l'échantillon baigne dans une atmosphère d'hélium afin qu'il soit en permanence à la température de l'atmosphère d'hélium. Pour un maximum de précision, la mesure de température est prise au plus près de l'échantillon. L'incertitude sur la mesure de température est inférieure à 0.01 K. De plus, avant de mesurer une valeur de conductivité, nous attendons que la température mesurée soit stabilisée. Une mesure de température est effectuée toutes les deux secondes. Le critère de stabilisation avant une mesure de conductivité électrique est que l'écart type entre 8 mesures de températures successives (soit une durée de 16 s) soit inférieur à 10^{-4} . Ce critère de stabilisation est indispensable pour avoir une mesure fiable de la température. Afin d'observer finement les variations de résistance en fonction de la température et les énergies d'activations réduites, nous prenons les mesures de résistance pour des températures espacées régulièrement en échelle logarithmique. L'espacement entre deux températures (à T donné) est d'environ $T/10$. Ainsi, nous avons suffisamment de mesures de conductivité à très basse température pour analyser l'énergie d'activation réduite (transport électronique). Dans ces conditions, la mesure de la résistance d'un échantillon de 3 K à 350 K prend une journée entière.

Les mesures de courant électrique en fonction de la tension (I vs V) et de résistance électrique entre 350 K et 500 K sont effectuées avec un SMU (*Source Measurement Unite*) Keithley 2636A. Pour

les mesures entre 350 K et 500 K, l'échantillon est dans une atmosphère d'argon et sa température est contrôlée par une plateforme Linkam LTS420.

2.6 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est très utilisée pour caractériser les matériaux carbonés (graphite, graphène, nanotubes de carbone et diamant). Elle permet une caractérisation non destructive, rapide et sans contact des nanotubes de carbone. La spectroscopie Raman du nom de son inventeur [11] est basée sur l'interaction lumière-matière. Lorsqu'un matériau est éclairé par un faisceau laser de fréquence ν_0 , les photons sont diffusés à la même fréquence ν_0 , ce phénomène est appelé diffusion élastique ou diffusion de Rayleigh. Cependant, dans de très rare cas, 1 chance sur 10^8 , les photons sont réémis à une fréquence différente ν_1 . Ce phénomène est appelé diffusion inélastique ou diffusion Raman. Dans le cas de cette diffusion il y a soit une perte d'énergie du photon incident (diffusion Raman-Stokes) soit un gain (Raman anti-Stokes). Les spectres Raman affichent le nombre de photons diffusés de façon inélastique en fonction du décalage en fréquence ($\nu_0 - \nu_1$). Dans le cadre de ce travail, nous nous concentrons sur le spectre Raman entre 1100 cm^{-1} et 1900 cm^{-1} . Cette région est caractérisée par deux pics révélateurs de la structure des nanotubes de carbone : le pic G et le pic D (voir figure 1.14).

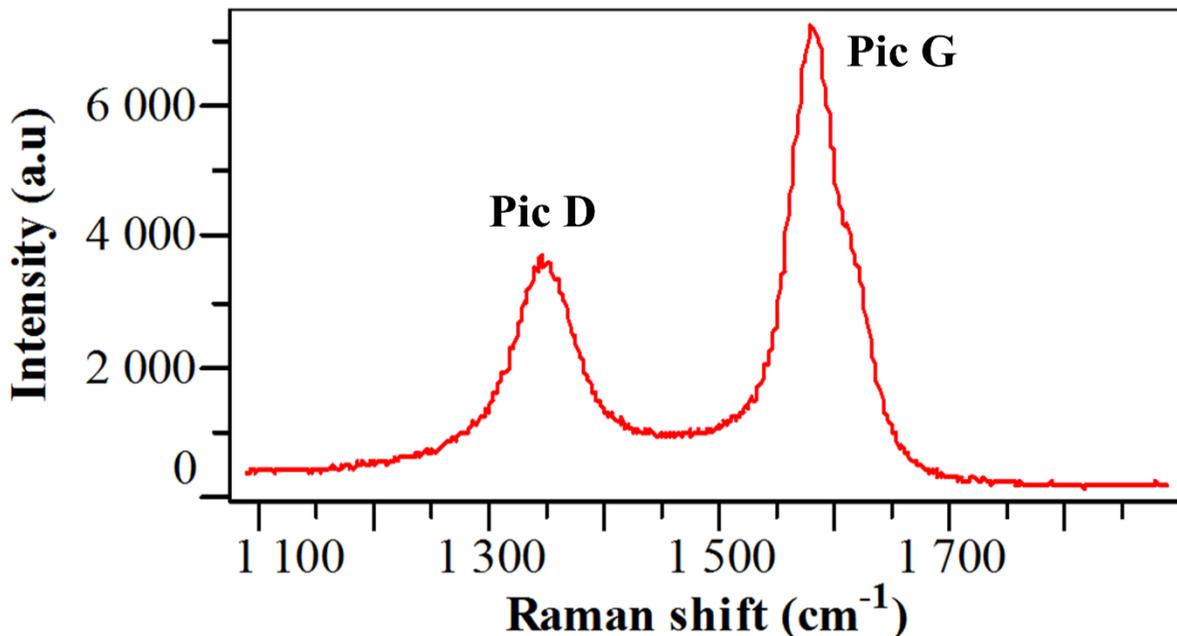


Figure 2.14 : Spectre Raman d'un fil de NTC brut.

Pour les nanotubes de carbone, le pic D est communément appelé pic de défaut et le pic G, pic de graphitisation ou pic de qualité. L'intensité du pic D est généralement associée aux défauts structuraux des cycles aromatiques. Ces défauts peuvent être un atome de carbone manquant (lacune), une présence substitutionnelle d'atome ou des défauts du cycle (pentagones ou heptagones au lieu d'hexagones ou défauts Dienes [M. Monthieux et J.-C. Charlier, *Carbon*, vol. 75, p. 1-4, août 2014.]). L'intensité du pic G est associée à la qualité du réseau et aux elongations du réseau sp². En général, la qualité structurale d'un NTC est évaluée en faisant le rapport de l'intensité du pic G sur celle du pic D (I_G/I_D). Ce rapport peut être associé à une densité de défaut dans le graphène et les nanotubes de carbone [12]. D'autre part, le décalage du pic G est indicatif du dopage. En effet, si le pic G se décale vers des nombres d'onde plus élevés cela indique qu'il y a un dopage par transfert de charge [13].

2.7 Conclusion du chapitre 2

Dans ce chapitre, nous décrivons les procédures expérimentales mises en place pour fabriquer et caractériser des nappes et fils en NTC. Nous avons mis au point un procédé de croissance CVD à filaments chaud ainsi qu'une sous-couche brevetée pour élaborer des tapis de NTC filable. A partir de ces tapis très spécifiques, nous pouvons tirer des nappes de NTC que nous densifions ensuite en fils. La fabrication par CVD de tapis de NTC dit « filable » est très délicate. Nous avons remarqué que la filabilité du tapis était extrêmement liée à sa structure morphologique.

Pour étudier le transport électronique dans les matériaux en NTC, nous faisons des mesures de résistances électriques par méthode 4 pointes en fonction de la température entre 3 K et 350 K. Les structures morphologiques des tapis, fils et nappes en NTC sont étudiés par microscopies électroniques et la qualité structurale des NTC ainsi que leur taux de dopage sont évalués par spectroscopie Raman.

2.8 Références du chapitre 2

- [1] K. Liu, F. Zhu, L. Liu, Y. Sun, S. Fan, et K. Jiang, « Fabrication and processing of high-strength densely packed carbon nanotube yarns without solution processes », *Nanoscale*, vol. 4, n° 11, p. 3389, 2012.
- [2] J. Di *et al.*, « Carbon-Nanotube Fibers for Wearable Devices and Smart Textiles », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 47, p. 10529-10538, déc. 2016.
- [3] C. Laurent, E. Flahaut, et A. Peigney, « The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter », *Carbon*, vol. 48, n° 10, p. 2994-2996, août 2010.
- [4] G. Zhong, J. H. Warner, M. Fouquet, A. W. Robertson, B. Chen, et J. Robertson, « Growth of Ultrahigh Density Single-Walled Carbon Nanotube Forests by Improved Catalyst Design », *ACS Nano*, vol. 6, n° 4, p. 2893-2903, avr. 2012.

- [5] A. A. Kuznetsov, A. F. Fonseca, R. H. Baughman, et A. A. Zakhidov, « Structural Model for Dry-Drawing of Sheets and Yarns from Carbon Nanotube Forests », *ACS Nano*, vol. 5, n° 2, p. 985-993, févr. 2011.
- [6] J. Dijon *et al.*, « How to switch from a tip to base growth mechanism in carbon nanotube growth by catalytic chemical vapour deposition », *Carbon*, vol. 48, n° 13, p. 3953-3963, nov. 2010.
- [7] X. Zhang *et al.*, « Spinning and Processing Continuous Yarns from 4-Inch Wafer Scale Super-Aligned Carbon Nanotube Arrays », *Adv. Mater.*, vol. 18, n° 12, p. 1505-1510, juin 2006.
- [8] L. David, « Cinétiques de croissance et performances électriques de tapis de nanotubes de carbone obtenus par une méthode de filaments chauds », thesis, Lyon, 2018.
- [9] S. Li *et al.*, « Enhancement of carbon nanotube fibres using different solvents and polymers », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, n° 12, p. 1402-1407, juill. 2012.
- [10] M. Miao, « Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns », *Carbon*, vol. 49, n° 12, p. 3755-3761, oct. 2011.
- [11] C. V. Raman et K. S. Krishnan, « A new class of spectra due to secondary radiation. Part I. », 1928.
- [12] Dresselhaus M. S., Jorio A., Souza Filho A. G., et Saito R., « Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy », *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 368, n° 1932, p. 5355-5377, déc. 2010.
- [13] A. Das *et al.*, « Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, n° 4, p. 210-215, avr. 2008.

Chapitre 3 : Phénomènes limitant le transport électronique dans les fils en nanotubes de carbone

3.1 Transport électronique dans les fils en NTC entre 3 K et 350 K

3.1.1 Comportement d'un fil de NTC

Le transport électronique dans les fils en NTC est déterminé en mesurant la variation de résistance électrique en fonction de la température entre 3 K et 350 K. Le dispositif expérimental de mesure ainsi que la fabrication des échantillons sont décrits dans le chapitre 2. La résistivité d'un fil de NTC densifié à l'isopropanol sans torsion (i.e. angle de torsion de 0 °) est présentée en figure 3.1a. La résistivité du fil en NTC décroît avec la température. Entre 3 K et 70 K, la chute de la résistivité avec la température est brutale puis diminue moins fortement au-dessus de 70 K. Ce comportement est semi-conducteur et il a déjà été observé dans des fils de NTC fabriqués à partir de tapis de NTC [1]–[3]. Il est intéressant de remarquer que, bien que le transport électronique du fil soit de type semi-conducteur, la variation de la résistance entre 3 K et 300 K reste modérée avec une variation de seulement un facteur 2. Les matériaux semi-conducteurs comme le silicium ou le germanium ont des variations de résistance de plusieurs décades entre 3 K et 300 K. Cette faible variation pour les matériaux en NTC laisse espérer de bonnes performances électriques. Tous les fils fabriqués dans ce travail ont un comportement semi-conducteur. Pour avoir une analyse plus fine du transport électronique en température, nous utilisons l'énergie d'activation réduite [4] symbolisé par $W(T)$ et définie comme :

$$W(T) = - \frac{d \ln \rho(T)}{d \ln T}$$

avec ρ la résistivité électrique et T la température. Les courbes en $W(T)$ permettent d'observer les subtiles variations du transport électronique en fonction de la température. Ce paramètre est souvent utilisé pour décrire le transport électronique dans les polymères [5] et les nanocomposites [6] mais il est moins fréquemment utilisé pour les fils en NTC. A notre connaissance, seul Foroughi et al. [7] ont utilisé l'énergie d'activation réduite pour étudier le transport électronique dans les fils en NTC.

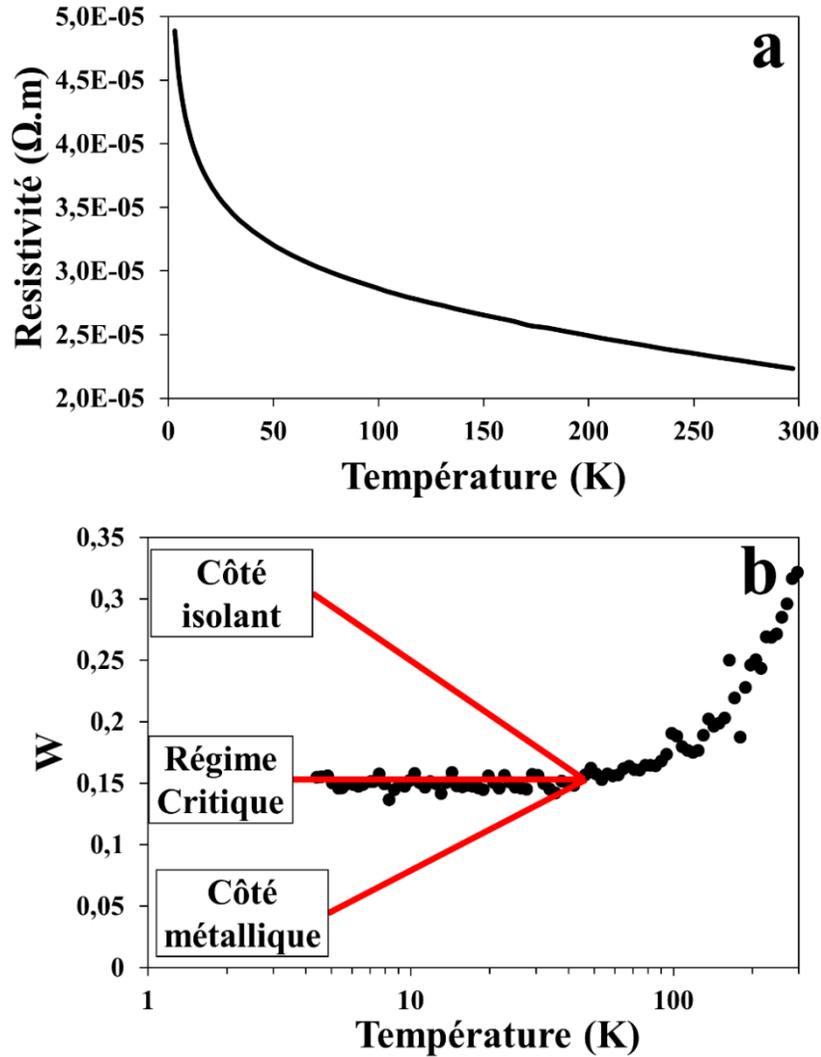


Figure 3.1 : Résistivité (a) et énergie d'activation réduite (W) (b) en fonction de la température d'un fil en NTC densifié à l'isopropanol sans torsion (angle de torsion 0°)

L'énergie d'activation réduite d'un fil en NTC est présentée en figure 3.1b. La forme du W entre 3 K et 70 K révèle que le transport électronique dans le fil en NTC est dans le régime critique de la transition métal-isolant [8]. Dans cette transition, la pente du W en dessous de 70 K détermine de quel côté de la transition métal-isolant se situe le transport électronique dans notre matériau. Comme schématisé en figure 3.1b, quand la pente du W est négative, on est du côté isolant de la transition métal-isolant et quand elle est positive on est du côté métallique. Quand la pente du W est nulle (W constant), comme c'est le cas dans notre exemple (figure 3.1b), on est dans le régime critique. Dans ce régime, la résistivité varie en $T^{-\beta}$ avec $\beta = W$.

Dans la suite, nous étudions l'influence de la fabrication du fil en NTC (densification, longueur des NTC et dopage) sur son transport électronique à travers la variation de sa résistivité entre 3 K et

300 K ainsi que son énergie d'activation réduite et son comportement dans la transition métal-isolant.

3.1.2 Influence de la densification du fil

La première étude consiste à augmenter la densité du fil de NTC en faisant varier l'angle de torsion. Préalablement à la torsion, la nappe passe dans une solution d'éthylène glycol afin d'utiliser les forces de capillarité du solvant et maximiser la compaction. Plus de détails sur le processus de fabrication sont donnés dans le chapitre 2. Quatre fils ont été fabriqués avec des angles de torsion de 0° , 8° , 20° et 45° . Miao et al. [9] ont montré qu'il y avait une augmentation de la densité du fil en NTC avec l'augmentation de l'angle de torsion. Cependant, mesurer précisément la porosité d'un fil de NTC est très délicate. Afin d'évaluer l'effet de la densification sur nos fils, nous avons effectué des coupes avec un Focused Ion Beam (FIB) MEB de nos quatre fils. Les images MEB de ces coupes sont présentées en figure 3.2.

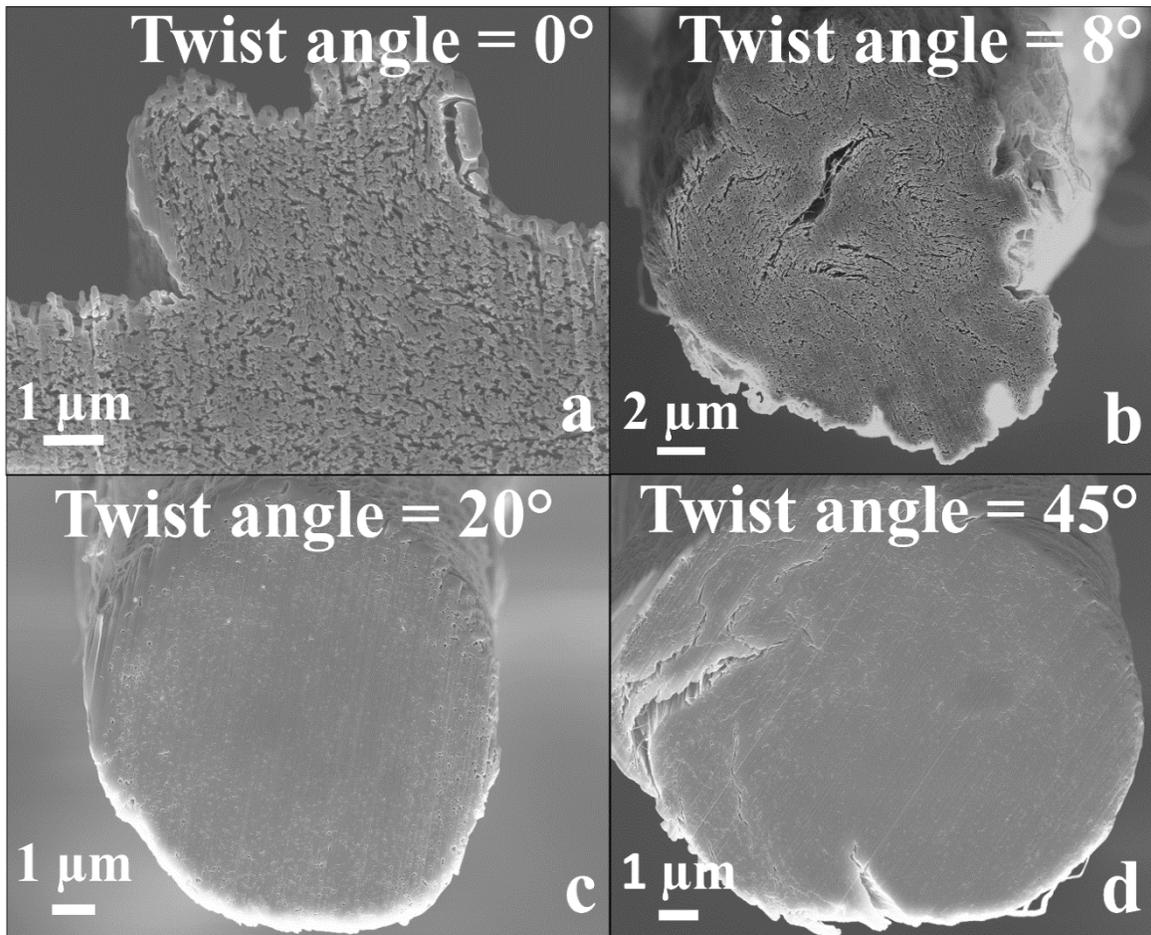


Figure 3.2 : Images MEB de coupes au FIB MEB de fils en NTC avec un angle de torsion de 0° (a), 8° (b), 20° (c) et 45° (d).

On observe clairement en figure 3.2 une diminution de la porosité avec l'augmentation de l'angle de torsion. La variation de la résistivité en fonction de la température de chacun de ces fils a été mesurée afin d'observer comment l'augmentation de la densité du fil impacte son transport électronique (voir figure 3.3).

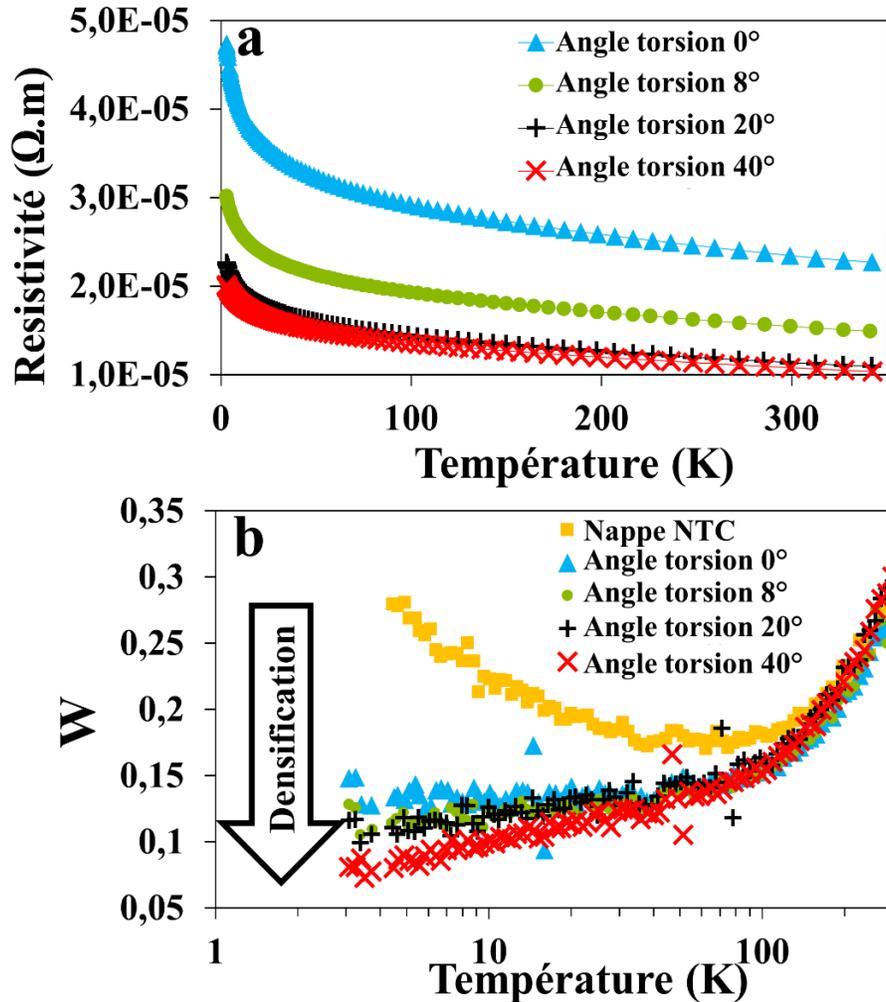


Figure 3.3 : Résistivités (a) et énergies d'activation réduites (b) des fils de NTC avec un angle de torsion de 0° (triangles bleus), 8° (ronds verts), 20° (plus noirs), 45° (croix rouges) et d'une nappe en NTC (carrés jaunes).

Tout d'abord, on remarque que la résistivité du fil à l'ambiante (300 K) décroît avec l'augmentation de la densité (voir figure 3.3a). A 300 K, la résistivité passe de $2,34 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ pour un fil sans torsion (0°) à $1,07 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ pour un fil avec un fort angle de torsion (45°). Cette dernière valeur de résistivité ($1,07 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$) nous place comme la deuxième meilleure résistivité de la littérature pour les fils de NTC fabriqués à partir de tapis de NTC (la meilleure résistivité de la littérature étant de $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ [10], voir chapitre 1). En conséquence, la technique de densification des nappes en fils, détaillée dans le chapitre 2, qui consiste à combiner la densification par capillarité et par torsion permet de bien densifier les NTC entre eux. Néanmoins, on peut aussi remarquer que la baisse de la résistivité du fil semble se ralentir avec l'augmentation de l'angle de torsion. En effet, la résistivité du fil

décroît fortement au début en passant de 2.34 m Ω .cm pour un fil sans torsion à 1.54 m Ω .cm pour 8° d'angle de torsion puis à 1.14 m Ω .cm pour 20° d'angle de torsion. Cependant, la résistivité diminue uniquement de 1.14 m Ω .cm pour 20° à 1.07 m Ω .cm pour 45°. Ceci indique qu'en utilisant notre technique de densification, la densité maximale du fil en NTC est pratiquement atteinte dès 20° d'angle de torsion.

Outre l'amélioration de la résistivité, la densification affecte aussi le transport électronique dans le fil. Les énergies d'activation réduites des fils sont comparées à celle d'une nappe de NTC qui est à la base de leur fabrication (voir figure 3.3b). On observe que la pente du W de la nappe en NTC est clairement négative en dessous de 70 K alors que la pente du W est nulle pour le fil faiblement densifié (0° d'angle de torsion). En densifiant la nappe de NTC, le transport électronique passe du côté isolant de la transition métal-isolant au régime critique (angle de torsion de 0°). D'autre part, on observe que la pente du W augmente graduellement avec l'augmentation de la densité du fil (augmentation de l'angle de torsion). Contrairement au fil sans torsion (0°), le fil avec un fort angle de torsion (45°) a une pente de W légèrement positive. Ainsi, en densifiant le fil, on peut faire passer son transport électronique du régime critique au côté métallique de la transition métal-isolant. Finalement, la densification de la nappe en fil dense permet d'améliorer le transport électronique en dessous de 70 K en passant du côté isolant (nappe) au côté métallique (fil avec 45° d'angle de torsion) de la transition métal-isolant. Un autre point très intéressant soulevé par la figure 3.3b est que, au-dessus de 100 K, les énergies d'activation réduites des fils et de la nappe sont identiques. La densification du fil n'influence pas le transport électronique au-dessus de 100 K et a fortiori à température ambiante.

En résumé, l'influence de la densité est clairement visible sur le W, en dessous de 100 K, mais elle n'a pas d'influence sur le transport électronique au-dessus de 100 K. La densité du fil peut être reliée à la façon dont les NTC sont interconnectés. Cette expérience montre que la connexion entre les NTC n'est pas un facteur limitant du transport électronique dans les fils en NTC à température ambiante. Améliorer la densité du fil est importante car elle permet de diminuer la porosité et donc mathématiquement la résistivité des fils en NTC mais, elle n'améliore pas le transport électronique dans les fils à température ambiante.

3.1.3 Influence de la longueur des NTC

La deuxième étude consiste à regarder l'influence de la longueur des NTC sur le transport électronique des fils en NTC. En faisant varier le temps de croissance des NTC (voir chapitre 2), nous avons pu fabriquer des tapis de NTC de trois hauteurs différentes : 155 μ m, 225 μ m et 275 μ m. Nous avons fabriqué trois fils issus de chacun de ces tapis en utilisant uniquement une densification par liquide, donc sans torsion (angle de torsion de 0°). Pour s'assurer que le procédé

de croissance n'influe pas sur la qualité structurale des NTC nous avons effectué de la spectroscopie Raman sur les trois fils fabriqués à partir des trois longueurs de NTC (voir figure 3.4).

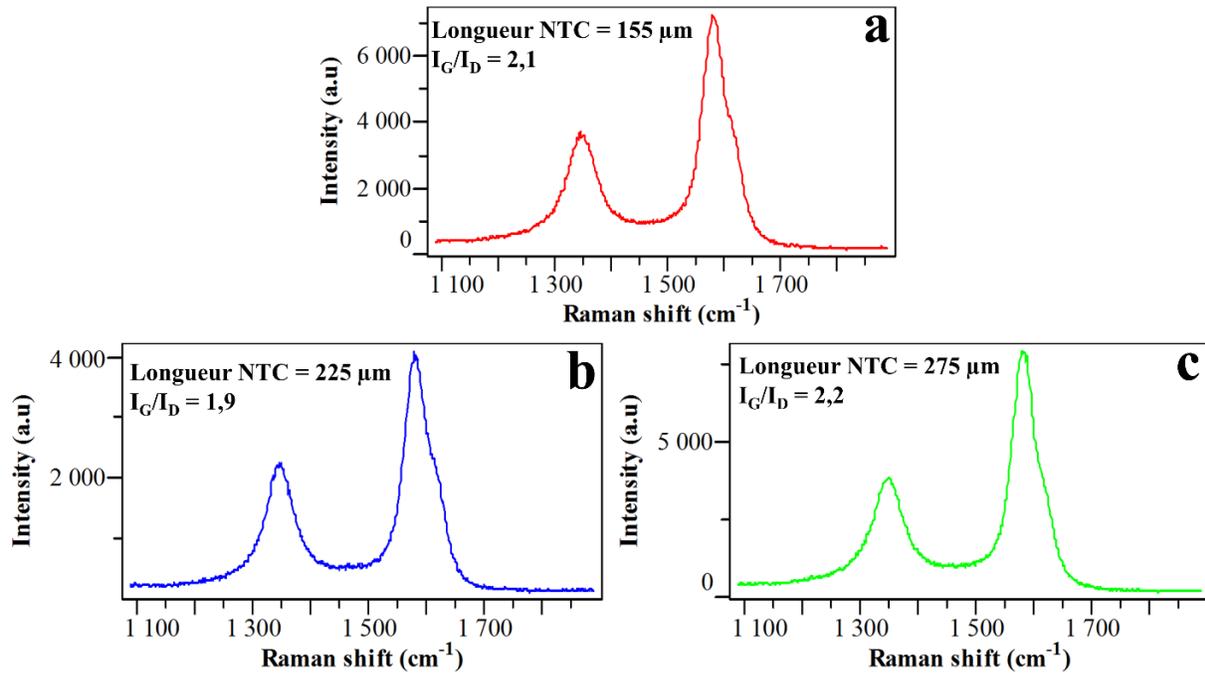


Figure 3.4 : Spectres Raman des fils fabriqués avec des NTC de longueurs 155 μm (a), 225 μm (b) et 275 μm (c).

On constate que le ratio des intensités du pic G et du pic D des fils est pratiquement identique ($I_G/I_D \approx 2$) pour les trois longueurs de NTC. Les trois fils ont été fabriqués avec les mêmes techniques d'élaboration et avec des NTC de même qualité structurale nous permettant ainsi une étude directe de l'influence de la longueur des NTC sur le transport électronique des fils. La résistivité et l'énergie d'activation réduite en fonction de la température des trois fils sont présentées en figure 3.5.

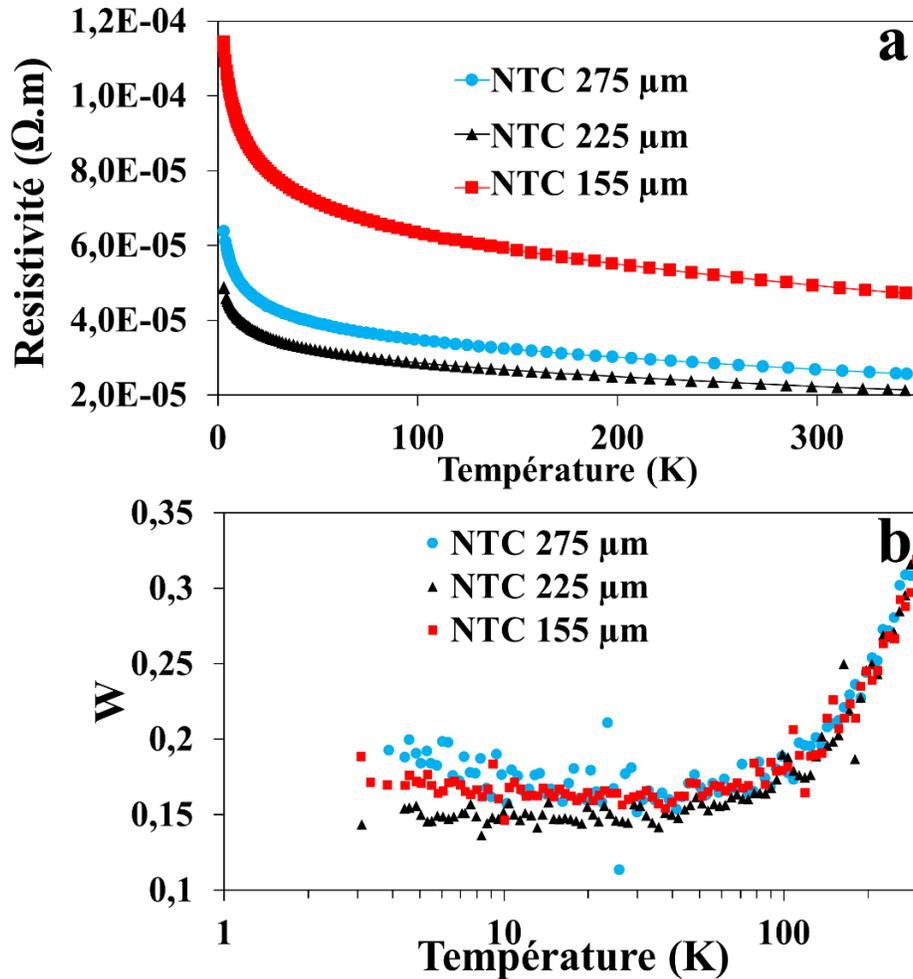


Figure 3.5 : Résistivités (a) et énergies d'activation réduites (b) en fonction de la température pour les fils avec des longueurs de NTC de 275 μm (ronds bleus), 225 μm (triangles noirs) et 155 μm (carrés rouges).

On observe en figure 3.5a qu'il y a une différence de résistivité entre les différents fils mais, qu'il n'y a pas de tendance claire entre la longueur des NTC et la résistivité du fil. Cette variation de résistivité ainsi que la légère variation de la pente du W en dessous de 70 K est probablement due aux légères différences d'élaboration entre les fils (figure 3.5b). Cependant, le point important de cette expérience est que les W des fils fabriqués avec les trois longueurs de NTC sont pratiquement identiques, notamment à plus de 100 K. Ceci indique que la longueur du NTC ne joue pas un rôle dominant sur le transport électronique dans le fil en NTC. En faisant varier la longueur des NTC d'un facteur 2, nous donnons la possibilité aux porteurs de charges de rester plus longtemps dans le NTC. Etant donné qu'il n'y a pas d'amélioration du transport avec des NTC plus longs, nous pouvons en déduire que le transport électronique ne se fait pas principalement tout le long du NTC mais plutôt que les porteurs passent facilement d'un NTC à l'autre avec une distance caractéristique plus faible que la longueur des NTC. En d'autres termes, la résistance de saut entre NTC est négligeable par rapport à la résistance intrinsèque du NTC. Au-dessus de 100 K, les résistances de

contacts entre NTC ne limitent pas le transport électronique dans le fil en NTC et cette expérience laisser supposer que les NTC ne sont pas aussi bon conducteurs qu'on pourrait le penser.

3.1.4 Influence de la conductivité intrinsèque des NTC

La troisième étude consiste à voir l'influence de la conductivité intrinsèque du NTC sur le transport électronique du fil. Afin d'améliorer la conductivité intrinsèque des NTC, nous utilisons des techniques de dopage. Les nanotubes de carbone sont des semi-conducteurs de type p et nous utilisons dans cette partie deux dopants fréquemment utilisés pour les NTC : l'acide nitrique [11] et l'ozone [12], [13]. Pour la mise en œuvre de l'acide nitrique, nous suivons les travaux de Wang et al. [14] où ils ont montré qu'un mélange à volume égale d'acide nitrique et d'acide sulfurique augmentait l'efficacité du dopage. Dans notre cas, nous fabriquons la solution dopante en mélangeant à volume égal de l'acide nitrique à 65%*m* avec de l'acide sulfurique à 98%*m*. Deux échantillons ont été fabriqués en laissant tremper un fil de NTC dans cette solution pendant 15 minutes et l'autre pendant 4 heures. La seconde méthode de dopage consiste à laisser le fil de NTC dans un réacteur UV-ozone pendant 30 minutes. La spectroscopie Raman sur les échantillons dopés permet de contrôler le dopage par décalage du pic G vers des nombres d'ondes plus élevés et d'évaluer la dégradation éventuelle de nos échantillons induite par les deux traitements. Les spectres Raman ainsi que les positions des pics G et D et les I_G/I_D pour un fil brut et les fils dopés sont présentés en figure 3.6 et table 3.1.

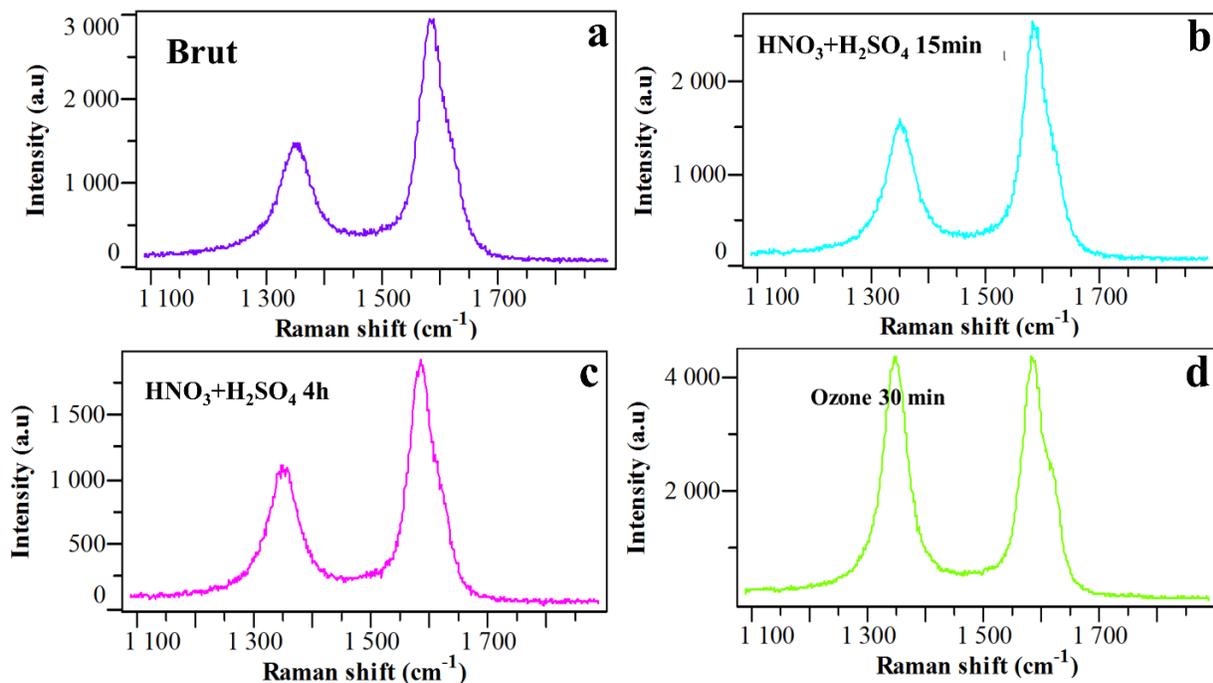


Figure 3.6: Spectres Raman d'un fil brut (a), des fils dopés à l' $HNO_3+H_2SO_4$ pendant 15 minutes (b), pendant 4 heures (c) et d'un fil mis sous atmosphère d'ozone pendant 30 min (d).

Chapitre 3 : Phénomènes limitant le transport électronique dans les fils en nanotubes de carbone

Table 3.1 : Position des pics G, des pics D et rapport des intensités des pics G et D (I_G/I_D) pour les spectres Raman présentés dans la figure 3.6 pour un fil brut et les trois fils dopés.

Echantillons	Position Pic G w_G (cm ⁻¹)	Position Pic D w_D (cm ⁻¹)	I_G/I_D
Brut (a)	1582.1	1350.9	2.1
HNO ₃ +H ₂ SO ₄ 15min (b)	1583.7	1351.7	1.75
HNO ₃ +H ₂ SO ₄ 4h (c)	1582.6	1350.9	1.78
Ozone 30 min (d)	1583.5	1348.1	1

Par rapport à un fil brut, la position du pic G des échantillons dopés est légèrement décalée vers des nombres d'onde plus élevés. Ce décalage positif est caractéristique d'un dopage par transfert de charge de trou et est la preuve que les traitements acide et ozone ont dopé les fils de NTC. On observe aussi que le traitement acide diminue très peu le rapport I_G/I_D donc la qualité structurale des NTC reste inchangée après traitement. Le traitement ozone a divisé le rapport I_G/I_D par 2 (de 2.1 à 1) montrant ainsi que l'oxydation des NTC par l'ozone dégrade la qualité structurale des NTC. Cependant, les observations MEB n'ont pas montré de dégradation évidente de l'intégrité physique du fil de NTC traité à l'ozone. La dégradation vue à la spectroscopie Raman doit être relativisée car cette technique caractérise principalement la surface du fil et il est fort probable que l'oxydation ait majoritairement affecté la partie extérieure du fil.

Le dopage a nettement amélioré les performances électriques des fils en NTC (voir figure 3.7). Les deux traitements permettent de nettement diminuer la résistivité du fil de NTC. La résistivité du fil de NTC passe de 2.5 mΩ.cm à 1.6 mΩ.cm après dopage à l'acide ou à l'ozone.

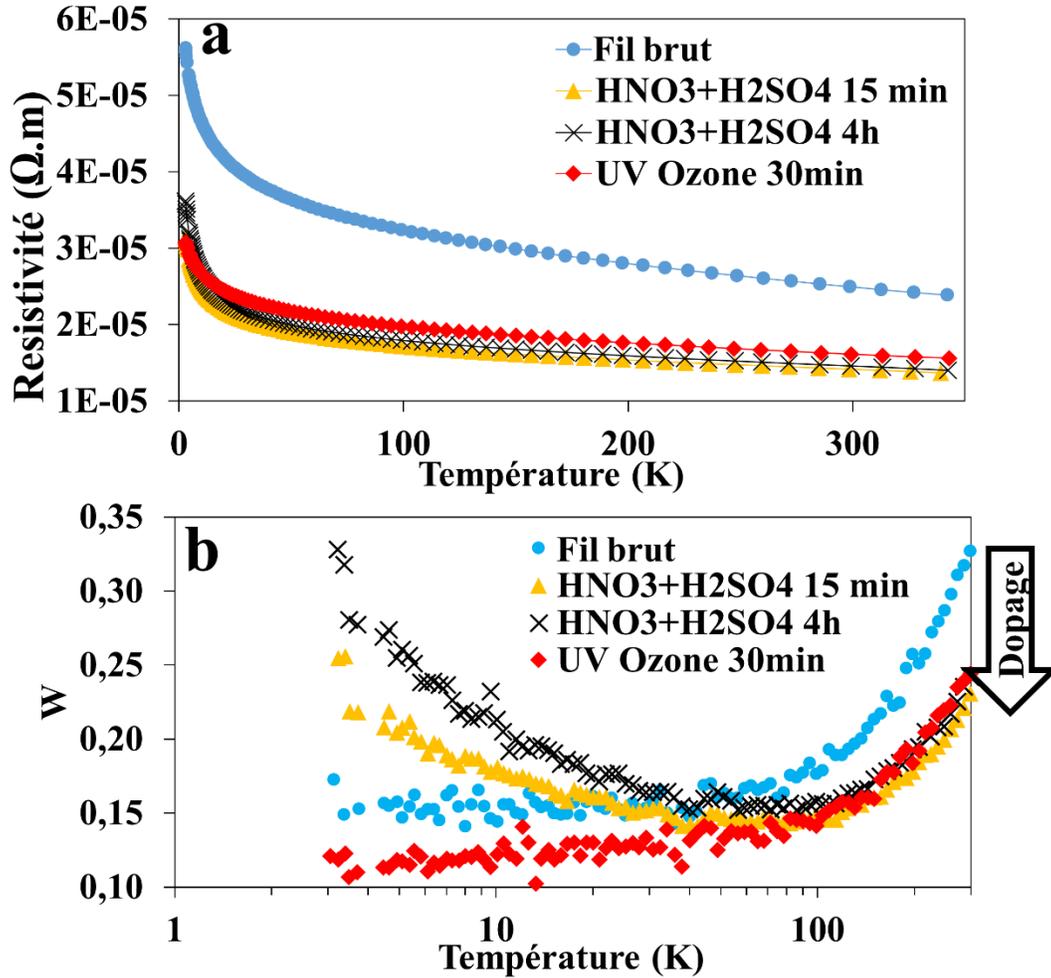


Figure 3.7 : Résistivités (a) et énergies d'activation réduites (b) en fonction de la température pour un fil brut (ronds bleus), deux fils dopés à l'acide 15 minutes (triangles oranges) et 4 heures (croix noires) et un fil dopé à l'ozone pendant 30 minutes (losanges rouges).

En dessous de 70 K l'énergie d'activation réduite varie différemment entre le traitement ozone et le traitement acide (voir figure 3.7b). L'ozone et l'acide nitrique sont deux dopants de type p mais leurs interactions avec les NTC sont très différentes. L'acide nitrique permet de greffer des groupes fonctionnels OH ou C=O [15]–[17] aux NTC alors que l'ozone est uniquement adsorbé à la surface des NTC [12], [18]. Ces deux mécanismes de dopage expliquent l'évolution de l'énergie d'activation réduite en dessous de 70 K (voir figure 3.7b). Nous avons vu précédemment que cette partie du W était influencée par les contacts entre NTC. Avec le traitement acide, le transport électronique passe du régime critique au côté isolant de la transition métal-isolant indiquant une dégradation des connexions entre NTC. Cette dégradation est due à l'ajout de fonctions OH ou C=O entre NTC. La quantité de groupes fonctionnels greffés au NTC augmente avec le temps expliquant pourquoi la dégradation du transport électronique est plus importante pour 4 heures que 15 minutes de traitement. Inversement, le traitement à l'ozone change le transport électronique passant du régime critique au côté métallique de la transition métal-isolant (figure 3.7b). En

s'adsorbant en surface des NTC, l'ozone facilite le contact électrique. L'amélioration du contact électrique par le traitement ozone peut aussi venir du fait que ce traitement permet de connecter les parois d'un NTC entre elles [12].

Enfin, contrairement aux expériences présentées précédemment (densification et longueur des NTC), le dopage à l'acide et à l'ozone permet de faire baisser l'énergie d'activation réduite au-dessus de 70 K ce qui indique que le transport électronique dans le fil en NTC est facilité par le dopage. On en déduit qu'au-dessus de 70 K, le transport électronique dans le fil en NTC est dominé par la conductivité intrinsèque du NTC.

3.1.5 Résumé

Comme dans toutes les publications disponibles sur le transport électronique dans les fils fabriqués à partir de tapis de NTC, nous observons que la résistivité des fils décroît avec l'augmentation de la température (comportement semi-conducteur). Notre étude de la variation de la résistance et de l'énergie d'activation réduite entre 3 K et 300 K dans les fils en NTC, révèle les facteurs limitant le transport électronique dans les fils en NTC. Nous avons mis en évidence que le transport électronique était dominé, en dessous de 70 K, par la densification des fils et donc par les connexions entre NTC alors que la densification n'influe nullement sur le transport au-dessus de cette température. D'autre part, le transport électronique au-dessus de 70 K, et notamment à 300 K, est limité par les performances de conductivité intrinsèque du NTC. En effet, la résistance de contact entre deux NTC est négligeable par rapport à la résistance intrinsèque d'un NTC. Ainsi, les NTC (réalisés par CVD catalyseur fixe) ne sont pas aussi bon conducteurs que l'on pouvait le supposer. Dans la partie suivante, nous déterminerons la résistivité électrique d'un faisceau de NTC et d'un NTC individuel grâce à une étude approfondie de la structure et des propriétés électriques des nappes de NTC.

3.2 Structure et propriétés électriques des nappes en NTC

3.2.1 Fabrication des échantillons

Dans cette section, nous étudions le transport électronique dans les nappes de NTC. La fabrication des échantillons est unique et nécessite une nappe de largeur importante (environ 2 cm) posée sur une plaquette de silicium supportant une couche de 500 nm de silice en surface (figure 3.8a). Nous utilisons un masque d'ombrage pour graver la nappe initiale afin de fabriquer les nappes avec différents angles (figure 3.8b). La gravure de la nappe se fait à l'aide d'un plasma d'oxygène. Nous définissons l'angle de la nappe, appelé Θ , comme étant l'angle entre les électrodes et le sens de tirage de la nappe (voir figure 3.9a). Ensuite, comme expliqué dans le chapitre 2, nous déposons les électrodes en or par évaporation thermique. Nous avons pu caractériser électriquement quatre

Chapitre 3 : Phénomènes limitant le transport électronique dans les fils en nanotubes de carbone

nappes en NTC avec des angles Θ de 0° , 31° , 63° et 90° (voir figure 3.9c-e). Les nappes de ces échantillons font environ 4 mm de largeur et la distance entre les 2 électrodes intérieures est de 3 mm.

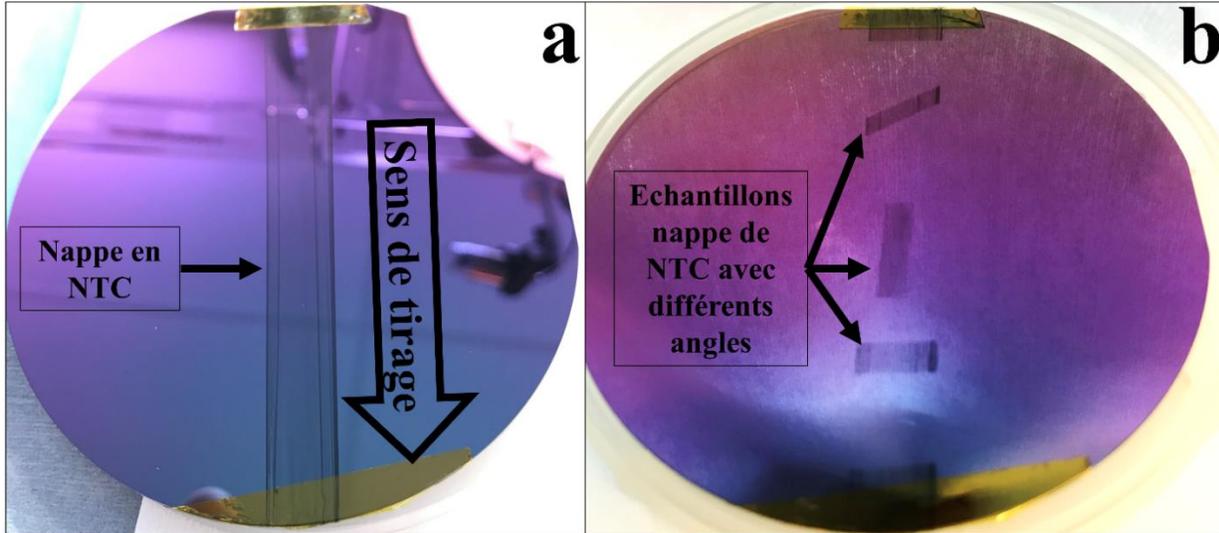


Figure 3.8 : Nappe de NTC déposée sur une plaquette de silicium (avec couche de 500 nm de SiO_2) de 100 mm de diamètre avant gravure (a) et après gravure (b).

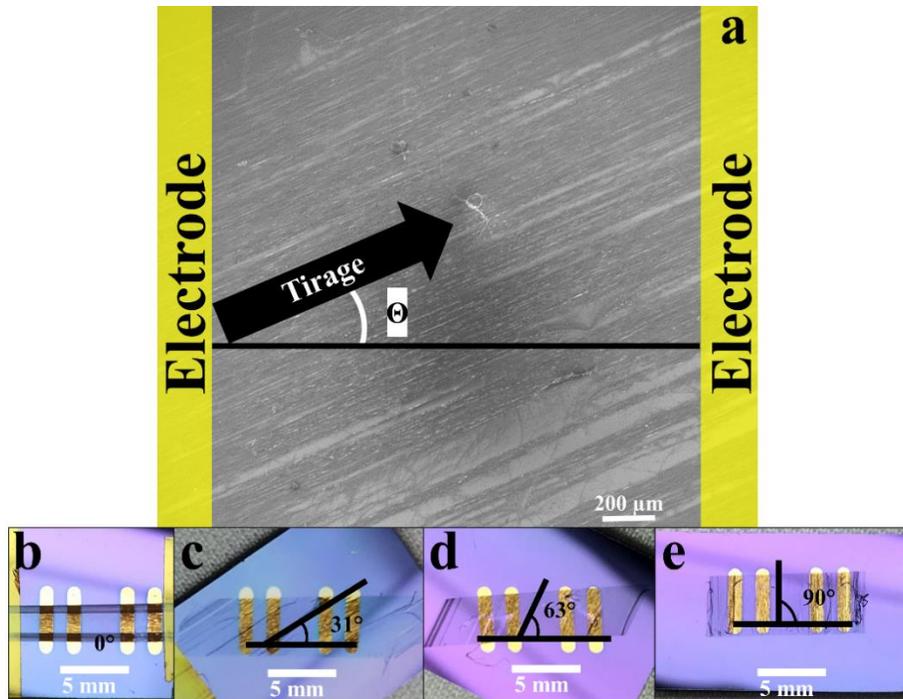


Figure 3.9 : Image MEB d'une nappe de NTC avec la définition de l'angle Θ de la nappe entre le sens du tirage de la nappe et les électrodes (a) et photos de nappe de NTC avec un angle de 0° (b), 31° (c), 63° (d) et 90° (e).

3.2.2 Conductivité à 300 K de la nappe en fonction de l'angle Θ

L'étude de la résistance électrique des nappes de NTC en fonction de l'angle Θ nous permet de comprendre la façon dont sont connectés les NTC entre eux. Les résultats sont présentés en figure 3.10.

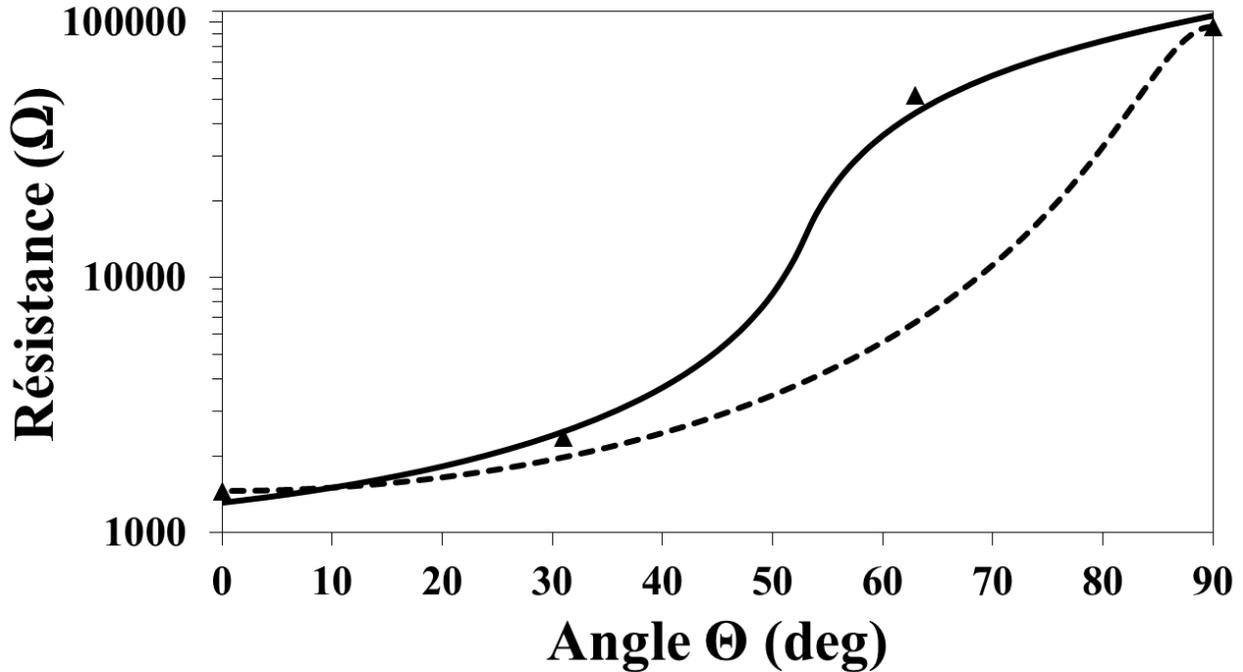


Figure 3.10 : Résistances électriques des nappes de 4 mm de large et 3 mm de long en fonction de leur angle Θ entre les électrodes et le sens de tirage de la nappe (triangles noirs). La courbe noire en pointillé représente la résistance décrite par le modèle d'un matériau anisotrope continu. La courbe noire pleine représente le modèle que nous avons développé.

La résistance de la nappe dans le sens de tirage de la nappe ($\Theta = 0^\circ$) est de 1455 Ω (R_{0°) alors que perpendiculaire au sens de tirage ($\Theta = 90^\circ$), la résistance est de 96212 Ω (R_{90°). La résistance de la nappe varie d'un facteur 70 entre 0° et 90° . Ce résultat prouve que la nappe de NTC est un matériau fortement anisotrope. Néanmoins, la nappe ne suit pas le modèle habituel de la résistance d'un matériau continu anisotrope décrite par l'équation (1) (voir figure 3.10).

$$R(\theta) = \frac{1}{\frac{1}{R_{0^\circ}} * (\cos \theta)^2 + \frac{1}{R_{90^\circ}} * (\sin \theta)^2} \quad (1)$$

La raison de cette différence est que la nappe de NTC ne peut pas être considérée comme un matériau continu. En effet, la nappe de NTC comme vue dans le chapitre 2 est constituée de fibres de NTC parallèles entre elles et alignées dans le sens du tirage de la nappe. Cependant, étant donné qu'il y a une conduction perpendiculaire ($\Theta = 90^\circ$) non nulle alors, bien que parallèles entre elles, les fibres de NTC sont aussi connectées électriquement entre elles. Nous avons développé un

modèle simple qui permet d'expliquer la dépendance atypique de la résistance de la nappe en fonction de l'angle Θ . La nappe est modélisée par des fibres de NTC parallèles les unes aux autres dans le sens du tirage. A cause de la forte anisotropie entre la résistance de la nappe à 0° et à 90° , nous faisons l'hypothèse, dans notre modèle, qu'il y a deux régimes de conduction dans la nappe en fonction de l'angle Θ .

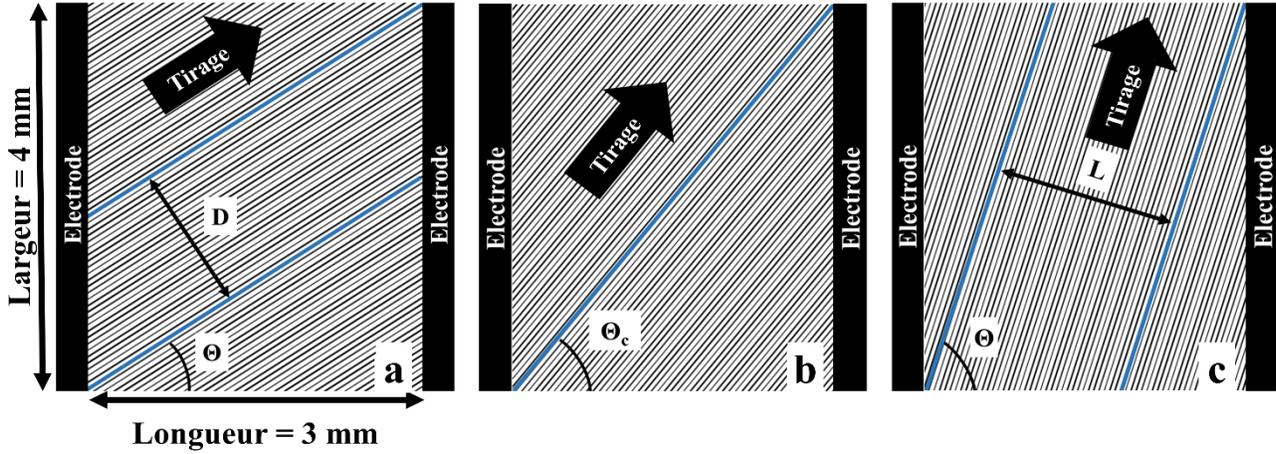


Figure 3.11 : Schémas des deux régimes de conduction dans la nappe (a,c) et (b) est l'angle critique Θ_c où nous passons du régime (a) au régime (c).

La délimitation entre les deux régimes est définie par l'angle critique Θ_c où une fibre de NTC connecte les deux électrodes internes (voir figure 3.11b). Cet angle critique Θ_c est défini par la forme de la nappe et des électrodes. Dans notre cas la nappe fait 4 mm de largeur et les électrodes sont espacées de 3 mm ce qui impose un angle critique $\Theta_c = \arctan(4/3) = 53^\circ$.

Le premier régime de conduction est défini pour des angles en dessous de l'angle critique Θ_c ($\Theta < \Theta_c$). Dans ce cas, plusieurs fibres de NTC connectent les deux électrodes (voir figure 3.11a) et la résistance de la nappe est largement dépendante de la largeur D de fibres connectant les électrodes (voir équation 2).

Pour $\theta < \theta_c$

$$R_1(\theta) = \frac{R_{0^\circ}}{\cos \theta - \frac{\sin \theta}{\tan(\theta_c + \alpha)}} \quad (2)$$

Le deuxième régime est défini au-dessus de l'angle critique Θ_c ($\Theta > \Theta_c$). A cause de la forte anisotropie des résistances, on peut raisonnablement faire l'hypothèse que la résistance de la nappe est totalement dominée par la résistance perpendiculaire au tirage de longueur L (voir figure 3.11c et équation 3).

Pour $\theta > \theta_c$

$$R_2(\theta) = R_{90^\circ} \left(1 - \frac{\tan(\theta_c - \alpha)}{\tan \theta} \right) \quad (3)$$

Afin d'assurer la continuité des deux régimes en $\Theta = \Theta_c$, nous introduisons un paramètre α qui peut être interprété comme la répartition d'orientation des fibres de NTC dans le sens du tirage. Ce paramètre α décrit la transition entre les deux régimes dus au fait que les fibres de NTC ne sont pas strictement parallèles les unes des autres. La continuité entre les deux modèles est exprimée par l'équation 4 :

$$\alpha \text{ défini comme} \quad R_1(\Theta_c) = R_2(\Theta_c) \quad (4)$$

La continuité des modèles impose un paramètre $\alpha = 4^\circ$. Ce résultat indique que les fibres de NTC sont relativement bien alignées dans le sens du tirage de la nappe de NTC, ce qui est cohérent avec les observations MEB de la nappe (voir chapitre 2). Notre modèle nécessite uniquement un paramètre d'ajustement (paramètre α) et décrit très bien les résistances expérimentales des nappes pour différents angles Θ (voir figure 3.10). La comparaison de notre modèle avec celui d'un matériau continu anisotrope prouve que la nappe de NTC ne peut pas être considérée comme un film continu mais plutôt comme un ensemble de fibre de NTC parallèles entre elles et bien alignées dans le sens du tirage. De plus, la présence d'une conduction perpendiculaire au sens de tirage ($\Theta = 90^\circ$) prouve que ces fibres de NTC sont aussi connectées électriquement entre elles.

3.2.3 Structure de la nappe de NTC

Pour étayer notre étude électrique de la nappe de NTC, nous avons besoin de connaître plus précisément la structure des fibres de NTC qui la constituent. Dans cette partie, nous présentons une étude approfondie de la structure de la nappe observée par microscopie électronique à balayage à haute résolution (voir figure 3.12).

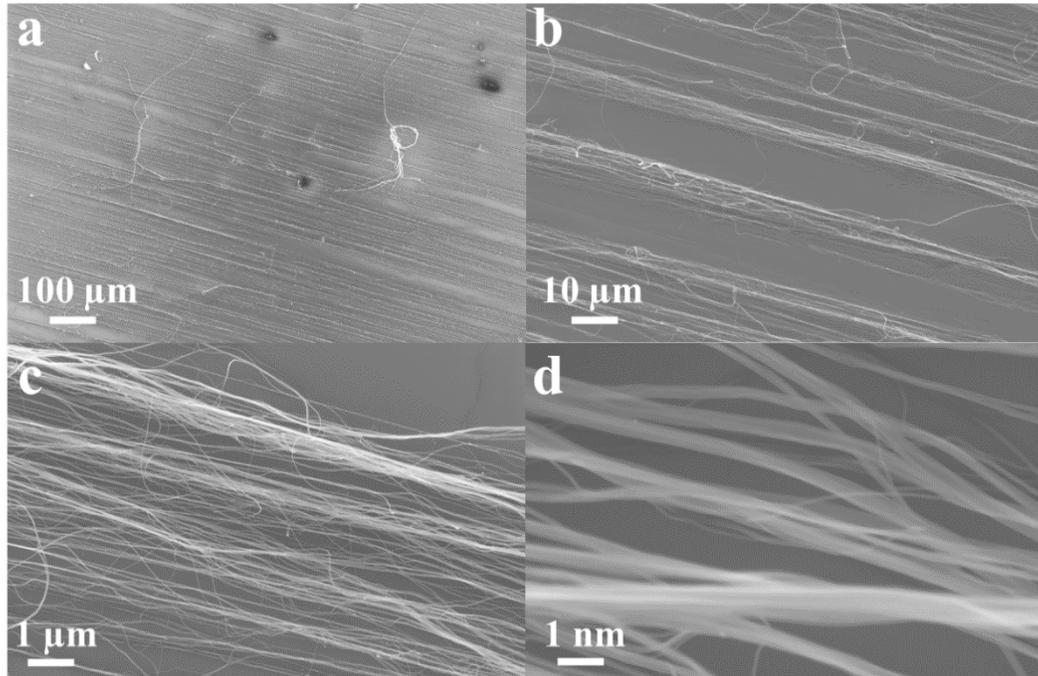


Figure 3.12 : Images MEB de la nappe de NTC à différents grossissements $\times 100$ (a), $\times 1\,000$ (b), $\times 10\,000$ (c), $\times 100\,000$ (d).

Les images MEB à fort grossissement montrent clairement que ce que nous avons appelé fibres de NTC précédemment sont en fait constituées d'un ensemble de faisceaux (*bundle* en anglais) de NTC parallèles entre eux (voir figure 3.12d). Après avoir mesuré les diamètres de 155 faisceaux de NTC, nous avons pu en déduire leur distribution (voir figure 3.13). Le diamètre des faisceaux de NTC varie entre 10 nm et 40 nm et il est important de noter que les diamètres ont été mesurés avec un MEB à haute résolution (résolution d'environ 1 nm).

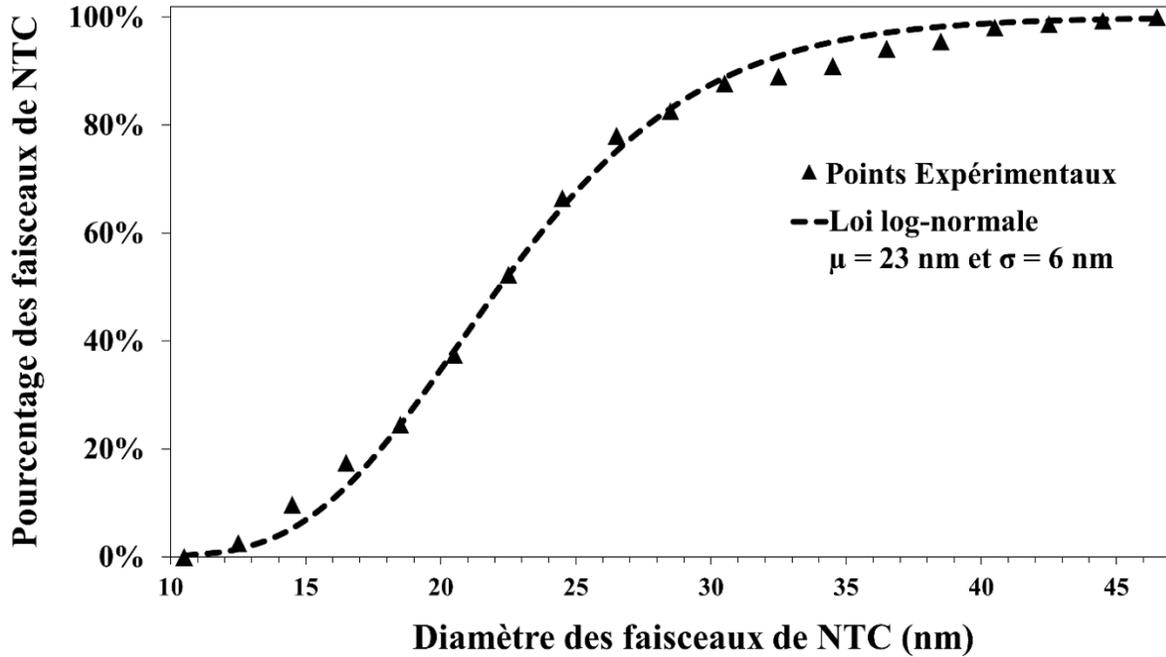


Figure 3.13 : Distribution du nombre de faisceaux de NTC en fonction de leurs diamètres. Les triangles noirs sont les points expérimentaux et la courbe en pointillé est la loi log-normale ajustée sur les points expérimentaux.

Le diamètre moyen des faisceaux de NTC est de 23 nm. Sachant que le diamètre moyen d'un NTC est de 7 nm, nous pouvons raisonnablement faire l'hypothèse qu'un faisceau de NTC de 23 nm de diamètre est constitué d'environ sept NTC empilés dans une forme hexagonale compacte (\odot).

Au regard des images MEB de la figure 3.12, il apparaît que la nappe de NTC présente une organisation similaire sur une large gamme de grossissement. Quel que soit le grossissement, la nappe est organisée en fibres parallèles et bien alignées dans le sens de tirage. Les fibres que l'on observe en figure 3.12b sont constituées de fibres plus petites (voir figure 3.12c) qui sont elles-mêmes constituées de fibres encore plus petites (faisceaux de NTC, voir figure 3.12d). Nous pouvons même pousser ce raisonnement plus loin en disant qu'un faisceau de NTC est aussi constitué de fibres plus petites (NTC individuels). Cette organisation multiéchelle, sur une large gamme de grossissement, suggère que la nappe de NTC est un matériau fractal [19]. Des dimensions fractales ont déjà été mesurées dans des matériaux à base de NTC comme les faisceaux de NTC [20] ou les fils en NTC [21]. La dimension fractale de chaque image MEB de nappe est calculée en utilisant le logiciel ImageJ qui la détermine en utilisant la méthode *box-counting* [22]. La dimension fractale calculée pour les images MEB de la nappe avec des grossissements allant de $\times 200$ à $\times 20\,000$ est constante et égale à 1.75 D (voir figure 3.13).

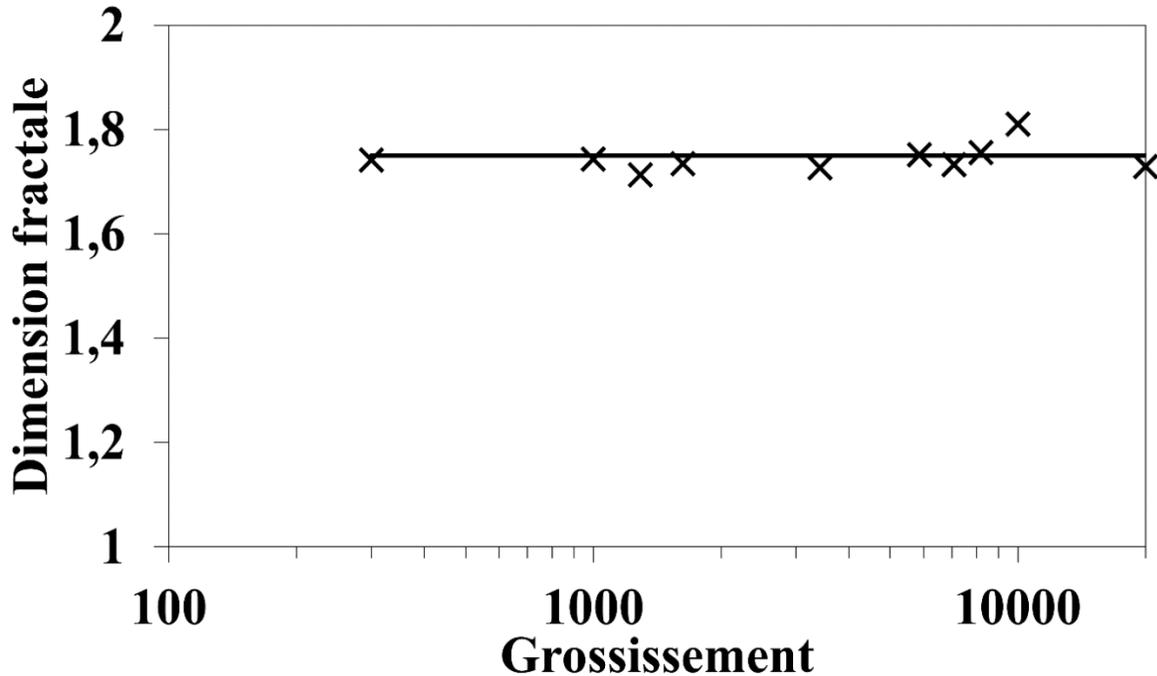


Figure 3.14 : Dimensions fractales extraites des images MEB de la nappe par le logiciel ImageJ (croix noires) et le trait noir est la valeur moyenne (1.75 D).

Une telle stabilité de la dimension fractale sur deux ordres de grandeur de grossissement confirme que la nappe de NTC ressemble à un matériau fractal. La nappe ayant une dimension fractale de 1.75D, les méthodes de Minkowski-Bouligand [19] ou box-counting [22], nous permettent de déterminer qu'une nappe de NTC de 1 mm de large est constituée de 9 000 faisceaux de NTC en parallèle.

3.2.4 Conductivité intrinsèque à 300 K d'un faisceau et d'un NTC

Sachant que R_{90° est environ 70 fois plus importante que R_{0° et qu'il y a 9000 faisceaux de NTC en parallèles par mm à 0° , on peut en déduire qu'il y a 70 fois moins de faisceaux qui participent à la conduction à 90° soit environ 130 faisceaux de NTC par mm à 90° (voir figure 3.15).

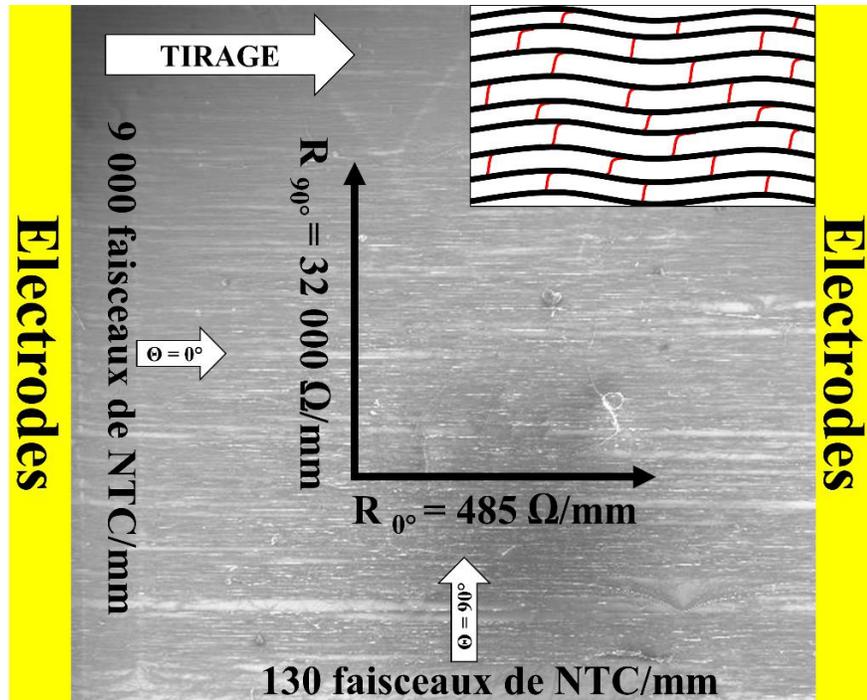


Figure 3.15 : Schéma récapitulatif de la structure et des performances électriques de la nappe en NTC. Image MEB d'une nappe de NTC en arrière-plan. Encart en haut à droite représentatif des interconnexions (rouge) entre les fibres de NTC alignées dans le sens du tirage (noir).

Ainsi, on peut considérer la nappe comme une grille de 9000 faisceaux de NTC par millimètre à 0° et de 130 faisceaux par millimètre à 90° . Dans ce cas, un faisceau de NTC de $200 \mu\text{m}$ de long dans le sens du tirage (0°) est en moyenne croisé par 26 faisceaux de NTC à 90° . Ce dernier résultat montre que les faisceaux de NTC ne sont pas isolés entre eux mais au contraire bien connectés électriquement. Comme prédit par les expériences sur le transport électronique des fils en section 3.1.2 et 3.1.3, les connexions entre faisceaux de NTC ne limitent pas la conduction dans la nappe et donc dans le fil à température ambiante.

Nous avons pu confirmer ce résultat par une étude complémentaire. Nous avons fabriqué un fil dense (25° d'angle de torsion) à partir d'une nappe de $2177 \mu\text{m}$ de largeur et nous avons comparé la résistance linéique de la nappe et du fil. La nappe a une résistance linéique de $413 \Omega/\text{mm}$ alors que le fil a une résistance linéique de $281 \Omega/\text{mm}$. A cause de la torsion, il y a une quantité plus importante de NTC par unité de longueur dans le fil que dans la nappe. Ceci explique en partie pourquoi la résistance linéique du fil est plus faible que celle de la nappe. Toutefois, la différence de résistance linéique entre les deux échantillons reste modérée (environ 30%). Si les NTC étaient réellement mal connectés entre eux, on s'attendrait à une diminution beaucoup plus importante de la résistance linéique lors de la densification. Les résultats de cette section confirment que les faisceaux de NTC sont très bien connectés électriquement entre eux.

Une nappe de NTC de 4 mm de large a une résistance linéique de 485 $\Omega/\mu\text{m}$ et est constituée de 36 000 faisceaux de NTC en parallèle. En conséquence un faisceau de NTC d'un diamètre moyen de 23 nm a une résistance linéique de 18 $\text{k}\Omega/\mu\text{m}$ et une résistivité de 0.8 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. Si l'on considère qu'un faisceau de NTC est en moyenne constitué de 7 NTC en parallèle avec un diamètre moyen de 7 nm, la résistance linéique d'un NTC individuel est alors d'environ 131 $\text{k}\Omega/\mu\text{m}$ et sa résistivité de 0.6 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. Cette valeur de résistance linéique pour un NTC individuel est en accord avec les résultats obtenus par notre équipe sur des NTC individuels [23]. La résistivité de notre meilleur fil (1.07 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$) est très proche de celle d'un faisceau de NTC (0.8 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$). On en déduit que le taux de porosité entre les faisceaux du fil est faible (environ 30 %). Ces résultats prouvent que les performances intrinsèques du faisceau de NTC limitent le transport électronique dans le fil.

3.3 Transport électronique dans la nappe en NTC

Les mesures du transport électronique dans les nappes de NTC révèlent un comportement très différent en fonction de l'angle Θ (voir figure 3.16a). La variation de la résistance entre 3 K et 300 K est très importante dans le cas de la nappe à 90° (facteur 5) alors que cette variation décroît avec la diminution de l'angle Θ pour être seulement d'un facteur 2.7 dans le cas de la nappe à 0° . Cette évolution de la variation de la résistance entre 3 K et 300 K indique que le transport électronique est plus difficile et devient plus semi-conducteur quand l'angle Θ augmente.

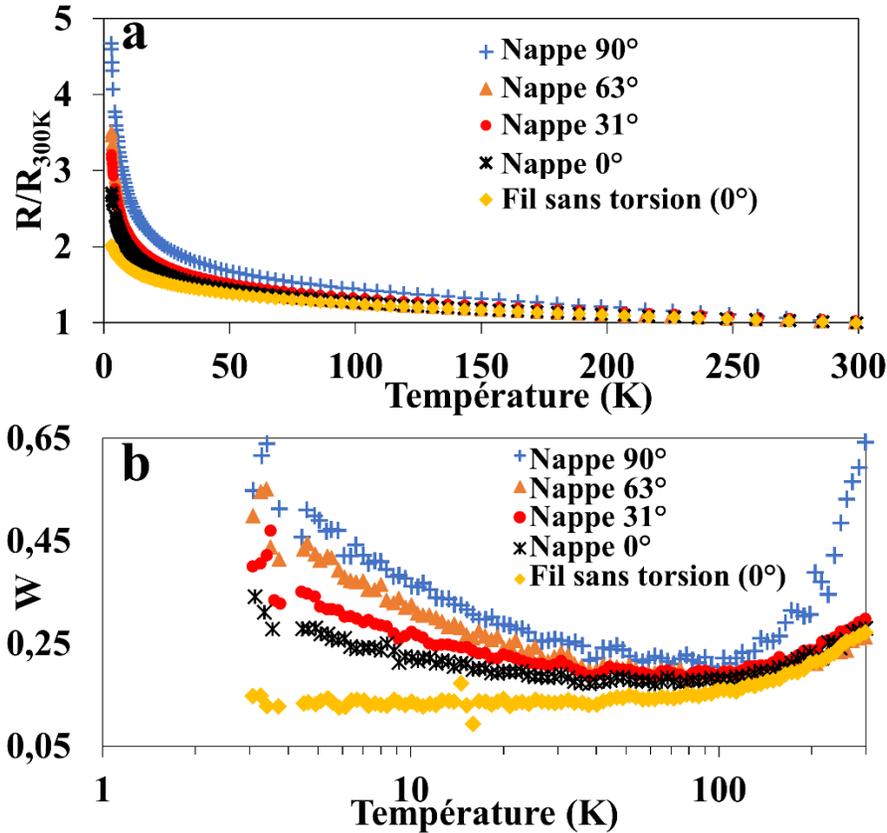


Figure 3.16 : Résistances (a) et énergies d'activation réduites (b) des nappes de NTC en fonction de l'angle Θ entre le sens de tirage et les électrodes (90° plus bleus, 63° triangles verts, 31° ronds rouges, 0° étoiles noires) et un fil sans torsion (angle de torsion = 0°) densifié à l'isopropanol (losanges jaunes).

Les énergies d'activation réduites des nappes (voir figure 3.16b) révèlent aussi qu'en dessous de 70 K, le transport électronique est très différent en fonction de l'angle Θ . La pente du W devient plus négative avec l'augmentation de l'angle Θ . Le transport électronique de la nappe passe d'un côté légèrement isolant ($\Theta = 0^\circ$) à un comportement plus fortement isolant ($\Theta = 90^\circ$) dans la transition métal-isolant. D'autre part, le fil se trouve dans le régime critique de la transition métal-isolant (W constant).

Nous avons précédemment montré (section 3.1.2) qu'en dessous de 70 K, le transport électronique des nappes et des fils est influencé par les interconnexions entre NTC. Cette expérience sur le transport électronique dans les nappes en fonction de l'angle Θ confirme cette interprétation. En dessous de 70 K, la pente du W peut être reliée à un nombre d'interconnexions entre NTC et donc à un nombre de canaux de conduction disponibles. En effet, lorsque l'angle Θ diminue, nous avons vu que le nombre de faisceaux de NTC disponibles dans la nappe augmentait (augmentation des interconnexions, voir section précédente) et que la pente du W devenait moins négative. De surcroît, à cause de la structure 3 D du fil et 2 D de la nappe, il y a plus d'interconnexions entre NTC dans un fil et donc plus de canaux de conduction disponibles que dans une nappe d'où la pente nulle ou positive du W pour un fil alors qu'elle est négative pour les nappes.

La partie du transport électronique au-dessus de 70 K est similaire entre le fil et toutes les nappes excepté celle à 90°. Comme vu en section 3.1.2, cette similarité indique que le transport électronique dans les nappes n'est plus dominé par les interconnexions entre NTC au-dessus de cette température mais par les performances intrinsèques du NTC. Néanmoins, à ce jour, nous n'avons pas d'explication du comportement de l'énergie d'activation réduite de la nappe à 90° au-dessus de 70K qui présente une augmentation plus importante du W que les autres échantillons. Nous reviendrons sur ces résultats dans le chapitre 5.

3.4 Discussion autour des conductivités électriques des fils de NTC

L'étude minutieuse de la variation de la résistance entre 3 K et 300 K et de l'énergie d'activation réduite des fils et des nappes en NTC a montré que :

- En dessous de 70 K, le transport électronique est fortement affecté par la fabrication du fil (densité). Nous avons mis en évidence, pour la première fois, une amélioration des interconnexions entre les NTC en suivant l'évolution du transport dans la transition métal-isolant.
- Au-dessus de 70 K et jusqu'à température ambiante, le transport électronique dans le fil ou la nappe de NTC n'est plus influencé par les interconnexions entre les NTC.

L'amélioration à température ambiante de la résistivité des fils en fonction de la torsion est uniquement due à une chute de la porosité mais pas à une amélioration du couplage entre les NTC comme en atteste les énergies d'activation réduites. En s'appuyant sur le fait qu'il n'y a pas d'amélioration du transport en augmentant la longueur des NTC, nos résultats indiquent que la résistivité des nappes et fils de NTC n'est pas limitée par les résistances de contacts entre les NTC mais par les performances électriques intrinsèques du NTC (résistivité du faisceau de NTC proche de celle du fil). Les axes d'amélioration pour augmenter les performances d'un fil de NTC sont soit de diminuer le diamètre des NTC soit d'améliorer leur qualité structurale.

Dans un fil ou une nappe en NTC, les NTC sont connectés entre eux par leurs côtés (contact latéral). Il a été montré que dans le cas d'un contact latéral, quand le diamètre d'un NTC multi parois diminue, sa résistance reste constante et sa résistivité diminue [24]. De plus faibles résistivités de fils de NTC sont attendues si nous pouvions filer des tapis avec des NTC de plus petits diamètres, (plus de NTC par section de fil). Le plus avantageux serait d'utiliser des NTC avec une, deux ou trois parois [25]. A notre connaissance, personne n'a malheureusement réussi à filer des tapis de NTC avec un diamètre moyen de NTC inférieur à 5 nm.

Une autre façon d'améliorer la conductivité intrinsèque des NTC est soit d'améliorer leur qualité structurale soit de les doper. La résistivité de nos NTC avoisine les 0.6 m Ω .cm mais de biens meilleures résistivités ont été mesurées dans la littérature. Pour des NTC multi parois, Ebbesen et

al. [26] ont mesuré une résistivité de $5.2 \mu\Omega.cm$ et Wei et al. [27] $5.4 \mu\Omega.cm$. Nos NTC multi parois sont environ 100 fois plus résistifs que les meilleurs NTC multiparois mesurés dans la littérature et on est amené à se demander pourquoi les NTC fabriqués sous forme de tapis ont une si forte résistivité. La température d'élaboration des NTC peut expliquer cette différence. La température d'élaboration des tapis de NTC se situe entre $600^\circ C$ et $800^\circ C$ alors que dans d'autres techniques comme la CVD en catalyseur flottant, les températures d'élaboration sont supérieures à $1000^\circ C$. On remarque aussi que les fils de NTC fabriqués par CVD en catalyseur flottant ont de meilleures conductivités que ceux fabriqués à partir de tapis de NTC (voir figure 3.17).

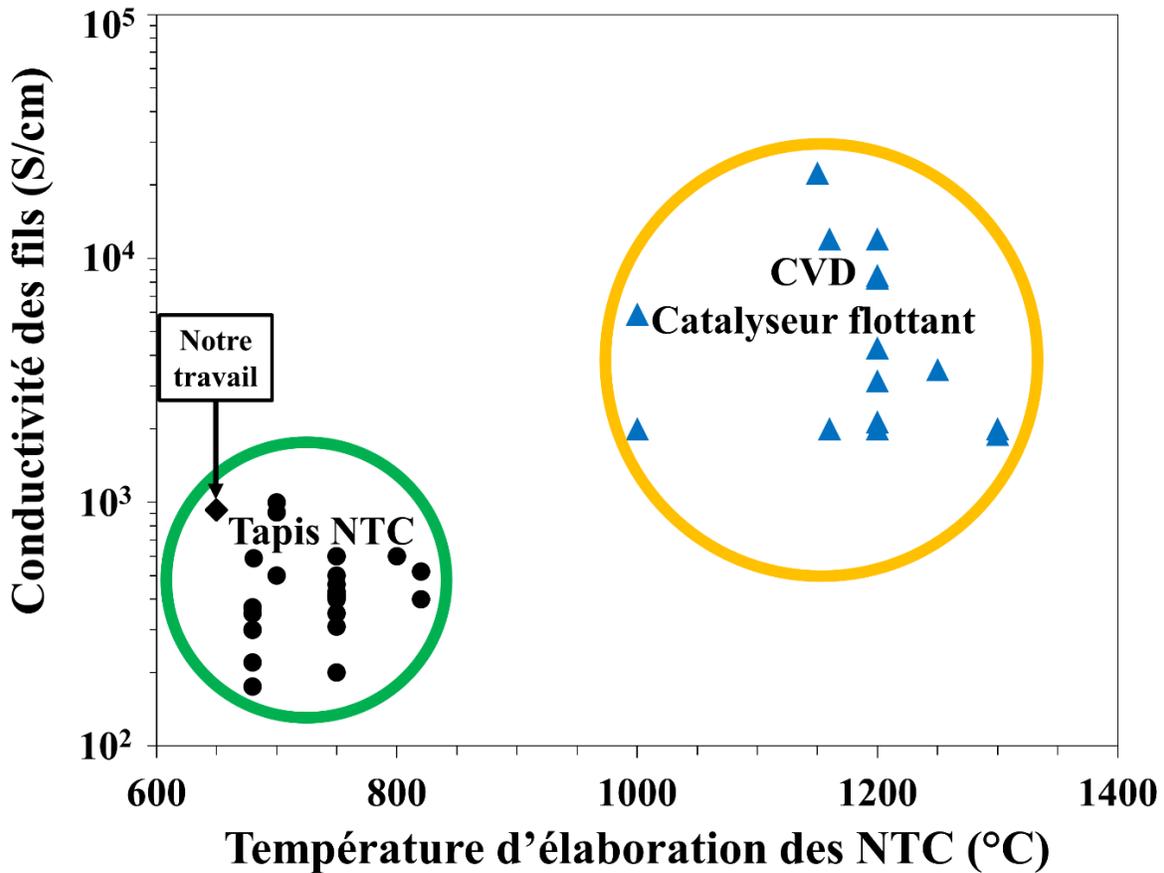


Figure 3.17 : Conductivité des fils de NTC en fonction de leurs températures d'élaboration et leurs techniques d'élaboration. Les ronds noirs sont les conductivités des fils fabriqués à partir d'un tapis de NTC et les triangles bleus sont les conductivités des fils fabriqués à partir d'un réacteur CVD en catalyseur flottant.

La différence de température d'élaboration peut expliquer la différence de performance électrique mais le taux de catalyseur de fer dans les NTC est aussi très différent entre ces deux techniques. Le taux de fer dans les NTC fabriqués sous forme de tapis est négligeable alors que pour la CVD en catalyseur flottant il est entre 5% m et 15% m. Cet important taux de fer peut expliquer pourquoi les fils fabriqués en CVD catalyseur flottant ont de meilleures performances. En effet, Ding [28] a montré que les particules de fer présentes dans le NTC pouvaient guérir les défauts du NTC lors

sa croissance. Ce mécanisme de suppression des défauts nécessitent que la distance de diffusion des défauts soit comparable à la distance entre les particules de fer présentes dans le NTC. Le taux de fer étant négligeable dans le cas de la croissance par tapis, ce mécanisme ne peut pas intervenir impliquant un taux de défauts plus important dans les NTC en tapis que les NTC fait en CVD par catalyseur flottant.

Comme mentionné précédemment, nos fils ainsi que ceux de la littérature [2], [7], [29]–[31], qui sont fabriqués à partir de tapis de NTC présentent tous un comportement semi-conducteur entre 3 K et 300 K alors que les fils fabriqués en filage direct après le réacteur de CVD en catalyseur flottant [32], [33] ainsi que les fils élaborés par voie liquide [34], [35] présentent tous un comportement métallique au-dessus de 100 K. Sachant que la chiralité des NTC impose qu’un tiers des parois du NTC soit métallique et le reste semi-conductrice, il est surprenant de ne pas trouver de comportement métallique dans les fils fabriqués à partir de tapis de NTC. Cette spécificité des fils fabriqués à partir de tapis de NTC est encore mal comprise mais nous y apporterons des réponses dans les chapitres suivants. Une des hypothèses que nous avançons est que la qualité des NTC n’est pas suffisante pour espérer voir un comportement métallique au-dessus de 100 K.

3.5 Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre nous avons montré que les fils fabriqués à partir de tapis de NTC avaient un comportement semi-conducteur et que l’étude du transport électronique par le biais de l’énergie d’activation réduite s’est révélée très utile pour voir les changements de comportement en fonction des différents traitements. Nous avons clairement identifié que le transport électronique est dominé par les interconnexions entre les NTC en dessous de 70 K alors qu’ils n’ont plus d’influence au-dessus et notamment à température ambiante. Les performances des fils et des nappes sont limitées par la conductivité intrinsèque du NTC au-dessus de 70 K. Dans notre matériau, la résistivité d’un faisceau de NTC de 23 nm de diamètre est d’environ 0.8 m Ω .cm ce qui est très proche de la conductivité d’un fil de NTC (1.07 m Ω .cm). Pour améliorer les performances des fils en NTC il est crucial d’améliorer la conductivité intrinsèque des faisceaux de NTC. Ceci passe obligatoirement par la diminution du nombre de défauts dans les NTC ou par le dopage. Les principaux résultats présentés dans ce chapitre ont fait l’objet d’une publication parue dans Carbon en 2018 [36].

3.6 Références du chapitre 3

- [1] M. B. Jakubinek *et al.*, « Thermal and electrical conductivity of array-spun multi-walled carbon nanotube yarns », *Carbon*, vol. 50, n° 1, p. 244-248, janv. 2012.
- [2] J. Foroughi, B. Kimiaghali, S. R. Ghorbani, F. Safaei, et M. Abolhasan, « Effect of conducting polypyrrole on the transport properties of carbon nanotube yarn », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 24, p. 7049-7053, oct. 2012.
- [3] J. F. Niven, M. B. Johnson, S. M. Juckes, M. A. White, N. T. Alvarez, et V. Shanov, « Influence of annealing on thermal and electrical properties of carbon nanotube yarns », *Carbon*, vol. 99, p. 485-490, avr. 2016.
- [4] A. Zabrodskii et K. Zinoveva, « Low-temperature conductivity and metal-insulator transition in compensated n-Ge », *Zh Eksp Teor Fiz*, vol. 86, p. 742, 1984.
- [5] C. Sasso *et al.*, « Polypyrrole (PPy) chemical synthesis with xylan in aqueous medium and production of highly conducting PPy/nanofibrillated cellulose films and coatings », *Cellulose*, vol. 18, n° 6, p. 1455-1467, déc. 2011.
- [6] M. Jouni, J. Faure-Vincent, P. Fedorko, D. Djurado, G. Boiteux, et V. Massardier, « Charge carrier transport and low electrical percolation threshold in multiwalled carbon nanotube polymer nanocomposites », *Carbon*, vol. 76, p. 10-18, sept. 2014.
- [7] J. Foroughi *et al.*, « Preparation and characterization of hybrid conducting polymer-carbon nanotube yarn », *Nanoscale*, vol. 4, n° 3, p. 940-945, 2012.
- [8] R. Menon, C. O. Yoon, D. Moses, A. J. Heeger, et Y. Cao, « Transport in polyaniline near the critical regime of the metal-insulator transition », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 24, p. 17685, 1993.
- [9] M. Miao, « Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns », *Carbon*, vol. 49, n° 12, p. 3755-3761, oct. 2011.
- [10] K. Liu, F. Zhu, L. Liu, Y. Sun, S. Fan, et K. Jiang, « Fabrication and processing of high-strength densely packed carbon nanotube yarns without solution processes », *Nanoscale*, vol. 4, n° 11, p. 3389, 2012.
- [11] T. Q. Tran, Z. Fan, P. Liu, S. M. Myint, et H. M. Duong, « Super-strong and highly conductive carbon nanotube ribbons from post-treatment methods », *Carbon*, vol. 99, p. 407-415, avr. 2016.
- [12] T. Iijima *et al.*, « Structural and Electrical Properties of Ozone Irradiated Carbon Nanotube Yarns and Sheets », *Mater. Express*, vol. 2, n° 4, p. 357-362, déc. 2012.
- [13] S. Agrawal, M. S. Raghuvver, H. Li, et G. Ramanath, « Defect-induced electrical conductivity increase in individual multiwalled carbon nanotubes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 19, p. 193104, mai 2007.
- [14] K. Wang, M. Li, Y.-N. Liu, Y. Gu, Q. Li, et Z. Zhang, « Effect of acidification conditions on the properties of carbon nanotube fibers », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 292, p. 469-474, févr. 2014.
- [15] F. Meng, J. Zhao, Y. Ye, X. Zhang, et Q. Li, « Carbon nanotube fibers for electrochemical applications: effect of enhanced interfaces by an acid treatment », *Nanoscale*, vol. 4, n° 23, p. 7464, 2012.
- [16] H. E. Misak, R. Asmatulu, M. O'Malley, E. Jurak, et S. Mall, « Functionalization of carbon nanotube yarn by acid treatment », *Int. J. Smart Nano Mater.*, vol. 5, n° 1, p. 34-43, janv. 2014.

- [17] B. Han *et al.*, « Enhancement of the twisted carbon nanotube fibers properties by drawing processing and acid treatment », *Mater. Des.*, vol. 143, p. 238-247, avr. 2018.
- [18] S. Picozzi *et al.*, « Ozone adsorption on carbon nanotubes: *Ab initio* calculations and experiments », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 22, n° 4, p. 1466-1470, juill. 2004.
- [19] B. B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*. San Francisco: W.H. Freeman, 1982.
- [20] C.-H. Sun, F. Li, Z. Ying, C. Liu, et H.-M. Cheng, « Surface fractal dimension of single-walled carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 69, n° 3, p. 033404, janv. 2004.
- [21] H. Yue *et al.*, « Fractal carbon nanotube fibers with mesoporous crystalline structure », *Carbon*, vol. 122, p. 47-53, oct. 2017.
- [22] X. Liang et W. Li, « Fractal and digital image processing to determine the degree of dispersion of carbon nanotubes », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 18, n° 5, p. 136, mai 2016.
- [23] J. Liang *et al.*, « A physics-based investigation of Pt-salt doped carbon nanotubes for local interconnects », in *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 2017, p. 35.5.1-35.5.4.
- [24] A. Todri-Sanial, J. Dijon, et A. Maffucci, Éd., *Carbon Nanotubes for Interconnects: Process, Design and Applications*. Springer International Publishing, 2017.
- [25] G. Chen, D. N. Futaba, S. Sakurai, M. Yumura, et K. Hata, « Interplay of wall number and diameter on the electrical conductivity of carbon nanotube thin films », *Carbon*, vol. 67, p. 318-325, févr. 2014.
- [26] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, et T. Thio, « Electrical conductivity of individual carbon nanotubes », *Nature*, vol. 382, n° 6586, p. 54-56, juill. 1996.
- [27] Y. Wei, K. Jiang, X. Feng, P. Liu, L. Liu, et S. Fan, « Comparative studies of multiwalled carbon nanotube sheets before and after shrinking », *Phys. Rev. B*, vol. 76, n° 4, p. 045423, juill. 2007.
- [28] F. Ding, « Theoretical study of the stability of defects in single-walled carbon nanotubes as a function of their distance from the nanotube end », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 24, p. 245409, déc. 2005.
- [29] J. Foroughi *et al.*, « Highly Conductive Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Yarn », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, n° 37, p. 5859-5865, oct. 2014.
- [30] Q. W. Li *et al.*, « Structure-Dependent Electrical Properties of Carbon Nanotube Fibers », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 20, p. 3358-3363, sept. 2007.
- [31] M. Zhang *et al.*, « Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets », *Science*, vol. 309, n° 5738, p. 1215-1219, août 2005.
- [32] A. Lekawa-Raus, K. Walczak, G. Kozłowski, M. Wozniak, S. C. Hopkins, et K. K. Koziol, « Resistance-temperature dependence in carbon nanotube fibres », *Carbon*, vol. 84, p. 118-123, avr. 2015.
- [33] J. S. Bulmer *et al.*, « Photonic Sorting of Aligned, Crystalline Carbon Nanotube Textiles », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 12977, déc. 2017.
- [34] L. Piraux, F. Abreu Araujo, T. N. Bui, M. J. Otto, et J.-P. Issi, « Two-dimensional quantum transport in highly conductive carbon nanotube fibers », *Phys. Rev. B*, vol. 92, n° 8, p. 085428, août 2015.
- [35] N. Behabtu *et al.*, « Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity », *science*, vol. 339, n° 6116, p. 182-186, 2013.

- [36] Y. Dini, J. Faure-Vincent, et J. Dijon, « How to overcome the electrical conductivity limitation of carbon nanotube yarns drawn from carbon nanotube arrays », *Carbon*, vol. 144, p. 301-311, avr. 2019.

Chapitre 4 : Amélioration de la conductivité des fils en nanotubes de carbone par dopage et recuit à plus de 2000 °C

4.1 Dopage au chlorure de platine IV (PtCl₄)

4.1.1 Méthodes expérimentales

Dans ce travail nous utilisons du chlorure de platine IV (PtCl₄), acheté chez Sigma-Aldrich et possédant une pureté de 99.9 %m. Le PtCl₄ solide est solubilisé dans un solvant pur. Pour mettre au point la solution dopante à base de PtCl₄, je me suis basé sur le travail fait dans le laboratoire lors du projet européen GLADIATOR dans laquelle la solution de PtCl₄ a été développée pour le dopage du graphène. A la lumière de ce travail, nous avons testé deux concentrations (1 et 10 mmol/l) et utilisé trois solvants (acétonitrile, nitrométhane et éthylène glycol). Nous n'avons pas observé de changement d'efficacité avec l'augmentation de la concentration. L'utilisation de l'éthylène glycol comme solvant a montré une moins bonne efficacité de dopage. Le nitrométhane et l'acétonitrile permettent une efficacité de dopage similaire mais grâce à une température d'évaporation plus faible et par souci de facilité d'expérimentation, nous avons uniquement utilisé l'acétonitrile comme solvant. La solution que nous utilisons pour doper nos échantillons est une solution de 1 mmol/l de PtCl₄ dans de l'acétonitrile.

Deux techniques sont utilisées pour mettre en œuvre la solution dopante : la première est une technique de trempage et la seconde est une technique appelé « *drop casting* ». La première consiste à tremper une nappe de NTC dans la solution pendant 5 min puis à la sortir et appliquer une torsion pour fabriquer un fil. Ensuite, le fil est séché dans les conditions atmosphériques (température, pression et air ambiant) pendant au moins une heure. La deuxième technique (« *drop casting* ») consiste à déposer des gouttes de solutions dopantes sur les échantillons. Préalablement les échantillons en NTC sont connectés à leurs électrodes et sont posés sur une plaque chauffante à 100°C pour permettre une évaporation rapide du solvant afin de ne laisser que le PtCl₄ sur les NTC. Dix gouttes de solutions dopantes sont déposées sur les échantillons en faisant bien attention de déposer une nouvelle goutte qu'après évaporation totale de la précédente (environ 30 secondes).

4.1.2 Amélioration de la conductivité à température ambiante

Comme mentionné dans la section précédente, les nanotubes de carbone sont généralement des semi-conducteurs de type *p*. Dans ce travail, nous utilisons le PtCl₄ comme dopant de type *p* car il a une bonne efficacité de dopage des NTC [1]. De façon similaire aux autres chlorures métalliques utilisés pour doper les NTC, tels que l'AuCl₃ [2], le FeCl₃[3] ou le CuCl₂ [4], le PtCl₄ s'adsorbe en surface du NTC impliquant un transfert de charge (trou) du PtCl₄ au NTC [5].

Une nappe et un fil de NTC ont été dopés en utilisant la technique de *drop casting* et un autre fil a été dopé en utilisant la technique de trempage (voir la section précédente pour plus de détails expérimentaux). Nous avons mesuré les spectres Raman de chacun de ces échantillons pour observer l'influence du dopage (voir figure 4.1 a et b).

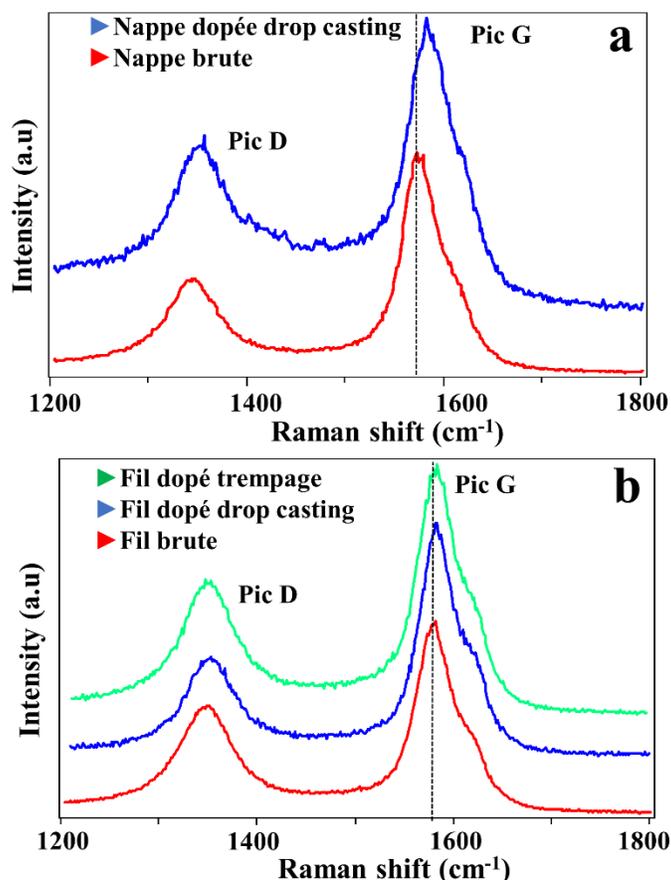


Figure 4.1: Spectres Raman des fils dopés et du fil brut (a) et de la nappe dopée et brut (b).

Les ratios des intensités du pic G et du pic D (I_G/I_D) sont inchangés par le traitement indiquant que le dopage au $PtCl_4$ n'endommage pas la qualité structurale des NTC et confirme ainsi l'adsorption du $PtCl_4$ en surface du NTC. La position du pic G des échantillons dopés se décalent vers des nombre d'ondes plus important après dopage indiquant un transfert de charge de type p (trou) [6]. Le décalage du pic G est plus important pour la nappe dopée que les fils dopés. On en déduit que l'efficacité de dopage est meilleure dans le cas de la nappe que dans le cas des fils [6]. Ce résultat est cohérent avec les performances électriques des échantillons dopés (voir figure 4.2). L'efficacité de dopage est mesurée en regardant le facteur d'amélioration définie comme étant le ratio de la résistance brute sur la résistance dopée :

$$\text{Facteur d'amélioration} = \frac{R_{Brut}}{R_{Dopé}}$$

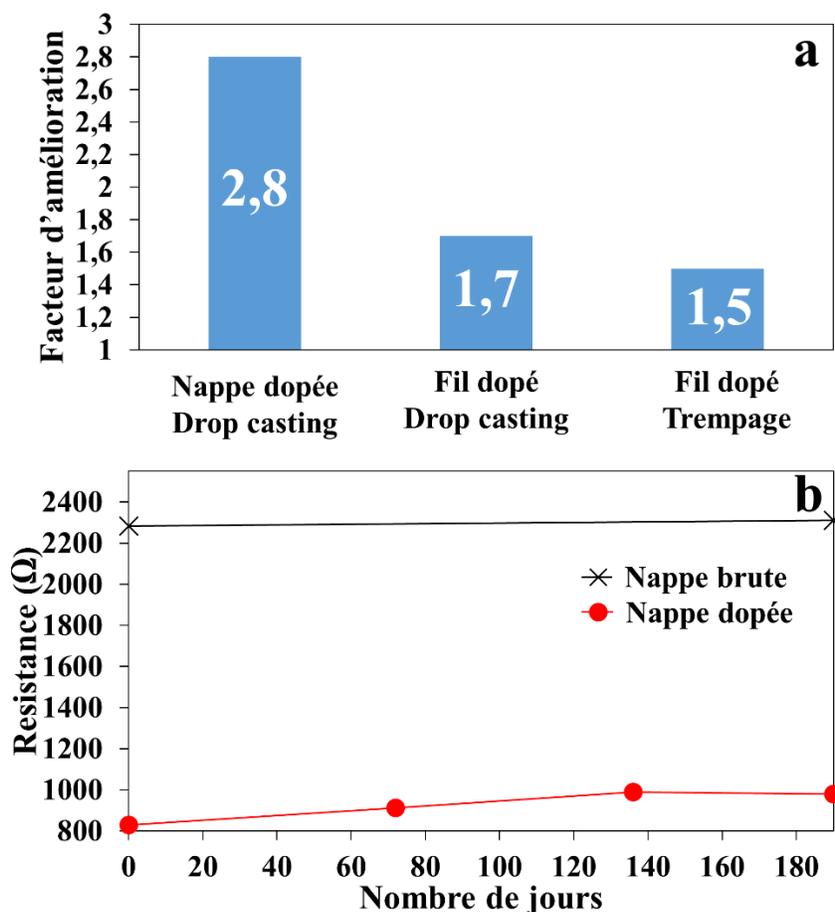


Figure 4.2 : Facteurs d'amélioration pour la nappe et le fil dopés par drop casting et fil dopé par trempage (a) et stabilité dans le temps de la résistance de la nappe dopée (b).

La nappe dopée en *drop casting* présente la meilleure efficacité de dopage, la résistance de l'échantillon diminue d'un facteur 2.8 après dopage. Cette forte amélioration des performances électriques (baisse d'un facteur 3 de la résistivité) ainsi qu'une très grande stabilité dans le temps (augmentation de la résistance de 15% en 190 jours, figure 4.2b) fait du $PtCl_4$ un excellent dopant pour les nappes en NTC. En revanche, le facteur d'amélioration est plus faible pour les fils dopés avec seulement de 1.7 par *drop casting* et 1.5 par trempage. La différence d'amélioration entre une nappe et fil dopé par la technique de *drop casting* s'explique par la différence d'organisation des NTC. Comme expliqué dans le chapitre 3, la nappe est un arrangement en deux dimensions de faisceaux de NTC alors que le fil est fait d'un arrangement compact de faisceaux de NTC. Lors du traitement, le dopant peut facilement atteindre tous les faisceaux de la nappe alors qu'il reste probablement en surface du fil ne permettant pas de doper tous les faisceaux. La technique de dopage par trempage a été développée afin de permettre au dopant d'atteindre tous les NTC car, lors du trempage de la nappe dans la solution, tous les faisceaux de NTC se retrouvent en contacts avec le dopant. Cependant, les performances de cette technique de dopage sont inférieures à celle du *drop casting*. Il est probable que lors du trempage, moins de dopant se retrouve adsorbé sur les

Chapitre 4 : Amélioration de la conductivité des fils en nanotubes de carbone par dopage et recuit à plus de 2000 C

NTC que dans le cas du *drop casting*. En solution, le mécanisme d'adsorption du dopant (PtCl_4) sur les NTC est en compétition avec le fait de rester en solution alors que pour le *drop casting* l'évaporation totale du solvant impose au dopant de rester en surface des NTC.

4.1.3 Effet du dopage sur le transport électronique.

Afin d'optimiser le dopage, il est important de comprendre son influence sur le transport électronique dans les fils et les nappes de NTC en mesurant la résistance des échantillons dopés entre 3 K et 350 K (voir figure 4.3).

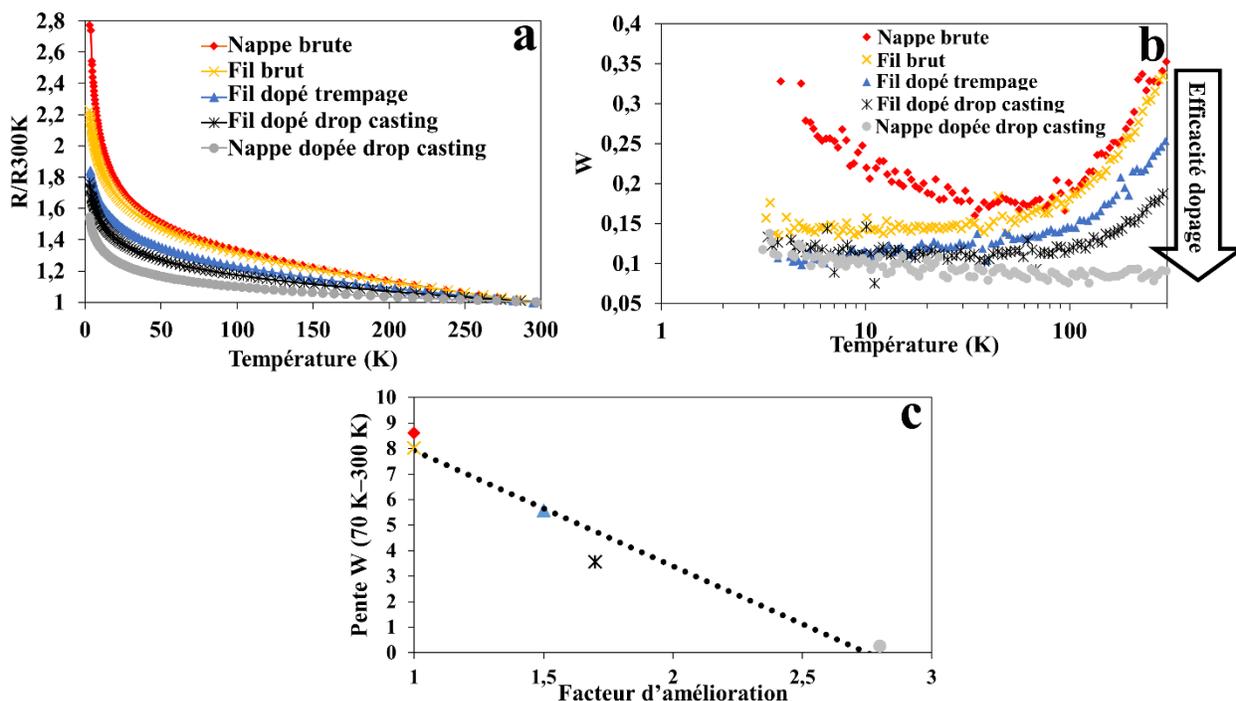


Figure 4.3 : Résistances normalisées à 300 K (a) et énergies d'activation réduites (b) en fonction de la température pour la nappe brute (losanges rouges), fil brut (croix oranges), fil dopé en trempage (triangles bleus), fil dopé par drop casting (étoiles noires) et nappe dopée par drop casting (ronds gris). (c) pente du W entre 70 K et 300 K en fonction du facteur d'amélioration du dopage (la ligne en pointillée est un guide pour les yeux).

La variation de la résistance entre 3 K et 300 K diminue avec l'efficacité du dopage. La nappe et fil brut ont respectivement une variation de 2.8 et 2.2. La nappe dopée par *drop casting* (facteur d'amélioration 2.8) a une variation de seulement 1.6 alors que les fils dopés par *drop casting* et trempage ont une variation d'environ 1.8 (figure 4.3a). La diminution de la variation de la résistance entre 3 K et 300 K indique que le transport électronique dans les NTC est facilité après dopage et que le caractère semi-conducteur des échantillons est diminué.

Cette analyse est confirmée par le comportement en température de l'énergie d'activation réduite (figure 4.3b). Les échantillons dopés présentent des énergies d'activation réduites W plus faibles

Chapitre 4 : Amélioration de la conductivité des fils en nanotubes de carbone par dopage et recuit à plus de 2000 C

que les échantillons bruts. En dessous de 70 K, l'énergie d'activation réduite des échantillons dopés est considérablement diminuée indiquant que le PtCl₄ améliore les interconnexions entre les NTC.

Nous avons déjà montré dans le chapitre précédent que le dopage ozone et acide était directement observable par une baisse de la pente du W au-dessus de 70 K. Mais, là où le changement de pente était le même pour l'acide et l'ozone, le traitement PtCl₄ révèle que la pente du W au-dessus de 70 K est directement corrélée à l'efficacité de dopage. Par exemple, la nappe dopée par *drop casting* qui possède la meilleure efficacité de dopage (2.8) présente la plus faible pente de W au-dessus de 70 K (figure 4.3c).

Cette expérience de dopage (PtCl₄) a confirmé les observations faites sur le dopage à l'acide et à l'ozone dans le chapitre précédent mais, grâce à sa très bonne efficacité, elle nous a aussi permis de mettre en évidence que la pente du W au-dessus de 70 K était directement déterminée par l'efficacité de dopage. De plus, l'évolution de la pente du W en dessous de 70 K indique si le dopant est adsorbé (baisse du W) ou chimisorbé (augmentation du W) à la surface des NTC. L'analyse de la conductivité entre 3 K et 300 K par l'utilisation de l'énergie d'activation réduite se révèle être un puissant outil pour analyser l'efficacité et les mécanismes de dopage.

4.1.4 Nappes de NTC empilées

Nous avons vu précédemment que le dopage de la nappe de NTC par la technique de *drop casting* était la plus efficace. Malheureusement, nous n'avons pas pu obtenir de telles efficacités de dopage pour des fils. Le but du travail présenté dans cette partie est de fabriquer un fil avec la même efficacité de dopage que la nappe (i.e. 2.8). Pour cela nous dopons la nappe de NTC par *drop casting* et ensuite nous lui appliquons une torsion pour en faire un fil. Etant donné la fragilité de la nappe, nous ne pouvons pas faire l'expérience sur une seule nappe, c'est la raison pour laquelle nous en empilons plusieurs pour augmenter la tenue mécanique. Figure 4.4a présente une photo du montage permettant d'empiler plusieurs nappes les unes sur les autres.

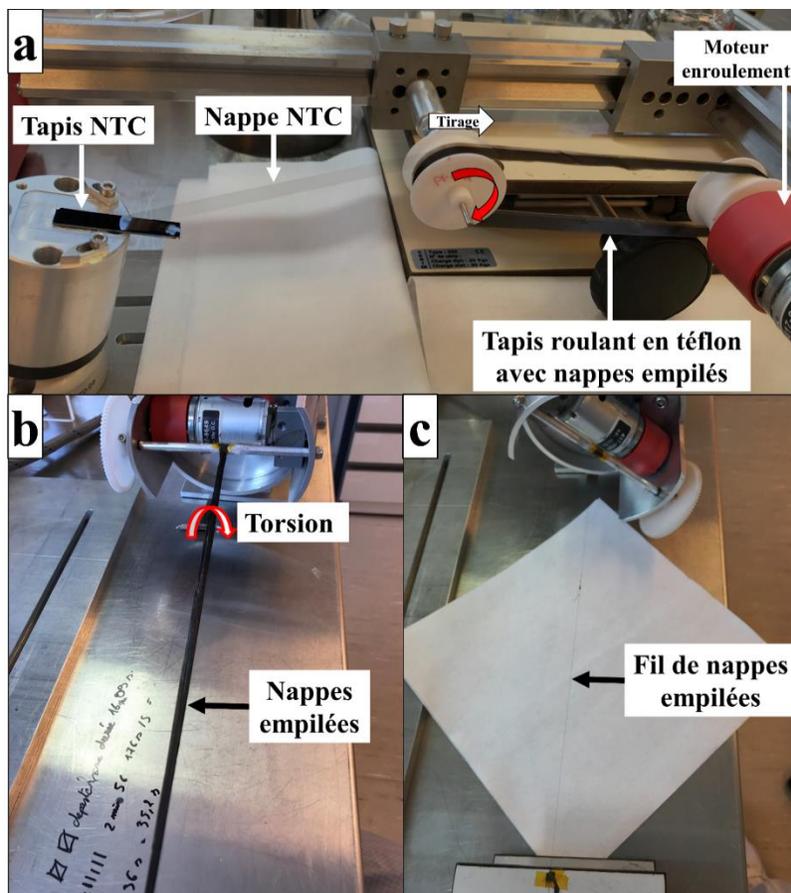


Figure 4.4 : Photos du dispositif expérimental pour empiler des nappes de NTC. (a) est une photo de la façon dont sont empilées les nappes, (b) est une feuille de nappes empilées montée sur la machine de torsion et (c) est le fil issu de la feuille après torsion.

Après avoir empilé plusieurs nappes les unes sur les autres, les nappes empilées sont densifiées pour former une sorte de feuille de NTC. Ensuite, cette feuille est décollée du ruban en téflon et installée sur la machine de torsion (figure 4.4b). Après torsion, la nappe empilée se transforme en fil (figure 4.4c). Nos quatre échantillons ont été fabriqués à partir du même tapis de NTC. Pour avoir deux références brutes, nous avons fabriqué un fil avec une seule nappe (A) et nous avons fabriqué un fil à partir de 17 nappes empilées (B). Nous avons fabriqué deux fils dopés à partir des nappes empilées : le premier (C) est constitué de 9 nappes empilées entre lesquelles a été déposé un film de solution dopante dont on attend l'évaporation totale avant de déposer une nouvelle nappe et le deuxième (D) est constitué de 47 nappes empilées sur lesquelles a été déposé la solution dopante par-dessus les 47 nappes. Les résultats électriques de cette expérience sont très surprenants voir table 4.1.

Chapitre 4 : Amélioration de la conductivité des fils en nanotubes de carbone par dopage et recuit à plus de 2000 C

Table 4.1: Performances électriques à 300 K des fils issus de l'empilement de nappes de NTC.

Echantillons	Diamètre (μm)	Résistivité (mΩ.cm)	Résistance linéique (Ω/mm)	Résistance linéique équivalente par nappe (Ω/mm)	Facteur amélioration par rapport à B
A : Fil brut avec 1 nappe	9,5	1,7	234	234	-
B : Fil brut avec 17 nappes empilées	33	2,3	27	459	-
C: Fil dopé avec 9 nappes empilées avec dopant entre	32	2,7	34	306	1,5
D : Fil dopé avec 47 nappes empilées avec dopant par-dessus	74	2,5	5,7	268	1,7

Le fil fait d'une seule nappe de NTC (A) a une résistance linéique de 234 Ω/mm. Comme vu dans le chapitre précédent, la nappe et le fil ont une résistance linéique similaire donc on peut raisonnablement considérer qu'une nappe de NTC a aussi une résistance linéique d'environ 234 Ω/mm. Le fil brut (B) constitué de 17 nappes empilées a une résistance linéique de 27 Ω/mm. Si l'on considère 17 nappes en parallèles, la résistance linéique attendue de l'ensemble devrait être d'environ 14 Ω/mm (= 234/17 Ω/mm) soit deux fois moins que la valeur expérimentale. Ce résultat montre qu'empiler des nappes de NTC semble dégrader la conductivité intrinsèque de la nappe de NTC. Grâce aux énergies d'activation réduites en fonction de la température (figure 4.5) nous remarquons qu'en dessous de 70 K, le W de l'échantillon (B) augmente et que sa pente devient plus négative (par rapport à A) indiquant que le transport électronique passe du régime critique au côté isolant de la transition métal-isolant. Au regard de ces résultats, on en déduit que lors de l'empilement des nappes, la connexion électrique entre les NTC de deux nappes est moins bonne que la connexion entre NTC d'une même nappe. Il en résulte une moins bonne connectivité entre NTC dans l'empilement d'où l'augmentation observée de la résistance linéique.

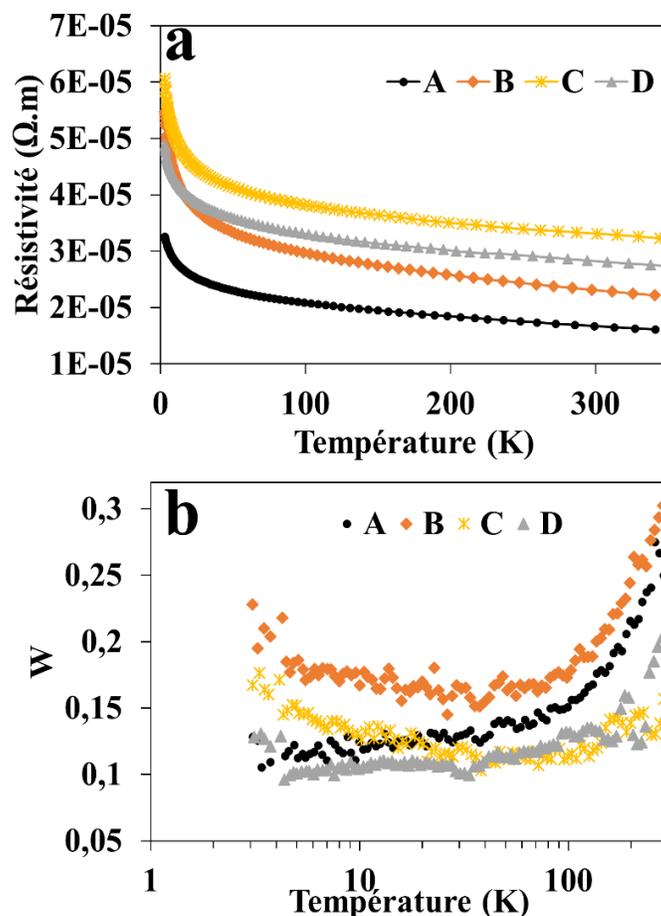


Figure 4.5 : Résistivités (a) et énergies d'activation réduites (b) pour le fil brut avec une nappe (A), le fil brut de 17 nappes (B), les fils dopés avec 9 nappes (C) et avec 47 nappes (D).

Pour évaluer l'efficacité du dopage il est utile de comparer les résistances linéiques ramenées à une seule nappe. En effet, les résistivités sont trop influencées par la densité du fil et les résistances linéiques seules ne peuvent pas être comparées car les échantillons n'ont pas été élaborés avec le même nombre de nappes. Les échantillons dopés C et D révèlent une résistance linéique par nappe plus faible que celle de l'échantillon brut B. Le facteur d'amélioration est de 1.5 pour l'échantillon C et de 1.7 pour l'échantillon D. Malheureusement, on est très loin du facteur d'amélioration d'une nappe dopée (2.8) mais étonnement proche de celui d'un fil dopé (1.5-1.7).

Cependant, le comportement de la résistance en température des nappes empilées dopées est très intéressant (voir figure 4.5a et b). La solution dopante a été évaporée entre les 9 nappes de l'échantillon C pour permettre à tous les NTC d'être en contact avec le dopant. Cet effet est confirmé par la faible pente du W au-dessus de 70 K. Par contre, étant donné la pente négative du W en dessous de 70 K (côté isolant de la transition métal-isolant), cette technique dégrade le contact électrique entre les NTC dû probablement à l'isolement des nappes entre elles (dépôt d'une fine couche de $PtCl_4$). Dans le cas de l'échantillon D, où la solution dopante a été mise en surface des 47 nappes, on observe que le W au-dessus de 70 K est moins faible que pour C indiquant que moins

Chapitre 4 : Amélioration de la conductivité des fils en nanotubes de carbone par dopage et recuit à plus de 2000 °C

de NTC ont été dopés. Cependant les contacts électriques entre NTC ont été légèrement améliorés (W plus faible en dessous de 70 K).

Nous n'avons pas réussi à obtenir une performance équivalente à celle de la nappe dopée car nous avons été confrontés à d'autres limitations. Empiler des nappes de NTC les unes sur les autres dégrade leur conductivité. De plus une quantité trop importante de solution dopante détériore les contacts entre NTC (ou entre les nappes). Finalement, la technique mise en œuvre dans cette partie ne s'est pas révélée plus efficace que le dopage par *drop casting* d'un fil de NTC. Il est important de noter que les études sur le transport électronique effectuées dans les sections précédentes nous ont permis de bien identifier les facteurs limitant le transport électronique dans le fil. Un autre point intéressant soulevé par cette expérience est que l'empilement des nappes de NTC permet de fabriquer des fils de NTC de gros diamètres (74 μm).

Une voie d'amélioration serait de doper seulement une nappe de NTC par *drop casting* et d'en faire un fil mais, pour avoir essayé, cette technique est très difficilement réalisable. En effet, si la nappe est posée sur un substrat après dopage, elle y adhère très fortement et il est impossible de l'en détacher sans l'endommager. D'autre part, si l'on veut effectuer le *drop casting* sur une nappe suspendue, cette dernière se densifie immédiatement par capillarité au contact de la goutte de solution dopante perdant ainsi sa structure en deux dimensions cruciale pour atteindre une bonne efficacité de dopage.

4.2 Recuit à plus de 2000 °C

4.2.1 Méthodes expérimentales

Afin d'atteindre des températures de plus de 2000 °C, nous avons dû développer notre propre technique de recuit car, il existe très peu de fours pouvant atteindre de telles températures et nous n'en avons pas à notre disposition. Nous avons pu atteindre ces températures en modifiant notre réacteur CVD à filaments chauds de croissance de tapis de NTC décrit dans le chapitre 2. Notre réacteur de croissance dispose d'une raquette de filaments en carbone qui peuvent être alimentés par une puissance maximale de 1000 W. Lors de la croissance de nos tapis de NTC, la raquette est montée avec 6 filaments en parallèle et alimentée par une puissance de 600 W soit une puissance de 100 W par filament, entraînant un échauffement du filament à environ 1500 °C. Afin d'atteindre des températures très élevées, nous n'installons qu'un seul filament en carbone dans la raquette (voir figure 4.1a) que nous alimentons avec une puissance électrique allant jusqu'à 400 W. Pour que le fil en NTC soit à la même température que le filament en carbone, nous l'entourons autour du filament pour permettre un très bon contact thermique (voir le schéma du montage en figure 4.1b).

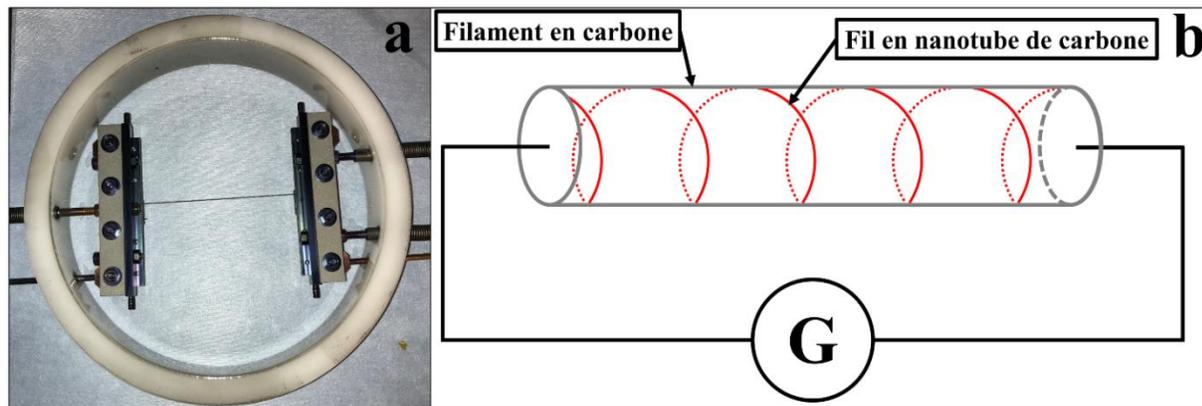


Figure 4.6 : Photo de la raquette avec un filament en carbone installé (a). Schéma d'un filament en carbone (cylindre gris) avec son fil en NTC (rouge) entouré autour et alimenté par un générateur de courant G (b).

Le filament en carbone installé sur la raquette est fourni par la société Entegris et fait 9.2 cm de longueur et 0.5 mm de diamètre. La raquette est montée dans le réacteur CVD et les expériences de recuit sont toutes faites sous vide secondaire (en dessous de 10^{-4} Pa). A cause de la résistance électrique du filament et la limitation en tension (40 V) de l'alimentation, il n'est pas possible de dépasser une puissance de 400 W par filament. Le temps de recuit est adaptable mais dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas dépassé 72 heures.

Notre dispositif ne nous permet pas de mesurer la température du filament car les pyromètres ne fonctionnent pas pour une température si localisée. Cependant, étant donné que nous sommes sous vide et que nous connaissons la résistance électrique d'un filament en carbone et la puissance électrique délivrée nous pouvons facilement calculer sa température en utilisant la loi de Stefan-Boltzmann. Les performances intrinsèques du filament en carbone, comme l'évolution de sa résistivité en fonction de la température et son émissivité, sont fournis par le fabricant Entegris [7]. On peut ainsi en déduire la température du filament en carbone en fonction de la puissance délivrée (voir figure 4.7). Dans notre étude, nous utilisons trois puissances différentes 200 W, 300 W et 400 W qui correspondent respectivement à des températures du filament de 2010 °C, 2250 °C et 2440 °C.

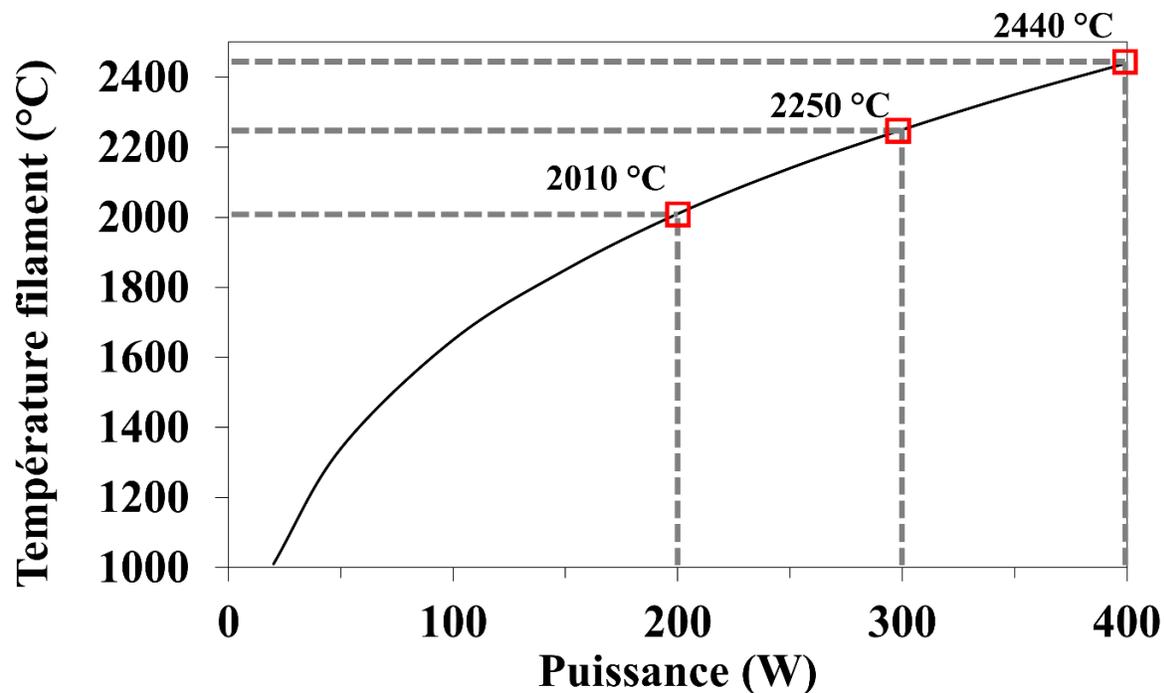


Figure 4.7 : Températures calculées du filament en carbone en fonction de la puissance électrique délivrée (courbe noire).

4.2.2 Influence du recuit sur la structure des NTC

Les traitements à très haute température (supérieur à 2000 °C) des NTC permet d'améliorer leur qualité structurale [8]. Nous avons recuit les fils de NTC à trois températures (2010 °C, 2250 °C et 2440 °C) pendant des durées différentes. Nous avons effectué des images MEB d'un fil brut en NTC (figure 4.8a-c) avant et après avoir été recuit pendant 8 heures à 2250 °C (figure 4.8d-f).

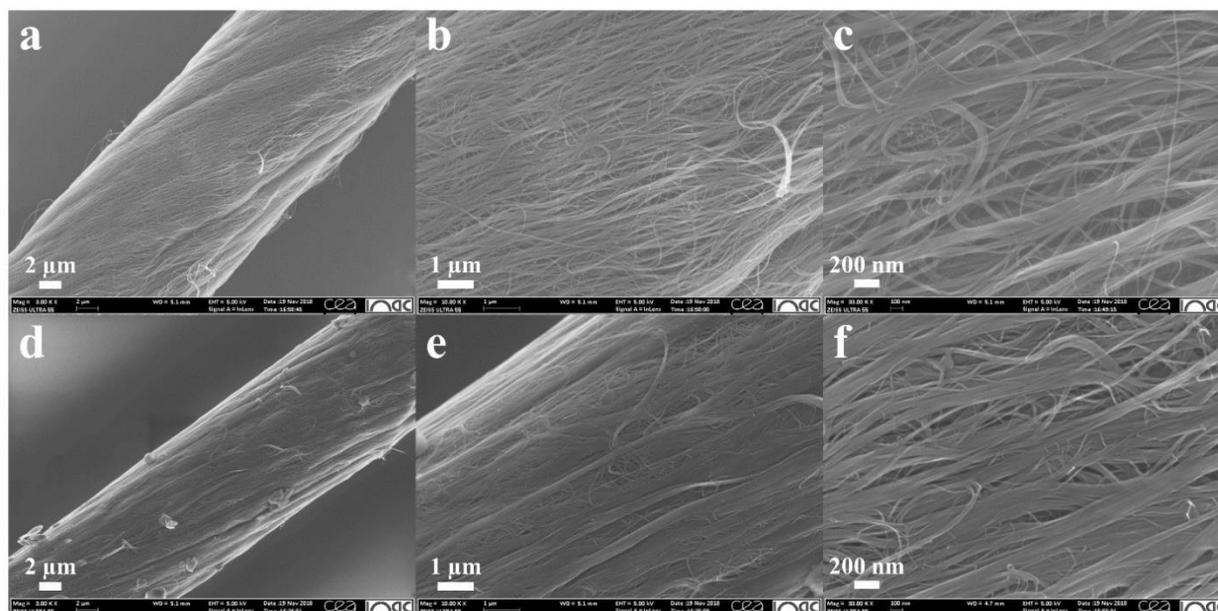


Figure 4.8 : Images MEB à trois grossissements ($\times 3000$, $\times 10000$ et $\times 33000$) d'un fil de NTC brut avant recuit (a, b, c) et d'un fil recuit à 2250 °C pendant 8 heures (d, e, f).

Les images MEB montrent que le fil de NTC garde son intégrité et ne semble pas détérioré après le recuit. De plus, en comparant les images de la figure 4.8c et f, on observe que le fil de NTC est plus dense et que les NTC sont mieux alignés. Nous avons aussi effectué les spectres Raman des échantillons recuits pour connaître l'influence du recuit sur la qualité structurale des NTC. Nous nous sommes particulièrement intéressés au rapport de l'intensité du pic G sur celle du pic D (I_G/I_D). Il a été montré que ce ratio pouvait être relié à une densité de défauts dans les NTC [9]–[11]. Les spectres Raman du fil brut et des fils recuits dans différentes conditions sont présentés en figure 4.9a.

Chapitre 4 : Amélioration de la conductivité des fils en nanotubes de carbone par dopage et recuit à plus de 2000 °C

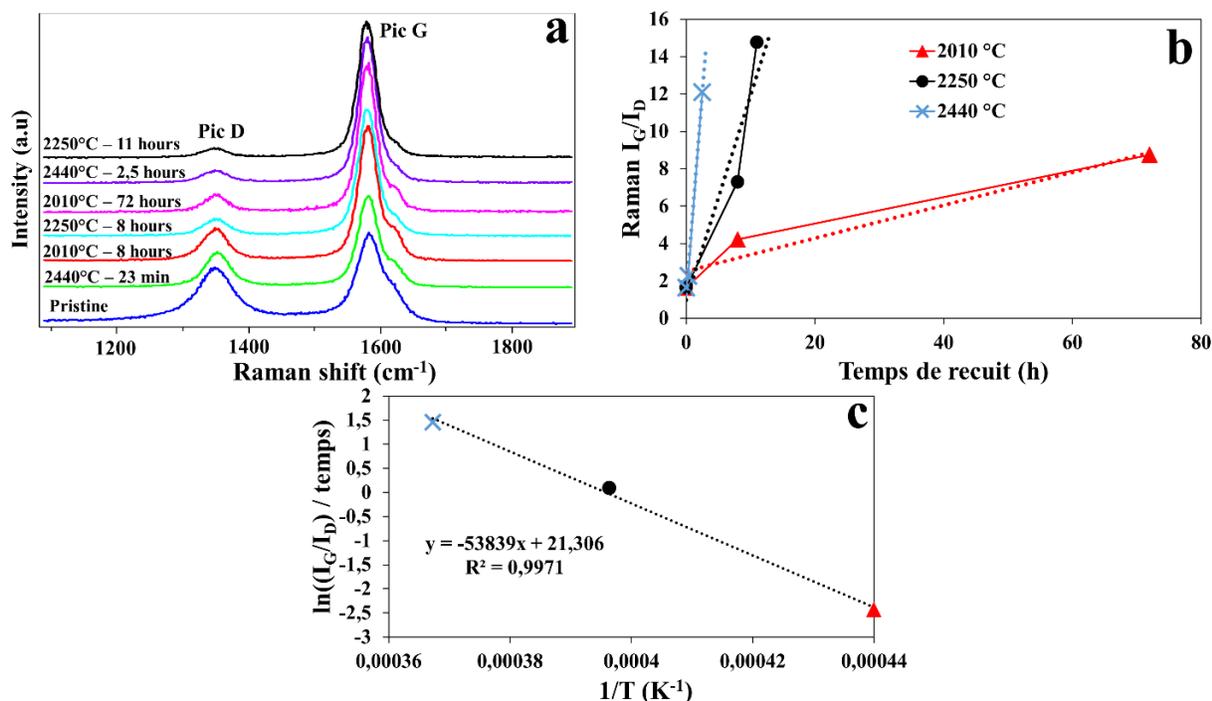


Figure 4.9 : Spectres Raman des échantillons recuits (a), I_G/I_D en fonction de la température et du temps de recuit (b) et graphique d'Arrhenius des données en figure b (c).

Conformément aux travaux de la littérature [12]–[14], nous observons une augmentation notable du rapport I_G/I_D et donc une amélioration de la qualité structurale des NTC avec les recuits à plus de 2000 °C (voir figure 4.9a). La meilleure qualité structurale des NTC est obtenue après un recuit à 2250 °C pendant 11 heures : le rapport I_G/I_D augmente d'une décennie passant de 1.6 pour le fil brut à 15 pour le fil recuit. En figure 4.9b, les rapports I_G/I_D sont présentés en fonction de la température et du temps de recuit. On observe clairement que l'augmentation de la qualité structurale des NTC (I_G/I_D) en fonction du temps dépend très fortement de la température du recuit : au plus la température est élevée, au plus la qualité structurale des NTC s'améliore rapidement.

Le rapport I_G/I_D peut être utilisé pour suivre l'évolution de la concentration de défauts dans les NTC [15]–[17]. A plus de 2000 °C, on peut considérer qu'il y a une réaction chimique de réparation des défauts dans les NTC. Ainsi, la pente du I_G/I_D en fonction du temps, représente une vitesse de réaction et est matérialisée par une droite en pointillé pour chaque température dans la figure 4.9b. Cette pente est reliée à une constante de réaction. On remarque facilement que la constante de réaction augmente avec l'augmentation de la température (2010°C, 2250 °C, 2440 °C). En traçant les constantes de réaction déterminées en figure 4.9b sur un graphique d'Arrhenius on observe qu'elles s'alignent très bien le long d'une droite (figure 4.9c). Nous pouvons ainsi déterminer que l'énergie d'activation de réparation des défauts dans les NTC est de 445 kJ/mol ou encore 4.6 eV. L'énergie de formation des défauts typiques du graphène et des NTC (défauts Dienes) a une valeur similaire de 5 eV [18]–[20]. L'analyse du signal Raman I_G/I_D des fils de NTC recuit à plus de 2000 °C montre que lors de ce traitement, les défauts de type Dienes sont réparés dans les NTC.

Ce travail est le premier à mesurer expérimentalement l'énergie nécessaire pour réparer les défauts de types Dienes dans les nanotubes de carbone.

4.2.3 Influence du recuit sur la conductivité du fil en NTC

L'amélioration de la structure des NTC par les recuits à hautes températures diminue de façon importante la résistivité des fils de NTC dans les conditions atmosphériques. La résistivité diminue linéairement avec l'augmentation de rapport I_G/I_D (voir figure 4.10a). Elle diminue d'un facteur 2 passant 1.6 mΩ.cm pour un I_G/I_D de 2 (fil brut) à 0.76 mΩ.cm pour un I_G/I_D de 15 (fil recuit à 2250 °C pendant 11 heures). Cette dernière valeur de résistivité (0.76 mΩ.cm) est un nouveau record mondial pour des fils de NTC non dopés fabriqués à partir de tapis de NTC dont les résistivités ont, jusqu'à présent, toujours été limitées au-dessus de 1.0 mΩ.cm (voir chapitre 1). Cette expérience est la confirmation qu'une bonne qualité structurale des NTC est cruciale pour obtenir des fils avec de fortes conductivités électriques.

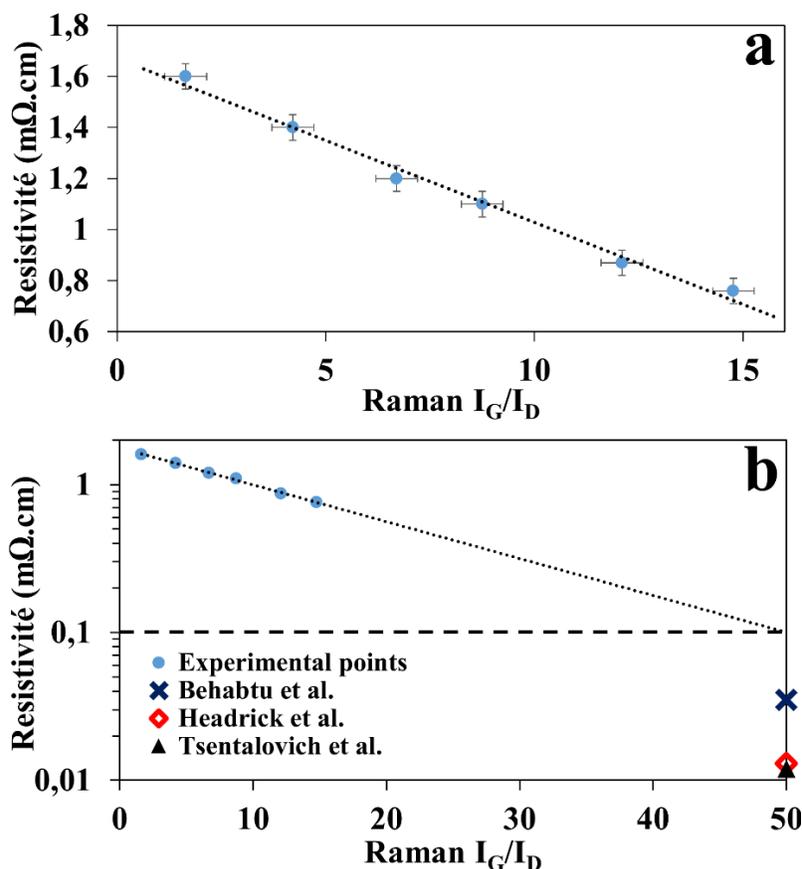


Figure 4.10 : Résistivités des fils de NTC en fonction du I_G/I_D (a) la droite noire en pointillé est une régression linéaire des résistivités. Même graphique que le (a) mais en extrapolant aux qualités des fils de la littérature ($I_G/I_D \approx 50$).

Chapitre 4 : Amélioration de la conductivité des fils en nanotubes de carbone par dopage et recuit à plus de 2000 °C

En extrapolant la relation linéaire (figure 4.10a) entre la résistivité du fil et la qualité structurale des NTC pour des valeurs de I_G/I_D beaucoup plus importantes, on remarque que la résistivité du fil de NTC ne passera pas en-dessous de $100 \mu\Omega.cm$ même pour des rapports I_G/I_D très élevés (figure 4.10b). Cependant, d'après la littérature, les plus faibles résistivités des fils en NTC sont aux alentours de $12 \mu\Omega.cm$ pour des I_G/I_D d'environ 50 [21]–[23]. Ainsi, la qualité structurale des NTC n'est pas le seul paramètre limitant les performances électriques des fils fabriqués à partir de tapis de NTC. Il est possible que l'utilisation de NTC à plusieurs parois ou leurs organisations en faisceaux soit à l'origine des moins bonnes performances électriques. Nous discuterons de ces limitations dans la suite.

Nous avons remarqué que les conditions atmosphériques (air, température ambiante, pression atmosphérique) avaient un impact important sur les performances électriques des fils en NTC recuits alors qu'elles n'ont aucune influence sur celles des fils bruts. Nous présentons les résultats obtenus sur le fil recuit à $2250^\circ C$ pendant 8 heures (figure 4.11a et b) mais tous les fils recuits présentent un comportement similaire.

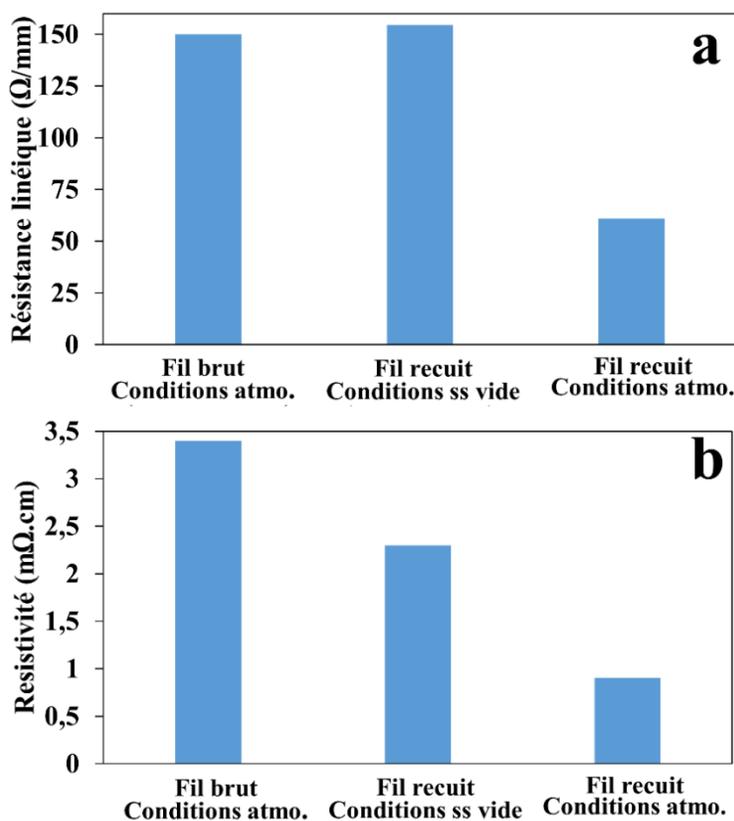


Figure 4.11 : Résistances linéiques (a) et résistivités (b) d'un fil brut en condition atmosphérique (atmo.), d'un fil recuit en condition sous vide et d'un fil recuit en condition atmosphérique. Le fil recuit a subi une température de $2250^\circ C$ pendant 8 heures.

La résistance linéique du fil recuit mesurée sous vide est la même que celle du fil brut (figure 4.11a). Comme déjà observé par les images MEB et la spectroscopie Raman, ce résultat confirme que le recuit ne dégrade pas le fil en NTC. La densité du fil de NTC augmente avec la diminution du diamètre de 17 μm à 13.8 μm . Cette densification peut s'expliquer par le travail de Suenaga et al. [24] qui a observé par microscopie électronique à transmission que les défauts de type Dienes induisaient la formation d'un coude dans les NTC. En conséquence, en réduisant les défauts dans les NTC, on réduit le nombre de coudes dans les NTC ce qui entraîne un meilleur alignement de NTC entre eux donc une meilleure densité du fil. Après 24 heures à l'air, la résistance linéique et la résistivité du fil en NTC recuit diminuent d'un facteur 2.5 et passent respectivement de 155 Ω/mm à 61 Ω/mm et 2.3 $\text{m}\Omega.\text{cm}$ à 0.9 $\text{m}\Omega.\text{cm}$. Ce changement de résistance est totalement réversible : après une nuit sous vide primaire (en dessous de 10 Pa), le fil recuit repasse de 0.9 $\text{m}\Omega.\text{cm}$ à 2.3 $\text{m}\Omega.\text{cm}$. Néanmoins, ce phénomène n'est pas instantané et prend plusieurs heures. Cette variation de résistance est due à l'adsorption d' O_2 et d'humidité à la surface des NTC. L'oxygène est un fort oxydant et agit comme un dopant de type p des NTC. Il est connu que le transport électronique dans les NTC est modifié quand ils sont exposés à l'air [25], [26]. Le recuit facilite le dopage à l'oxygène mais, afin de comprendre pourquoi le fil de NTC semble plus sensible au dopage après recuit, nous allons étudier le transport électronique dans les fils recuits.

4.2.4 Influence du recuit sur le transport électronique du fil en NTC

Le traitement à haute température change radicalement le transport électronique dans les fils en NTC. Les résistances entre 3 K et 300 K des fils recuits et brut sont présentés en figure 4.12a et b. La variation de la résistance entre 3 K et 300 K est considérablement augmentée avec le recuit. Cette variation est de 2 pour un fil brut alors qu'elle est de 25 pour un fil recuit à 2250 °C pendant 11 heures. Les fils recuits à 2250 °C pendant 8 h et 2000°C pendant 72 h ont respectivement une variation de 11 et 4.5. La variation de la résistance des fils recuits ainsi que leurs énergies d'activation réduites (figure 4.12b) augmentent nettement avec l'amélioration la qualité structurale des NTC (augmentation du I_G/I_D). De plus, les pentes des W des fils recuits deviennent plus négatives avec l'amélioration structurale des NTC indiquant que le transport électronique dans les fils recuits passe du régime critique au côté isolant de la transition métal-isolant. Tous ces résultats montrent que le caractère semi-conducteur du fil s'intensifie avec l'amélioration de la qualité structurale des NTC.

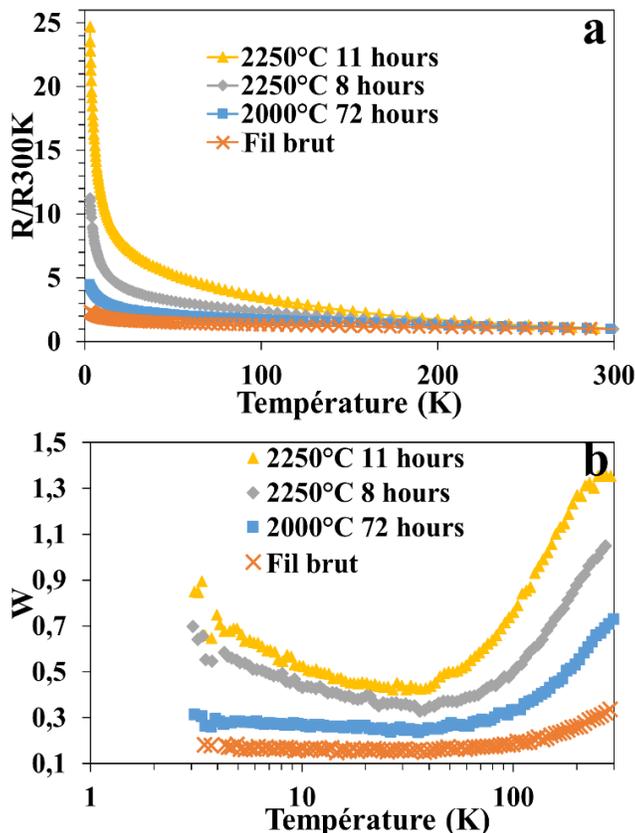


Figure 4.12 : Résistances normalisées par rapport à la résistance à 300 K (a) et énergies d'activation réduites (b) en fonction de la température pour un fil brut (croix oranges), un fil recuit à 2000°C pendant 72 h (carrés bleus) et deux fils recuit à 2250 °C pendant 8 h (losanges gris) et 11 h (triangles jaunes).

Crespi et al. [27] ont montré que les défauts dans les NTC semi-conducteurs entraînaient la fermeture de leur gap d'énergie jusqu'à atteindre un comportement métallique. Ce résultat explique pourquoi le transport électronique devient plus semi-conducteur quand les défauts des NTC sont réparés par les recuits. De plus, il a été montré expérimentalement que les défauts dans les NTC à plusieurs parois permettaient la conduction électrique entre les parois [28] alors que les parois sont isolées électriquement dans un NTC multi parois parfait [29]. En réparant les défauts, nous avons isolé les parois et diminué l'accessibilité aux parois métalliques pour le transport électronique d'où une diminution du nombre d'interconnexions possibles entre les NTC. Ceci explique l'intensification du comportement semi-conducteur et pourquoi le transport électronique passe du régime critique au côté isolant de la transition métal isolant.

4.3 Cumul du dopage et du recuit

Afin de bien comprendre l'augmentation du caractère semi-conducteur des fils recuits, nous avons comparé l'influence du dopage sur le transport électronique d'un fil brut et d'un fil recuit. Nous

Chapitre 4 : Amélioration de la conductivité des fils en nanotubes de carbone par dopage et recuit à plus de 2000 °C

dopons nos échantillons par *drop casting* avec la solution de PtCl_4 . Plus de détails sur la technique de dopage sont donnés en section 4.1 de ce chapitre. La figure 4.13 présente le comportement de la résistance électrique en fonction de la température pour un fil brut et dopé ainsi qu'un fil recuit à 2250 °C pendant 8 heures brut et dopé.

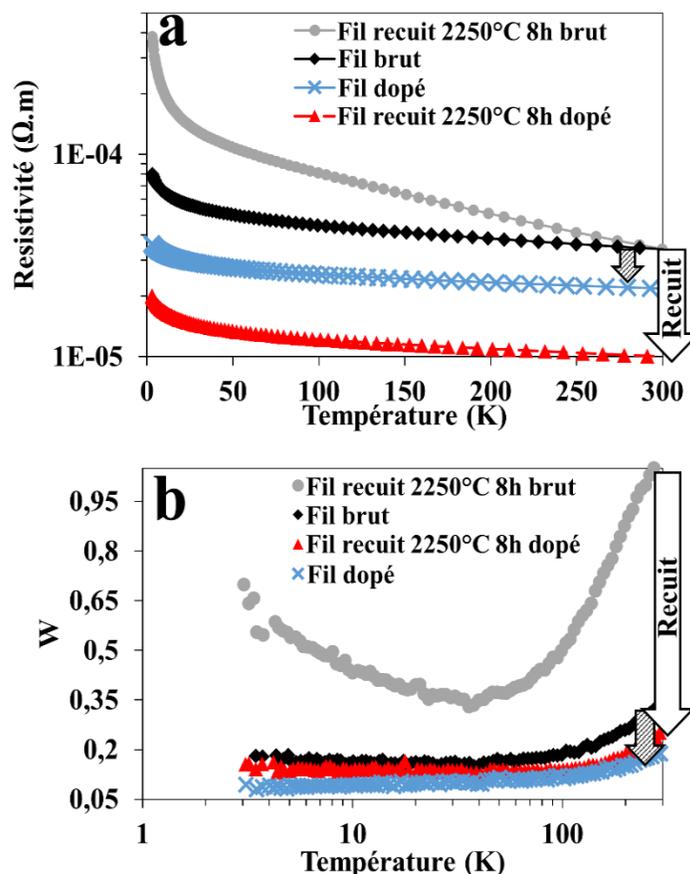


Figure 4.13: Résistivités (a) et énergies d'activation réduites (b) d'un fil brut (losanges noirs) et dopé (croix bleues) ainsi que d'un fil recuit à 2250 °C pendant 8 heures brut (ronds gris) et dopé (triangles rouges). La flèche rayée représente l'efficacité de dopage d'un fil non recuit et la flèche « Recuit » représente l'efficacité de dopage du fil recuit.

Comme vu précédemment, l'efficacité de dopage d'un fil traité par la technique de *drop casting* est de 1.7 (voir flèche rayée figure 4.13a). Par contre, dans les mêmes conditions de dopage, l'efficacité de dopage d'un fil recuit est de 3.4. La diminution du nombre de défauts dans les NTC augmente considérablement l'efficacité de dopage (facteur 2). Au regard du comportement des énergies d'activation réduites (figure 4.13b) du fil en NTC recuit, on observe clairement un changement de comportement du transport électronique après dopage. Le W du fil recuit chute brutalement avec le dopage pour devenir similaire à celui d'un fil dopé non recuit. En dopant, le transport dans le fil recuit passe du côté isolant au régime critique de la transition métal-isolant révélant ainsi que les connexions entre les NTC sont améliorées. Les parois qui était semi-conductrices à cause de la diminution des défauts [27] redeviennent conductrices grâce au dopage

rendant le transport électronique similaire à celui d'un fil non recuit dans lequel les parois semi-conductrices étaient conductrices grâce aux défauts. Ce résultat peut s'expliquer par un diagramme de densité d'état voir figure 4.14.

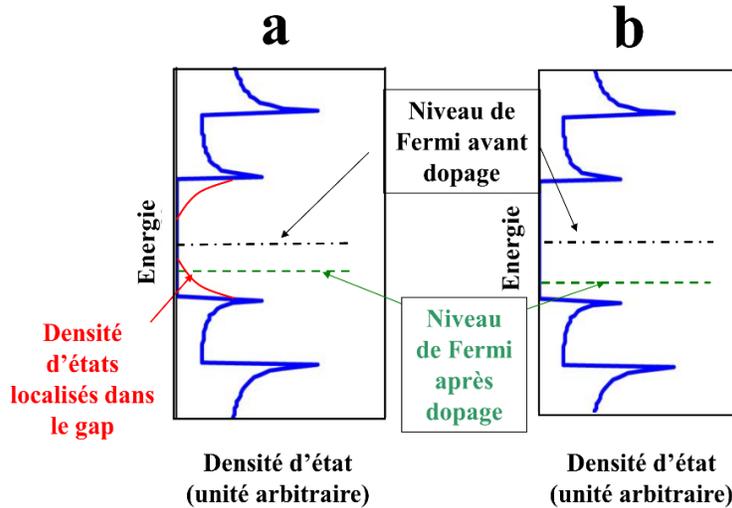


Figure 4.14 : Schéma des densités d'états d'un NTC semi-conducteur avec des défauts (a) et sans défauts (b).

Avant recuit, les défauts dans les NTC induisent une densité d'états localisés dans le gap qui agissent comme des pièges (figure 4.14a). Comme expliqué dans [27] : "*Anderson localization [30] is clearly favored by a disordered defect potential and also by the filamentary nature of the electronic states near the Fermi level in a nanotube at the edge of defect-induced metallization*". Ainsi, lors du dopage les états localisés sont partiellement occupés par les porteurs de charge du dopant entraînant un faible déplacement du niveau de Fermi et une efficacité de dopage de 1.7 (une grande partie des porteurs de charge sont piégés). Après recuit (figure 4.14b), la densité de défauts dans les NTC a largement diminué comme en atteste les spectres Raman et donc la densité d'états localisés dans le gap diminue. Dans ce cas, le niveau de Fermi est moins bloqué et peut se rapprocher plus facilement de la bande valence lors du dopage et entraîner une meilleure efficacité de dopage (3.4). L'équation de neutralité des charges dans le fil non recuit s'écrit comme :

$$Q^+ + p = N_A^- \text{ avec } Q^+ = q \int_E N_t(E) f\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) dE \text{ et } p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right)$$

avec N_A^- la densité d'espèce dopante ionisée, Q^+ la densité de porteurs piégés, p la densité de porteurs et f la fonction de distribution de Fermi-Dirac. Dans le cas du fil recuit, en faisant l'hypothèse qu'il n'y a plus d'état localisé, l'équation de neutralité des charges s'écrit simplement comme :

$$p = N_A^-$$

La densité de porteur libre est donc supérieure et le niveau de fermi plus proche de la bande de valence après recuit.

Cette explication est confirmée par Azadi et al. [31] qui ont calculé que les défauts dans les NTC semi-conducteurs induisaient une augmentation de la densité d'état proche des bords de bande dans le gap. De plus, nos résultats montrent que les défauts dans les NTC empêchent une bonne efficacité de dopage ce qui est cohérent avec le travail de Grujicic et al. [32] qui ont calculé qu'un NTC sans défaut était plus facilement dopé par l'oxygène de l'air qu'un NTC défectueux.

4.4 Importance de l'arrangement des NTC entre eux

La chiralité des NTC impose qu'il y ait un tiers des parois de type métallique et le reste de type semi-conducteur. Nos fils ainsi que ceux de la littérature fabriqués à partir de tapis de NTC présentent tous un comportement semi-conducteur (la résistance diminue avec l'augmentation de la température). Une des hypothèses avancées dans le chapitre 3 était que la faible qualité structurale des NTC fabriqués sous forme de tapis par CVD à basse température empêchait la présence d'un comportement métallique. Malgré une nette amélioration de la qualité structurale des NTC par recuit à plus de 2000 °C, nous n'avons pas observé de comportement métallique mais, au contraire, une amplification du caractère semiconducteur des fils. En conséquence, le caractère métallique observé dans les fils de NTC élaborés par d'autres techniques (figure 4.15), CVD par catalyseur flottant (fil commercial) ou voie liquide [33], ne s'explique pas seulement par la différence de qualité des NTC.

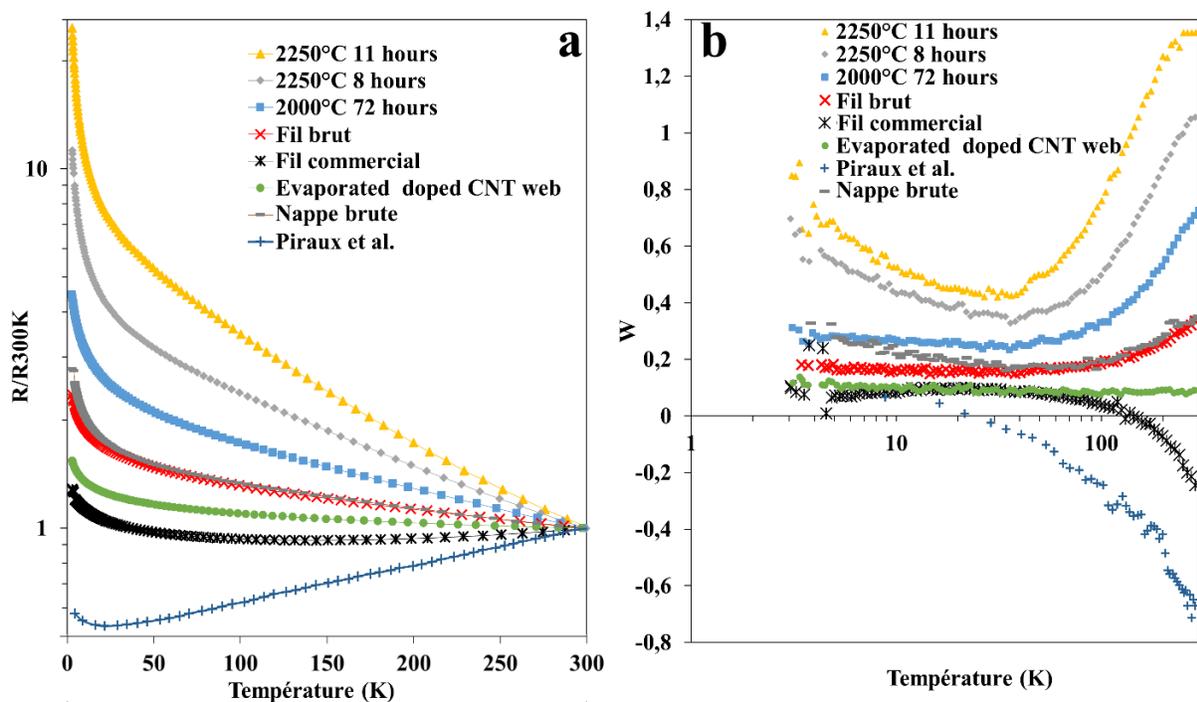


Figure 4.15 : Résistances normalisées par rapport à la résistance à 300 K (a) énergies d'activation réduites (b) en fonction de la température. Fil de NTC élaboré par voie liquide : Piraux et al. [33] et fil élaboré par CVD en catalyseur flottant : fil commercial.

L'arrangement des NTC entre eux est très différent entre les fils de NTC fabriqués à partir de tapis et ceux faits par d'autres techniques. Dans le tapis, les NTC sont regroupés sous forme de faisceaux (voir chapitre 2 et 3) de 23 nm de diamètre et constitués d'environ 7 NTC, alors que dans les autres techniques, les NTC sont principalement individualisés. Dans ce dernier cas, il peut exister des chemins percolant de NTC métalliques à l'intérieur du fil [34] donnant un caractère métallique au transport électronique du fil. Cependant, dans les fils fabriqués à partir de tapis, le transport électronique est dominé par celui des faisceaux de NTC qui se comportent différemment de celui d'un NTC individuel. Par exemple, Kim et al. ont calculé que les déformations mécaniques entre NTC d'un faisceau induites par les forces de Van der Waals pouvaient facilement entraîner l'ouverture d'un gap dans les NTC métalliques. Il est raisonnable de penser que dans notre cas, un faisceau de NTC est soumis à d'importantes contraintes mécaniques à cause de la structure du tapis et de sa filabilité empêchant donc la percolation de NTC métalliques entre eux. Ceci peut expliquer pourquoi les fils fabriqués à partir de tapis ont tous un transport électronique de type semi-conducteur. Nous pensons que le transport électronique global d'un fil de NTC est très dépendant de la façon dont les NTC sont arrangés entre eux (individualisés ou en faisceaux).

4.5 Diagramme explicatif du transport électronique dans les matériaux en NTC

Nos travaux mettent en évidence que l'énergie d'activation réduite (W) est un outil très utile pour analyser les variations du transport électronique dans les fils en NTC. Grâce à nos travaux sur les facteurs influençant le transport électronique dans les fils en NTC, nous sommes maintenant capables de schématiser le comportement du $W(T)$ dans un matériau en NTC (voir figure 4.16). Nous avons montré que le transport électronique dans les fils en NTC était dominé par les interconnexions entre les NTC à basse température (en dessous de 70 K) et par les performances intrinsèques des NTC au-dessus. De manière générale, pour une température donnée, une plus faible valeur du W correspond à un transport électronique facilité.

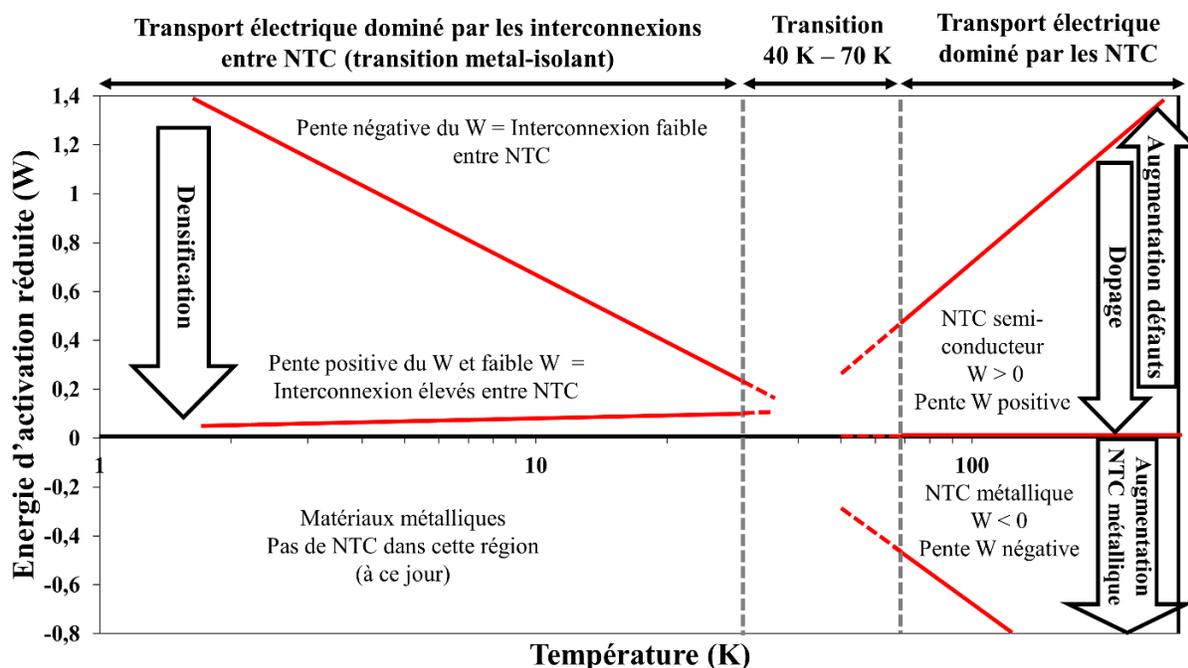


Figure 4.16 : Diagramme explicatif du transport électronique dans les matériaux en NTC expliquant la forme de l'énergie d'activation réduite en fonction de la température.

Ce travail montre clairement que le changement des performances intrinsèques des NTC par dopage ou recuit a une forte influence sur la forme du W au-dessus de 70 K. Dans cette région, la valeur du W ainsi que sa pente diminue avec l'efficacité de dopage. L'analyse du W au-dessus de 70 K est un outil complémentaire pour évaluer les performances d'un dopage. D'autre part, les expériences de recuits ont montré que la diminution du nombre de défauts dans les NTC induisait une augmentation significative de la pente du W . En se basant sur les résultats de la littérature [33], [35], une valeur négative du W indique que le transport électronique dans le fil est dominé par les NTC métalliques. La valeur négative du W semble être liée à un taux de NTC métalliques dans le fil comme expliqué par Lekawa-Raus [35].

Chapitre 4 : Amélioration de la conductivité des fils en nanotubes de carbone par dopage et recuit à plus de 2000 °C

En dessous de 70 K, le transport électronique dans les fils en NTC est dominé par les interconnexions entre NTC et est bien décrit par la transition métal-isolant. Une pente positive du W indique que le transport électronique se fait du côté métallique de la transition métal-isolant (interconnexion entre les NTC élevée) alors qu'une pente négative indique que le transport est du côté isolant de cette transition (interconnexion entre les NTC faible). Quand la pente du W est nulle (W constant) on est dans le régime critique qui est un régime intermédiaire entre le côté métallique et isolant de la transition métal-isolant. Nous avons montré que dans cette gamme de température, la pente du W pouvait être changée en augmentant la compaction du fil. A notre connaissance, nous n'avons pas trouvé dans nos travaux ou ceux de la littérature de valeur négative de W en dessous de 30 K. Notre analyse, résumée en figure 4.16 peut être étendue à d'autre type de matériaux en NTC comme les réseaux [36], les feuilles [37] et les composites NTC/polymère [38].

4.6 Conclusion du chapitre 4

Les recuits à très hautes températures (au-dessus de 2000 °C) des fils en NTC fabriqués à partir de tapis ont diminué de façon importante la quantité de défauts dans les NTC comme en atteste la spectroscopie Raman (I_G/I_D augmenté d'un facteur 10). Ces recuits ont aussi diminué la résistivité des fils de NTC d'un facteur 2 nous permettant d'atteindre 0.76 m Ω .cm qui constitue un nouveau record de résistivité pour les fils non dopés fabriqués à partir de tapis. Cette diminution du nombre de défauts entraîne une intensification du comportement semi-conducteur du fil en NTC. Mais, lorsque le fil recuit est dopé au PtCl₄, il présente une efficacité de dopage deux fois plus élevée que celle d'un fil non recuit. Ce résultat montre que les défauts dans les NTC jouent un rôle de piège électronique et empêchent une bonne efficacité de dopage.

Comparé au transport électronique de type métallique des fils de NTC fait par d'autres techniques, le comportement systématiquement semi-conducteur des fils fabriqués à base de tapis de NTC nous laisse penser que l'arrangement des NTC en faisceaux est à l'origine de cette différence. La majorité des résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une deuxième publication dans Carbon en 2019 [39].

Grâce à notre travail sur le transport électronique dans les fils en NTC, nous présentons dans ce chapitre un schéma explicatif du transport électronique dans les matériaux en NTC basé sur l'énergie d'activation réduite en fonction de la température. Nous utiliserons ces résultats pour développer un modèle de transport électronique dans les fils en NTC dans le chapitre 5.

4.7 Références du chapitre 4

- [1] J. Liang *et al.*, « A physics-based investigation of Pt-salt doped carbon nanotubes for local interconnects », in *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 2017, p. 35.5.1-35.5.4.
- [2] S.-M. Yoon *et al.*, « Thermal Conversion of Electronic and Electrical Properties of AuCl₃-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes », *ACS Nano*, vol. 5, n° 2, p. 1353-1359, févr. 2011.
- [3] K. D. Blauwe, C. Kramberger, W. Plank, H. Kataura, et T. Pichler, « Raman response of FeCl₃ intercalated single-wall carbon nanotubes at high doping », *Phys. Status Solidi B*, vol. 246, n° 11-12, p. 2732-2736, 2009.
- [4] K. Cui *et al.*, « Scalable and Solid-State Redox Functionalization of Transparent Single-Walled Carbon Nanotube Films for Highly Efficient and Stable Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 18, p. 1700449, 2017.
- [5] H. C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip, et H. Dai, « Spontaneous Reduction of Metal Ions on the Sidewalls of Carbon Nanotubes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n° 31, p. 9058-9059, août 2002.
- [6] A. Das *et al.*, « Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, n° 4, p. 210-215, avr. 2008.
- [7] R. E. Taylor et H. Groot, « Thermophysical Properties of POCO Graphite », *High Temp. - High Press.*, vol. 12, p. 34, juill. 1978.
- [8] J. Chen *et al.*, « The structural evolution of thin multi-walled carbon nanotubes during isothermal annealing », *Carbon*, vol. 45, n° 2, p. 274-280, févr. 2007.
- [9] A. C. Ferrari et J. Robertson, « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 20, p. 14095-14107, mai 2000.
- [10] L. G. Cançado *et al.*, « Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 8, p. 3190-3196, août 2011.
- [11] E. F. Antunes, A. O. Lobo, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, A. A. Martin, et C. Veríssimo, « Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation », *Carbon*, vol. 44, n° 11, p. 2202-2211, sept. 2006.
- [12] G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, Y. Sato, T. Takagi, et T. Hashida, « Structure-property relationships in thermally-annealed multi-walled carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 66, p. 219-226, janv. 2014.
- [13] J. F. Niven, M. B. Johnson, S. M. Juckes, M. A. White, N. T. Alvarez, et V. Shanov, « Influence of annealing on thermal and electrical properties of carbon nanotube yarns », *Carbon*, vol. 99, p. 485-490, avr. 2016.
- [14] M. Scholz *et al.*, « Resistance-heating of carbon nanotube yarns in different atmospheres », *Carbon*, vol. 133, p. 232-238, juill. 2018.
- [15] S. Suzuki, K. Yamaya, Y. Homma, et Y. Kobayashi, « Activation energy of healing of low-energy irradiation-induced defects in single-wall carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 48, n° 11, p. 3211-3217, sept. 2010.
- [16] S. Lee, Y.-C. Liu, et C.-H. Chen, « Raman study of the temperature-dependence of plasma-induced defect formation rates in carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 50, n° 14, p. 5210-5216, nov. 2012.

Chapitre 4 : Amélioration de la conductivité des fils en nanotubes de carbone par dopage et recuit à plus de 2000 C

- [17] P. Vinten, P. Marshall, J. Lefebvre, et P. Finnie, « Thermodynamic and Energetic Effects on the Diameter and Defect Density in Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 7, p. 3527-3536, févr. 2013.
- [18] F. Banhart, J. Kotakoski, et A. V. Krasheninnikov, « Structural Defects in Graphene », *ACS Nano*, vol. 5, n° 1, p. 26-41, janv. 2011.
- [19] M. Kabir et K. J. Van Vliet, « Kinetics of Topological Stone–Wales Defect Formation in Single-Walled Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 3, p. 1989-1993, janv. 2016.
- [20] L. G. Zhou et S.-Q. Shi, « Formation energy of Stone–Wales defects in carbon nanotubes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 6, p. 1222-1224, août 2003.
- [21] N. Behabtu *et al.*, « Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity », *science*, vol. 339, n° 6116, p. 182–186, 2013.
- [22] R. J. Headrick *et al.*, « Structure-Property Relations in Carbon Nanotube Fibers by Downscaling Solution Processing », *Adv. Mater.*, vol. 30, n° 9, p. 1704482, mars 2018.
- [23] D. E. Tsentelovich *et al.*, « Influence of Carbon Nanotube Characteristics on Macroscopic Fiber Properties », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 41, p. 36189-36198, oct. 2017.
- [24] K. Suenaga, H. Wakabayashi, M. Koshino, Y. Sato, K. Urita, et S. Iijima, « Imaging active topological defects in carbon nanotubes », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, n° 6, p. 358-360, juin 2007.
- [25] G. U. Sumanasekera, C. K. W. Adu, S. Fang, et P. C. Eklund, « Effects of Gas Adsorption and Collisions on Electrical Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, n° 5, p. 1096-1099, juill. 2000.
- [26] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, et A. Zettl, « Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 287, n° 5459, p. 1801-1804, mars 2000.
- [27] V. H. Crespi, M. L. Cohen, et A. Rubio, « In situ band gap engineering of carbon nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 11, p. 2093, 1997.
- [28] S. Agrawal, M. S. Raghuvver, H. Li, et G. Ramanath, « Defect-induced electrical conductivity increase in individual multiwalled carbon nanotubes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 19, p. 193104, mai 2007.
- [29] B. Bourlon, C. Miko, L. Forró, D. C. Glattli, et A. Bachtold, « Determination of the Intershell Conductance in Multiwalled Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, n° 17, p. 176806, oct. 2004.
- [30] P. W. Anderson, « Absence of Diffusion in Certain Random Lattices », *Phys. Rev.*, vol. 109, n° 5, p. 1492-1505, mars 1958.
- [31] S. Azadi, R. Moradian, et A. M. Shafae, « The effect of Stone-Wales defect orientations on the electronic properties of single-walled carbon nanotubes », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 49, n° 3, p. 699-703, sept. 2010.
- [32] M. Grujicic, G. Cao, et R. Singh, « The effect of topological defects and oxygen adsorption on the electronic transport properties of single-walled carbon-nanotubes », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 211, n° 1, p. 166-183, avr. 2003.
- [33] L. Piraux, F. Abreu Araujo, T. N. Bui, M. J. Otto, et J.-P. Issi, « Two-dimensional quantum transport in highly conductive carbon nanotube fibers », *Phys. Rev. B*, vol. 92, n° 8, p. 085428, août 2015.

- [34] F. Xu, Z. Xu, et B. I. Yakobson, « Site-percolation threshold of carbon nanotube fibers—Fast inspection of percolation with Markov stochastic theory », *Phys. Stat. Mech. Its Appl.*, vol. 407, p. 341-349, août 2014.
- [35] A. Lekawa-Raus, K. Walczak, G. Kozłowski, M. Wozniak, S. C. Hopkins, et K. K. Koziol, « Resistance–temperature dependence in carbon nanotube fibres », *Carbon*, vol. 84, p. 118-123, avr. 2015.
- [36] A. A. Tonkikh *et al.*, « Metallization of single-wall carbon nanotube thin films induced by gas phase iodination », *Carbon*, vol. 94, p. 768-774, nov. 2015.
- [37] J.-H. Pöhls *et al.*, « Physical properties of carbon nanotube sheets drawn from nanotube arrays », *Carbon*, vol. 50, n° 11, p. 4175-4183, sept. 2012.
- [38] J. Foroughi *et al.*, « Preparation and characterization of hybrid conducting polymer–carbon nanotube yarn », *Nanoscale*, vol. 4, n° 3, p. 940-945, 2012.
- [39] Y. Dini, J. Faure-Vincent, D. Rouchon, et J. Dijon, « Large improvement of CNT yarn electrical conductivity by chemical doping, annealing treatment and combination of both », *Submitted to Carbon*, 2019.

Chapitre 5 : Modélisation du transport électronique dans les matériaux en nanotubes de carbone

5.1 Modèles de transport électronique et données expérimentales

5.1.1 Problématiques soulevées par les modèles de transport électronique existants

La modélisation du transport électronique dans les matériaux en nanotubes de carbone (NTC) a déjà été abordée dans la littérature. Comme évoqué dans le chapitre 1, il existe plusieurs modèles communément utilisés pour expliquer le transport électronique dans les matériaux en NTC. Ces modèles de bases sont le *Variable Range Hopping (VRH)*, *Fluctuation Induced Tunneling (FIT)* et *Quasi-1D metal*. Le quasi-1D métal n'explique jamais à lui seul le comportement des matériaux en NTC mais est couramment associé à d'autres modèles comme le FIT. Ce dernier modèle a été développé par Kaiser [1] et est appelé modèle de Kaiser. Dans un premier temps, nous avons voulu interpréter le transport électronique dans nos fils et nappes en NTC en utilisant ces différents modèles. Cependant, les modèles VRH et FIT s'ajustent mal au transport électronique en température entre 3 K et 70 K de nos fils (voir figure 5.1a et c). D'autre part, nous avons montré dans les chapitres 3 et 4 l'importance d'utiliser l'énergie d'activation réduite $W(T)$ pour comprendre le transport électronique dans les fils en NTC (voir figure 4.16). L'inadéquation des modèles VRH 3D et FIT à décrire le transport dans les fils en NTC est d'autant plus évidente sur les courbes d'énergies d'activation réduites en fonction de la température (voir figure 5.1b et d). Etant donné la sensibilité du $W(T)$ au transport électronique les fils en NTC (voir chapitres précédents), nous considérons qu'un modèle de transport électronique n'est valide que s'il s'ajuste à la fois aux courbes de la résistance $R(T)$ et de l'énergie d'activation réduite $W(T)$.

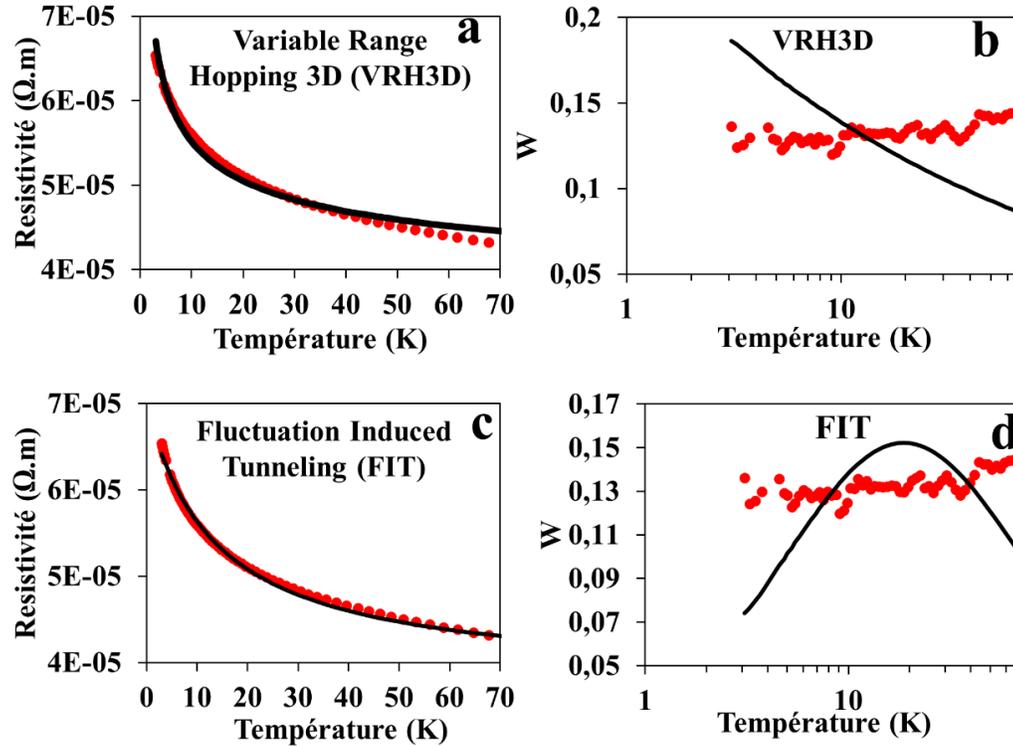


Figure 5.1 : Résistances et énergies d'activation réduites (W) en fonction de la température d'un fil en NTC (densifié à l'isopropanol avec angle de twist de 0°) ajustées avec le modèle Variable Range Hopping 3D (VRH3D) (a et b) et ajusté avec le modèle Fluctuation Induced Tunneling (FIT) (c et d). Les données expérimentales sont représentées par des ronds rouges et les modèles par les courbes noires. Nous avons limité l'ajustement des deux modèles en dessous de 70 K car l'ajustement se dégrade encore plus au-dessus.

Nous avons testé d'autres modèles plus élaborés comme le modèle de Kaiser (Fluctuation Induced Tunneling en série avec du quasi-1D métal). Ce dernier s'ajuste relativement bien à la courbe $R(T)$ (figure 5.2a) mais très mal à la courbe $W(T)$ (figure 5.2b). Le modèle de Kaiser ne permet donc pas d'expliquer le transport électronique dans les fils en NTC.

Ensuite, nous avons essayé de voir si nous ne pouvions pas adapter à nos fils en NTC le modèle récemment développé par Lekawa-Raus et al. [2]. Dans le chapitre 1, nous avons vu que ce modèle était défini par le formalisme de Landauer et utilisait comme paramètres d'entrées de leur modèle la résistance $R(T_0)$ et la température T_0 qui représente la température à laquelle la résistance est minimale. Contrairement aux fils catalyseurs flottants, nos fils en NTC ne présentent ni de $R(T_0)$ ni de T_0 . Cependant, on peut raisonnablement faire l'hypothèse que, dans le cas de nos fils, $R(T_0)$ et T_0 ne sont pas atteintes dans la gamme de température étudiée (3 K – 300 K). Ainsi, lors de l'ajustement du modèle, nous utilisons $R(T_0)$ et T_0 comme des paramètres libres d'ajustement. Compte tenu de cette hypothèse, ce modèle conserve un nombre limité de paramètres d'ajustements (4 paramètres autant que dans le modèle de Kaiser). L'ajustement du modèle de Lekawa-Raus est présenté en figure 5.2 c et d. Malheureusement, ce modèle ne s'ajuste ni à la courbe $R(T)$ ni à la courbe $W(T)$.

Enfin, en nous basant sur le fait que les modèles VRH et FIT pouvaient tous les deux être utilisés pour expliquer le transport électronique dans les fibres en NTC, nous avons développé un premier modèle. Nous considérons que le transport électronique dans le fil en NTC est dominé à la fois par la résistance de contact entre NTC et par la résistance individuelle du NTC. La résistance de contact entre NTC est décrite par un modèle de saut (modèle VRH) et celle intrinsèque au NTC par le modèle FIT. Le modèle finale consiste à mettre en série la résistance de contacts (VRH) et la résistance intrinsèque au NTC (FIT). L'ajustement de ce modèle est présenté en figure 5.2e et f. Ce modèle ajuste très bien la courbe de résistance en fonction de la température (Figure 5.2e) mais l'ajustement au $W(T)$, bien que meilleur que les autres modèles, n'est pas encore satisfaisant (figure 5.2f). Un autre problème soulevé par ce modèle est que le nombre paramètres d'ajustement est trop important (5 paramètres). Ceci implique qu'il n'y a probablement pas unicité de la solution et qu'il est impossible d'interpréter physiquement les paramètres extraits de ce modèle.

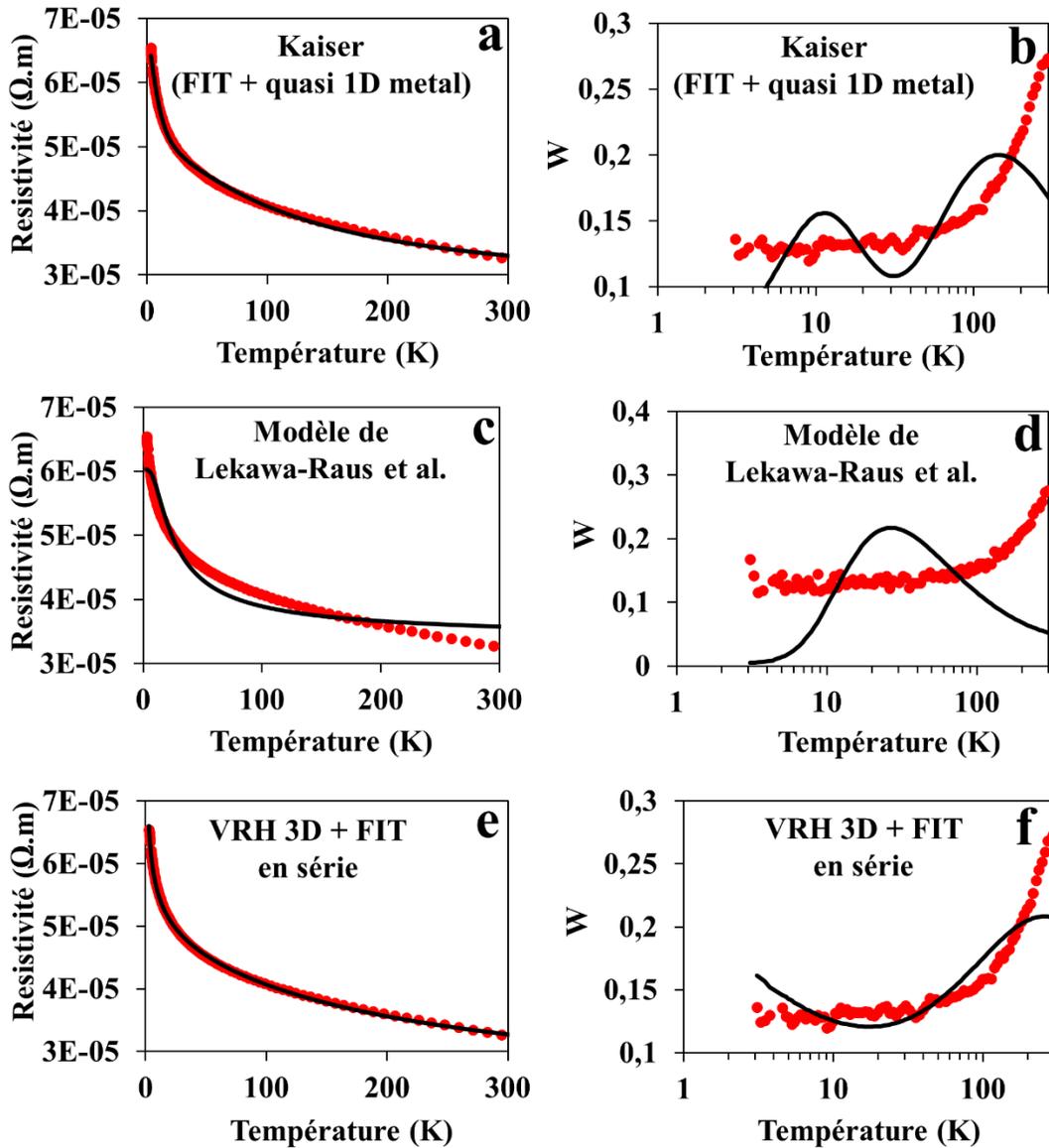


Figure 5.2 : Résistances et énergies d'activation réduites d'un fil de NTC (densifié à l'isopropanol avec angle de twist de 0°) entre 3 K et 300 K ajustées par le modèle de Kaiser (a et b), par le modèle de Lekawa-Raus et al. [2] (c et d) et le modèle de VRH3D et FIT en série (e et f). Les données expérimentales sont représentées par des ronds rouges et les modèles par les courbes noires.

Par souci de clarté, les modèles présentés en figures 5.1 et 5.2 sont tous ajustés sur les données expérimentales d'un même fil de NTC (fil densifié à l'isopropanol avec un angle de twist de 0°). Cependant, le mauvais ajustement des différents modèles présentés précédemment est généralisable à tous les fils fabriqués lors de ce travail de thèse.

La variété de modèles utilisés ainsi que leur mauvais ajustement montre qu'il n'y a pas unicité des modèles et qu'ils sont tous inaptes à finement expliquer le transport électronique dans les fils en NTC. Nous avons donc décidé de développer un modèle universel à tous les matériaux en NTC, en partant de nos mesures expérimentales du transport électronique.

5.1.2 Développement d'un nouveau modèle à partir des données expérimentales

En partant des données expérimentales ainsi que de celle de la littérature, notre modèle est développé en suivant une approche phénoménologique. Le but est de développer un modèle de transport électronique universel à tous les types de matériaux en NTC. Afin de récupérer les données expérimentales de la littérature, nous avons dû digitaliser les courbes de résistance en fonction de la température des matériaux en NTC, en utilisant WebPlotDigitizer (<https://automeris.io/WebPlotDigitizer>). Nous avons récupéré les données provenant des fils fabriqués par la technique *wet spun* chez Behabtu et al. [3] et Piraux et al. [4], par la technique de filage direct en sorti d'un réacteur CVD en catalyseur flottant chez Lekawa-Raus et al. [2], Moreslos-Gomez et al. [5]. Nous utilisons les données du travail de Tonkikh et al. [6] dans laquelle ils fabriquent un réseau en deux dimensions (*network*) de NTC (fabriqué en catalyseur flottant) afin de faire des électrodes transparentes conductrices. Nous avons mesuré expérimentalement la résistance entre 3 K et 350 K d'un fil commercial (fabriqué par filage direct d'un réacteur CVD en catalyseur flottant) provenant de la société Nanocomp dont nous utilisons aussi les données pour développer notre modèle. Nous utilisons aussi les données publiées sur les fils fabriqués à partir de tapis de NTC, Jakubinek et al. [7], Fouroughi et al. [8] et Niven et al. [9].

Comme nous l'avons montré dans les résultats précédents, l'utilisation de l'énergie d'activation réduite $W(T)$ est un outil très efficace pour décrire finement le transport électronique dans les matériaux en NTC. Nous développons notre modèle en partant des courbes $W(T)$. Comme présenté en figure 5.3 a-d, on observe que toutes les courbes $W(T)$ des fils en NTC sont bien ajustées par un polynôme du deuxième ordre. D'autre part, l'ajustement est très bon pour les trois techniques d'élaboration *wet spun* (figure 5.3a), catalyseur flottant (figure 5.3b) et fils fabriqués à partir de tapis de NTC (figure 5.3c et d). Figure 5.3 présente quatre exemples d'ajustement de $W(T)$ par un polynôme du 2^{ème} ordre mais toutes les données à notre disposition (les nôtres et celles de la littérature) révèlent que les courbes $W(T)$ sont toutes bien ajustées par un polynôme du deuxième ordre quel que soit leur technologie d'élaboration (voir Annexes 2 à 5).

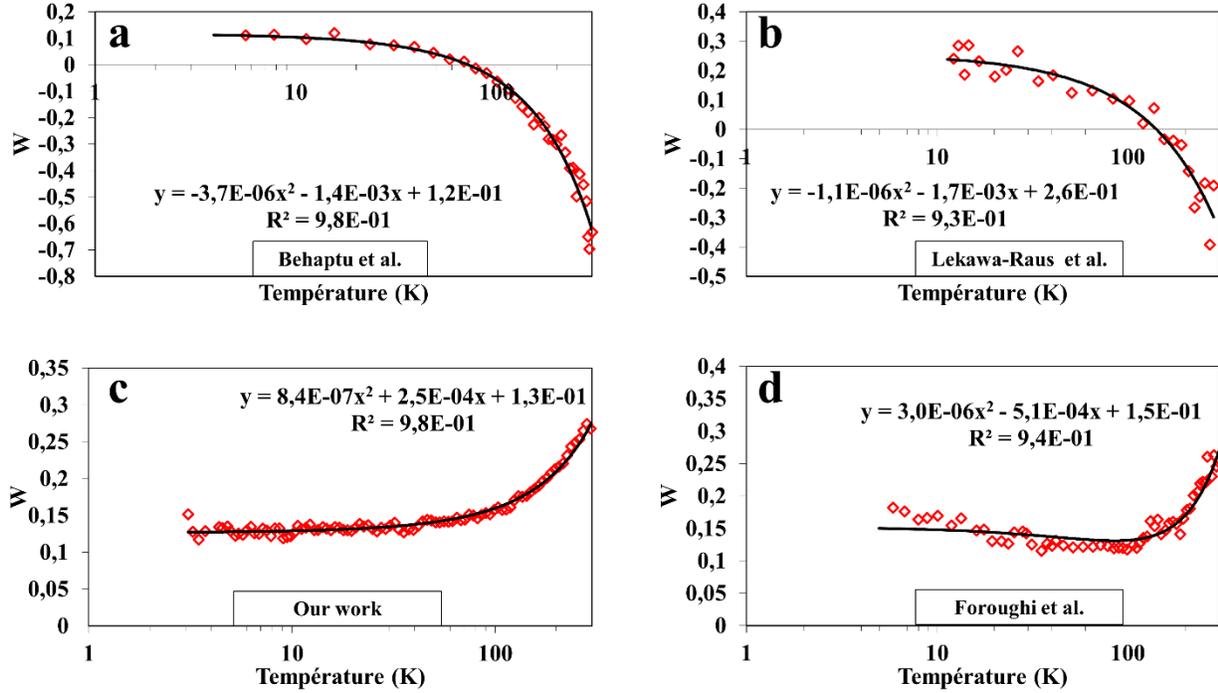


Figure 5.3 : Energies d'activation réduites en fonction de la température ajustées avec un polynôme du deuxième ordre pour un fil wet spun de Behauptu et al. [3](a), un fil catalyseur flottant de Lekawa-Raus et al. [2] (b), un de nos fils (densification isopropanol et angle de torsion 0°) (c) et un fil fabriqué à partir d'un tapis de NTC de Foroughi et al. [8] (d). Les données expérimentales sont représentées par des losanges rouges et le polynôme d'ordre 2 par les courbes noires.

Ainsi, le $W(T)$ est modélisé par :

$$W(T) = -\frac{d \ln \rho(T)}{d \ln T} = -T \frac{d \ln \rho(T)}{dT} = aT^2 + bT + \alpha \quad (1)$$

avec a , b et α des constantes. Par intégration on obtient :

$$\rho(T) = \rho_0^* T^{-\alpha} \exp\left(-\frac{a}{2}(T + T_m)^2\right) \text{ avec } T_m = \frac{b}{a} \text{ et } \rho_0^* \text{ constante} \quad (2)$$

En développant l'exponentielle en série, on obtient :

$$\rho(T) = \rho_0^* T^{-\alpha} \left(1 - \frac{a}{2}(T + T_m)^2 + \frac{a^2}{8}(T + T_m)^4 + \dots\right) = \rho_0^* T^{-\alpha} (1 + w + uT + vT^2 + \dots) \quad (3)$$

u , v et w sont des constantes. Lors du développement en série de l'exponentielle seules les premières puissances de T (ordre 1 et 2) sont significatives. Afin de permettre l'interprétation du modèle en terme de schéma électrique équivalent (i.e. en série ou en parallèle) on remplace (avec une bonne approximation) les puissances non entières de T par des polynômes :

$$T^{1-\alpha} \approx l + mT + nT^2 \text{ et } T^{2-\alpha} \approx lT + mT^2 \quad (4)$$

L'équation (3) peut donc être approximée par :

$$\rho(T) = \rho_0 (T^{-\alpha} + M(1 + \beta T + \gamma T^2)) \quad \text{avec} \quad \rho_0 = \frac{\rho(1K)}{1+M(1+\beta+\gamma)} \quad (5)$$

Notre modèle est ainsi défini par l'équation 5. De part, la définition de ρ_0 , la partie entre parenthèse est sans dimension et notre modèle possède un nombre suffisamment réduit de paramètres d'ajustements (4 paramètres α , M , β et γ) pour tenter de leur donner une interprétation physique.

L'ajustement de l'équation 5 au transport électronique des matériaux en NTC se déroule en deux temps. Tout d'abord, les paramètres α , M , β et γ sont obtenus en ajustant les énergies d'activation réduites W obtenues par le modèle à celles expérimentales. Ensuite la constante ρ_0 est calculée pour une résistivité expérimentale connue (par exemple $\rho(T_1)$) comme $\rho_0 = \frac{\rho(T_1)}{T_1^{-\alpha} + M(1 + \beta T_1 + \gamma T_1^2)}$.

Cette méthode simple nous permet d'obtenir de très bon ajustements de notre modèle (équation 5) à la fois sur les courbes de résistance $R(T)$ en fonction de la température et d'énergies d'activation réduites en fonction $W(T)$ de la température (voir figure 5.4 a-h). Toutes les courbes ajustées avec le modèle sont disponibles en annexe 6. La figure 5.4 a-h ainsi que les courbes en annexes montrent que les ajustements avec notre modèle sont excellents quelle que soit la technologie employée pour fabriquer le fil. Les paramètres d'ajustement extraits de notre modèle sont présentés en table 5.1 pour les matériaux en NTC faits par *wet spun* et catalyseur flottant et en table 5.2 pour les fils fabriqués à partir de tapis de NTC.

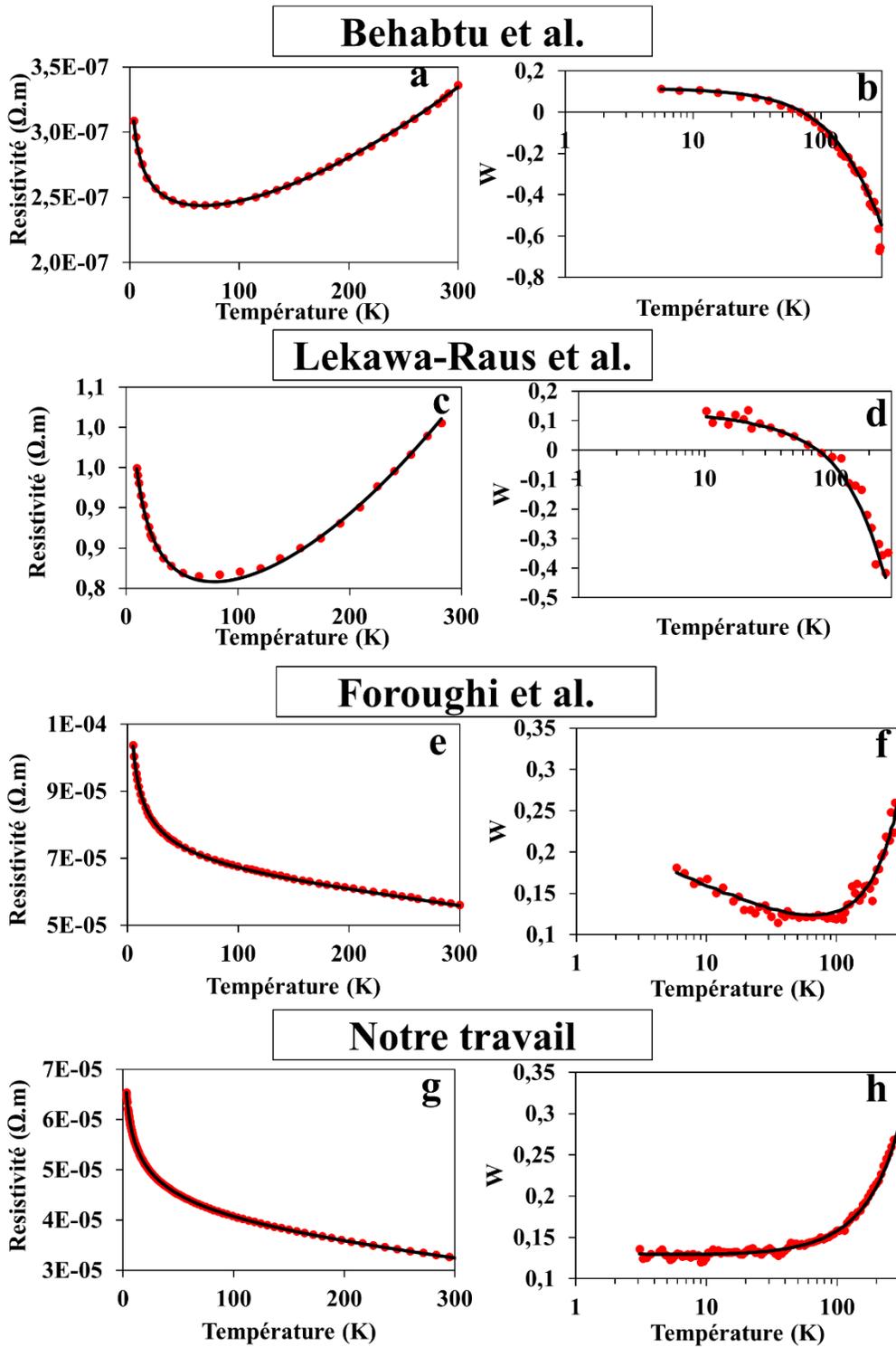


Figure 5.4 : Ajustement de notre modèle (équation 5) sur les courbes $R(T)$ et $W(T)$ d'un fil wet spun Behabtu et al. [3] (a et b), d'un fil catalyseur flottant Lekawa-Raus et al. [2] (c et d) et de fils fabriqués à partir de tapis de NTC Foroughi et al. [8] (e et f) et notre travail (g et h). Les données expérimentales sont représentées par des ronds rouges et les modèles par les courbes noires.

Chapitre 5 : Modélisation du transport électronique dans les matériaux en nanotubes de carbone

Table 5.1 : Paramètres extraits du modèle (équation 5) pour les fils de la littérature fabriqués en wet spun ou en catalyseur flottant.

Numéro échantillon	Auteurs	Ref.	Type d'échantillon NTC	α	M	ρ_0	β	γ	Forme du polynôme
1	Lekawa-Raus et al.	[2]	Fil : $T_0 = 68K$	0,22	0,50	1,28	1,3E-03	5,5E-06	1
2			Fil : $T_0 = 102K$	0,25	0,3	1,64	1,3E-03	5,9E-06	1
3			Fil : $T_0 = 145K$	0,3	0,15	2,41	2,0E-03	6,0E-06	1
4			Fil : $T_0 = 168K$	0,35	0,07	3,54	3,0E-03	5,8E-06	1
5			Fil : $T_0 = 210K$	0,36	0,05	4,29	5,0E-03	1,0E-06	1
6	Moreslos-Gomez et al.	[5]	Fil	0,20	0,27	1,39	4,0E-03	-5,0E-07	1
7	Tonkikh et al.	[6]	Network brut	0,68	0,006	36	-7,6E-03	3,1E-05	2
8			Network dopé I_2	0,9	0,01	32,6	-1,30E-02	5,8E-05	2
9	Nano-comp		Fil brut	0,18	0,50	7,6E-06	2,1E-04	3,2E-06	1
10			Fil recuit $350^\circ C$ 3h sous vide	0,2	0,2	1,7E-05	2,0E-04	6,5E-06	1
11			Fil recuit H_2 $1500^\circ C$ 3h	0,17	0,42	1,6E-05	1,0E-04	3,6E-06	1
12	Behabtu et al.	[3]	Fil brut	0,34	0,04	8,7E-06	4,0E-03	1,1E-05	1
13			Fil dopé acide	0,17	0,29	3,7E-07	3,1E-03	8,9E-06	1
14			Fil dopé I_2	0,11	0,40	1,6E-07	3,3E-03	8,4E-06	1
15	Piroux et al.	[4]	Fil A	0,28	1,25	1,2E-07	3,5E-03	4,0E-06	1
16			Fil B	0,28	1,05	2,8E-07	1,0E-03	4,7E-06	1
17			Fil C (SWCNT)	0,16	0,9	7,0E-07	-6,0E-04	4,8E-06	2

Chapitre 5 : Modélisation du transport électronique dans les matériaux en nanotubes de carbone

Table 5.2 : Paramètres extraits du modèle (équation 5) pour nos fils et ceux de la littérature fabriqués à partir de tapis de NTC.

Numéro échantillon	Auteurs	Ref.	Type d'échantillon NTC	α	M	ρ_0	β	γ	Forme du polynôme
18	Dini et al.	[10] [11]	Fil brut 1	0,17	0,2	7,6E-05	-1,3E-03	5,0E-08	3
19			Fil brut 2	0,17	0,08	6,6E-05	-2,5E-03	-5,0E-07	3
20			Fil brut 3	0,25	0,34	9,7E-05	-1,2E-03	4,0E-07	3
21			Fil dopé PtCl ₄	0,16	0,3	2,7E-05	-4,0E-04	-5,0E-07	3
22			Fil dopé ozone	0,15	0,05	3,5E-05	-1,2E-03	-3,0E-07	3
23	Dini et al.	[11]	Recuit 2250 °C 1h	0,9	0,1	6,5E-04	-5,5E-03	9,0E-06	3
24			Recuit 2250 °C 8h	0,77	0,14	7,7E-04	-3,8E-03	4,6E-06	3
25			Recuit 2000 °C 72h	0,44	0,27	1,2E-04	-2,6E-03	2,1E-06	3
26			Recuit dopé PtCl ₄	0,18	0,2	2,3E-05	-2,0E-04	-1,6E-06	3
27	Dini et al.		Nappe 90°	0,75	0,19	1,1E-02	-9,0E-04	-7,8E-07	3
28			Nappe 53°	0,7	0,24	4,1E-03	-8,5E-04	4,0E-07	3
29			Nappe 0°	0,5	0,4	7,5E-05	-9,5E-04	5,5E-07	3
30	Jakubinek et al.	[7]	Fil	0,3	0,33	4,7E-05	-4,6E-04	-1,5E-07	3
31	Fouroughi et al.	[8]	Fil	0,35	0,55	1,4E-04	-3,0E-04	-6,4E-07	3
32	Niven et al.	[9]	Fil brut	0,2	0,6	1,4E-4	-6,0E-04	-4,0E-07	3
33			Recuit 2300 °C	0,4	0,44	2,6E-4	-2,2E-03	1,4E-06	3
34			Recuit 2700 °C	0,45	0,4	2,1E-4	-2,7E-03	2,3E-06	3

Le modèle représenté par l'équation 5 se compose de deux parties : une partie en fonction puissance de la température ($T^{-\alpha}$) et une autre en fonction polynomial d'ordre 2. La partie en fonction puissance domine la résistance pour de faibles températures alors que la partie polynomiale prend plus d'importance quand la température augmente. Ces deux parties sont mises en balance par le paramètre M. D'ailleurs, on observe une corrélation entre le paramètre M et la température T_0 présente dans les fils fait par catalyseur flottant et par *wet spun* (voir figure 5.5). Pour rappel, T_0 est la température pour laquelle la résistance est minimale entre 3 K et 300 K et elle est reliée à un taux de NTC métalliques dans le matériau d'après Lekawa-Raus et al. [2]. Ceci montre que le paramètre M de notre modèle est relié à un phénomène physique. Dans la suite, nous verrons quels sont les significations physiques de la partie puissance et de la partie polynomiale.

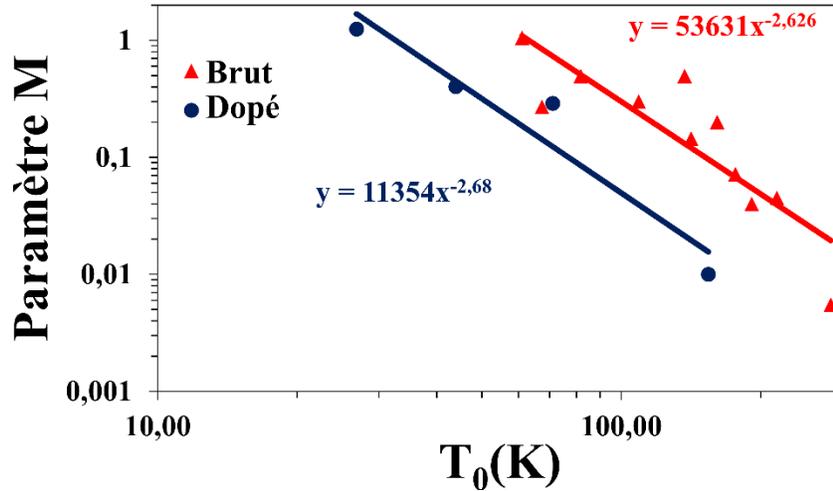


Figure 5.5 : Relation entre les paramètres M extraits du modèle (équation 5, voir table 5.1) avec la température T_0 . Les ronds bleus et les triangles rouges sont respectivement les paramètres M des échantillons bruts et dopés extraits par le modèle et présentés en table 5.1. Les droites bleues et rouges sont des lois puissances reliant respectivement les paramètres M bruts et dopés à T_0 .

5.2 Interprétation du modèle

5.2.1 Transport dans un liquide de Luttinger en-dessous de 70 K

Le comportement à basse température (en dessous de 100 K) de la résistance des fils en NTC est très bien décrit par une fonction puissance de la température avec un exposant d'environ 0.15 (voir figure 5.6a). Il est donc cohérent que notre modèle varie en fonction puissance de la température à basse température. Comme expliqué en détail dans le chapitre 1, la variation de la résistance en fonction puissance de la température peut laisser supposer que le transport électronique dans les fils en NTC suit la théorie d'un liquide de Luttinger à basse température. Afin de valider la possibilité d'un transport du type liquide de Luttinger, nous avons effectué des mesures I vs V tel que $eV \gg k_B T$ (typiquement entre -1 V et 1V dans notre cas). Nous présentons les variations de la conductance différentielle (dI/dV) en fonction de la tension en figure 5.6b. Nous pouvons observer que la conductance différentielle est dépendante de la tension à basse température (en dessous de 78 K) et qu'elle suit une fonction puissance de la tension avec un exposant d'environ 0.15 au-dessus de 0.2 V (figure 5.6c).

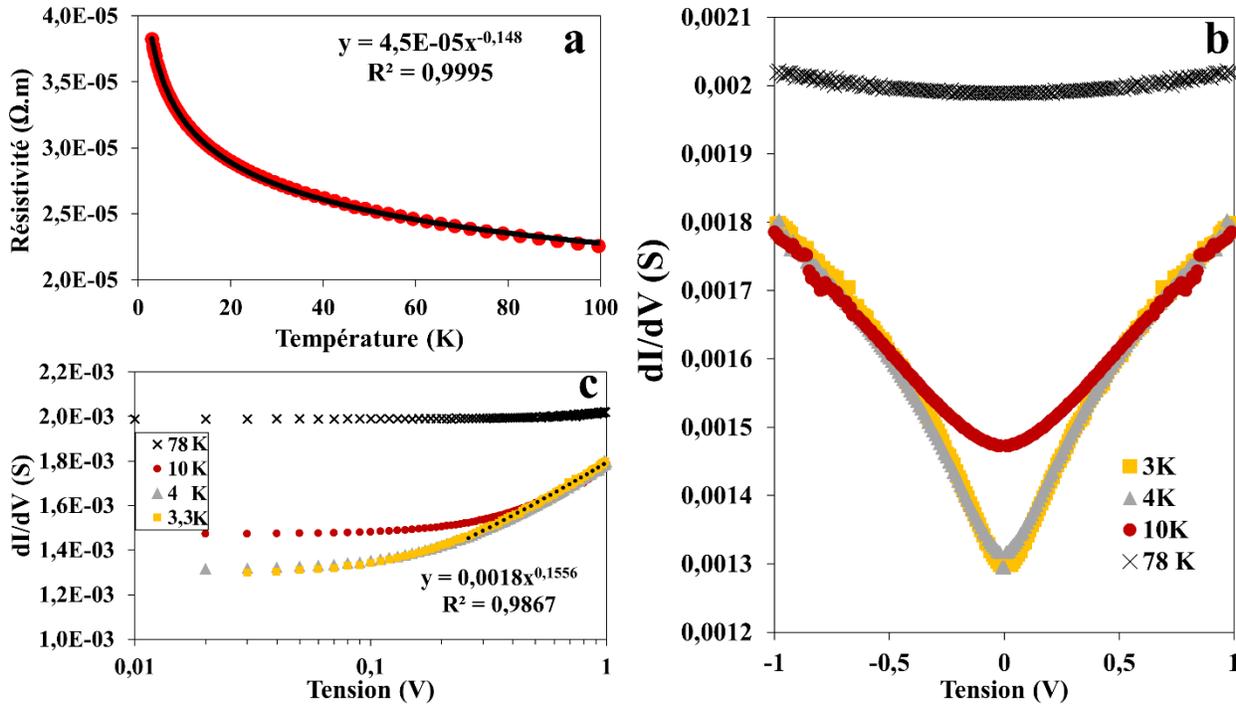


Figure 5.6 : Résistivité en fonction de la température jusqu'à 100 K pour un fil de NTC brut ajusté avec une loi puissance (a). dI/dV en fonction de la tension pour 4 températures : 3, 4, 10 et 78 K entre -1 V et 1 V (b) et entre 0.01V et 1V ajusté par une loi puissance au-dessus de 0.2V.

Nos mesures expérimentales montrent qu'à basse température, la résistance du fil varie en fonction puissance de la température et sa conductance différentielle en fonction puissance de la tension. Ces deux comportements associés au fait que dans les deux cas l'exposant a la même valeur (environ 0.15), suggèrent fortement que le transport électronique à basse température dans les fils en NTC suit la théorie d'un liquide de Luttinger.

Cette expérience justifie la présence d'un terme en $T^{-\alpha}$ dans notre modèle (équation 5) et que ce terme peut s'analyser avec la théorie d'un liquide de Luttinger. Quelles que soient leurs techniques d'élaboration, les fils bruts ont tous des paramètres α (voir table 5.1 et 5.2) entre 0.17 et 0.36 (échantillons 1-6, 9-16, 18-20, 30-32). Les valeurs de α sont plus faibles dans le cas d'échantillons dopés entre 0.16 et 0.20 (échantillons 13, 14, 17, 21, 22, 26). Les nappes présentent des valeurs de α plus élevées entre 0.4 et 0.75 (échantillons 27-29) comme les fils recuits où α se situe entre 0.4 et 0.9 (échantillons 23-25, 33,34).

D'après la théorie d'un liquide de Luttinger, le paramètre α est lié au paramètre de Luttinger g indiquant la nature de transport tunnel entre les NTC [12]. Ainsi que présenté en détail dans le chapitre 1, quand l'injection de l'électron se fait en bout du NTC (*end*): $\alpha_{end} = (g^{-1} - 1)/4$ et quand l'injection se fait tout le long du NTC (*bulk*): $\alpha_{bulk} = (g^{-1} + g - 2)/8$. L'agencement compact des NTC dans un fil favorise les contacts entre NTC et l'on peut considérer que l'injection de l'électron entre les NTC se fait tout le long du NTC (contact bulk). D'un autre côté, les nappes

ou les *networks* sont faits de NTC relativement isolés les uns des autres et il est probable que l'injection de l'électron se fasse principalement en bout de tube (contact *end*). Nous avons vu dans le chapitre 4 que les recuits à plus de 2000 °C augmentaient significativement le comportement semi-conducteur des fils. Nous avons conclu qu'à basse température les NTC métalliques se retrouvaient isolés par des NTC semi-conducteurs de bonne qualité. Cette structure entraîne probablement une connexion des NTC métalliques par leurs extrémités (contact *end*).

En tenant compte de ces hypothèses d'injection entre les NTC, on peut calculer les paramètres de Luttinger g (voir figure 5.7). Les valeurs moyennes de g ($\langle g \rangle$) sont pratiquement identiques pour les fils brut (0.28) et les nappes et *network* (0.27). Elle sont en accord avec les prédictions théoriques qui situe le paramètre g pour les NTC entre 0.2 et 0.3 [13], [14]. Après dopage, les valeurs de g sont en moyenne légèrement supérieures et hors de la gamme théorique. Egger et al. ont montré que pour des NTC multiparois, le paramètre g pouvait être calculé avec $\alpha_{bulk} = (g^{-1} + g - 2)/(8N)$ avec N étant le nombre de parois métalliques dans le NTC multi parois. Dans les calculs précédents, nous avons considéré N égale à 1 pour les fils fabriqués avec des multi parois comme dans nos fils car, d'après Bourlon et al. [15], seules les deux parois externes du NTC multiparois participent au transport électronique. Ainsi, sachant que la paroi d'un NTC a une probabilité d'un tiers d'être métallique alors la probabilité qu'il y ait plus d'une paroi conductrice dans un multi parois est d'environ 10%. Etant donné cette faible probabilité, il est raisonnable de prendre $N = 1$. Néanmoins, cette approximation n'est plus valide dans le cas des échantillons dopés car le dopage entraîne une augmentation du nombre de parois conductrices. L'utilisation de la mauvaise expression pour les échantillons dopés explique pourquoi les valeurs de g sont légèrement supérieures. Ainsi, la différence entre la valeur de α brut et dopé d'un même échantillon peut être reliée à une efficacité de dopage.

Nous avons pour la première fois montré expérimentalement que le transport électronique à basse température dans les matériaux à base de NTC suivait très probablement la théorie d'un liquide de Luttinger. De plus, les valeurs des paramètres de Luttinger g ont des valeurs moyennes cohérentes avec ce qui est théoriquement attendu pour les nanotubes de carbone.

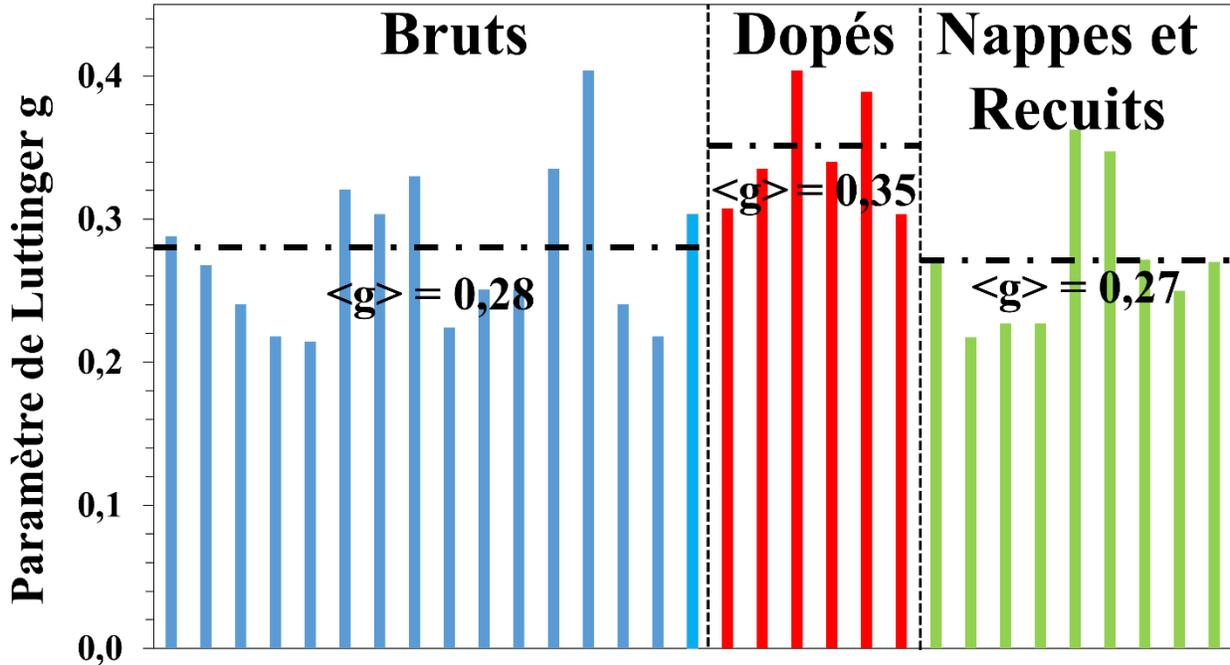


Figure 5.7 : Paramètres de Luttinger g calculés en fonction des hypothèses d'injection. Les barres bleues représentent les valeurs de g pour des fils bruts, les barres rouges pour des fils dopés et les barres vertes pour des nappes et fils recuits. La valeur moyenne de g ($\langle g \rangle$) est indiquée pour les trois catégories d'échantillons.

5.2.2 Explication du comportement polynomial au-dessus de 70 K

Bien que la théorie de Luttinger décrive très bien le comportement à basse température des matériaux en NTC, elle n'est pas suffisante pour expliquer le comportement de ces matériaux jusqu'à 300 K. En effet, elle ne permet pas d'expliquer pourquoi certains matériaux en NTC ont un comportement métallique au-dessus de T_0 alors que d'autres ont un comportement semi-conducteur. Dans notre modèle, le comportement à plus haute température est traduit par un polynôme $P(T)$ du deuxième ordre :

$$P(T) = 1 + \beta T + \gamma T^2 \quad (6)$$

Lors de l'ajustement de notre modèle (équation 5) aux courbes expérimentales, nous avons remarqué que le polynôme $P(T)$ se présentait sous 3 formes différentes en fonction des techniques d'élaborations. Les trois formes du polynôme $P(T)$ sont répertoriées en tables 5.1 et 5.2 présentées en figure 5.8.

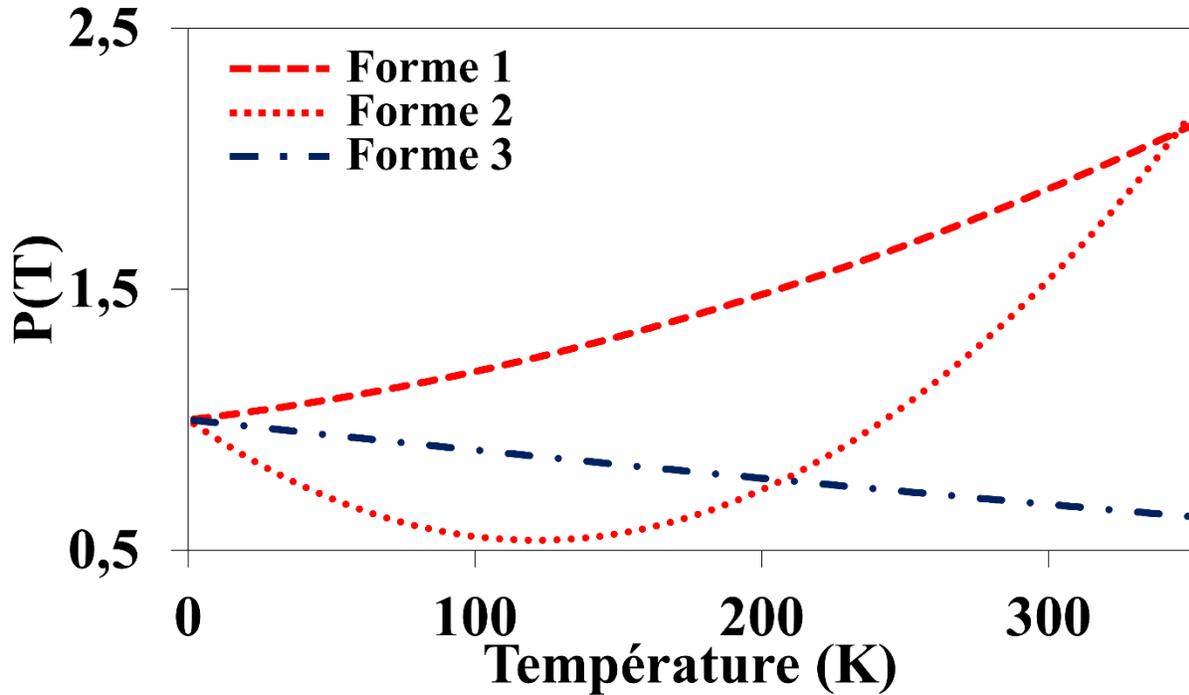


Figure 5.8 : Les trois formes du polynôme $P(T)$ (équation 6) observées pour les différents échantillons présentés en table 5.1 et 5.2. La forme 1 (courbe en tirets rouges) et la forme 2 (courbe en pointillés rouges) représentent les fils et network en catalyseur flottant. La forme 3 (courbe en tiret-pointillés bleues) correspond aux échantillons fabriqués à partir de tapis de NTC.

La majorité des fils fabriqués par la technologie catalyseur flottant (échantillons 1-6 et 9-17) présentent la forme 1 de polynôme $P(T)$, c'est-à-dire une augmentation constante entre 0 K et 300 K. Seuls les *networks* et un fil *wet spun* (échantillons 7, 8, 17) présentent la forme 2, le polynôme est convexe et présente un minimum entre 0 et 300 K. Tous les fils en NTC issus de la fabrication à partir de tapis de NTC (échantillons 18-34) présentent la forme 3. Quel que soit le traitement que le matériau a subi (dopage ou recuit) le polynôme de forme 3 décroît de façon plus ou moins linéaire avec l'augmentation de la température.

Ainsi la forme du polynôme $P(T)$ décrit correctement l'évolution de la résistance en fonction de la température des différents échantillons (voir figure 5.4). Dans la suite, nous rappellerons dans un premier temps le transport électronique théorique dans les parois métalliques et dans les parois semi-conductrices d'un NTC. Puis, nous montrerons comment le transport électronique dans les matériaux en NTC peut être expliqué en se basant sur le transport dans les parois métalliques et semi-conductrices des NTC.

5.3 Transport électronique théorique dans les nanotubes de carbone

5.3.1 Transport électronique dans les parois métalliques des NTC

Le comportement en température de la résistance d'un NTC mono paroi métallique (R_m) s'exprime comme [16] :

$$R_m(T) = \frac{h}{4e^2} \left(1 + \frac{L}{\lambda_{eff}} \right) \quad (7)$$

Avec h la constante de Planck, e la charge élémentaire d'un électron, L la longueur d'un NTC monoparoi et λ_{eff} le libre parcours moyen effectif (LPM). Dans l'équation 7, le préfacteur ($h/4e^2$) est la résistance quantique et la partie entre parenthèse prend en compte la diffusion des électrons. On peut raisonnablement admettre qu'une telle expression (équation 7) est aussi valide pour une paroi métallique dans un NTC multiparois. D'après l'approximation de Matthiessen, le libre parcours moyen effectif peut s'écrire en fonction des libres parcours moyens associés à la diffusion élastique des électrons avec les phonons acoustiques (AC) et la diffusion inélastique des électrons avec les phonons optiques (OP) émis (ems) et absorbés (abs) [17] :

$$\frac{1}{\lambda_{eff}} = \frac{1}{\lambda_{AC}} + \frac{1}{\lambda_{OP}^{ems}} + \frac{1}{\lambda_{OP}^{abs}} \quad (8)$$

Dans le cas des nanotubes de carbone [16], le libre parcours moyen (LPM) :

- des phonons acoustiques s'écrit :

$$\lambda_{AC}(T) = \lambda_{AC300} \frac{300}{T} \text{ avec } \lambda_{AC300} \approx 1000D \text{ et } D \text{ est le diamètre de la paroi (nm)} \quad (9)$$

- des phonons optiques s'écrit :

$$\lambda_{OP}^{abs}(T) = \lambda_{OP300} \frac{N_{OP}(300) + 1}{N_{OP}(T)} \quad (10)$$

$$\lambda_{OP}^{ems}(T) = \lambda_{OP}^{abs}(T) + \lambda_{OP300} \frac{N_{OP}(300) + 1}{N_{OP}(T) + 1} \quad (11)$$

Avec $N_{OP}(T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{OP}/k_B T) - 1}$ (statistique Bose-Einstein) et $\hbar\omega_{OP} = 0.16 - 0.20 \text{ eV}$ pour des NTC d'un diamètre entre 1 et 2 nm [18]–[20]. Cependant, l'énergie des phonons optiques décroît avec le diamètre D du NTC en $1/D^2$ [21], [22].

Etant donné les faibles tensions utilisées pour les mesures de résistances, nous pouvons supposer que les LPM sont indépendants de la tension. Le LPM des phonons acoustiques (AC) varie en fonction inverse de la température et est donc dominant à faible température (équation 9). Dans ce cas, la résistance de la paroi métallique varie linéairement avec la température. Le LPM décroît aussi avec l'augmentation de la température à cause de l'absorption et l'émission des phonons

optiques entraînant une augmentation plus importante de la résistance [16]. La résistance théorique d'une paroi métallique d'un NTC (équation 7-11) est bien approchée jusqu'à 350 K par un polynôme du second degré (voir équation 12).

$$R_m(T) \propto 1 + \frac{L}{\lambda_{eff}} \cong 1 + \beta_m T + \gamma_m T^2 \quad (12)$$

avec β_m et γ_m des constantes. L'ajustement de la résistance théorique d'une paroi métallique par un polynôme du deuxième ordre est présenté en figure 5.9. Il est intéressant de remarquer que les coefficients extraits de l'ajustement du polynôme à l'équation 12 ($\beta_m \approx 10^{-3}$ et $\gamma_m \approx 10^{-6}$) sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés en ajustant notre modèle (équation 5) aux données expérimentales des fils fabriqués avec la technique catalyseur flottant (forme 1 dans la table 5.1). Cette ressemblance laisse supposer que le transport électronique dans ce type de fil est directement lié au transport électronique dans les parois des NTC métalliques.

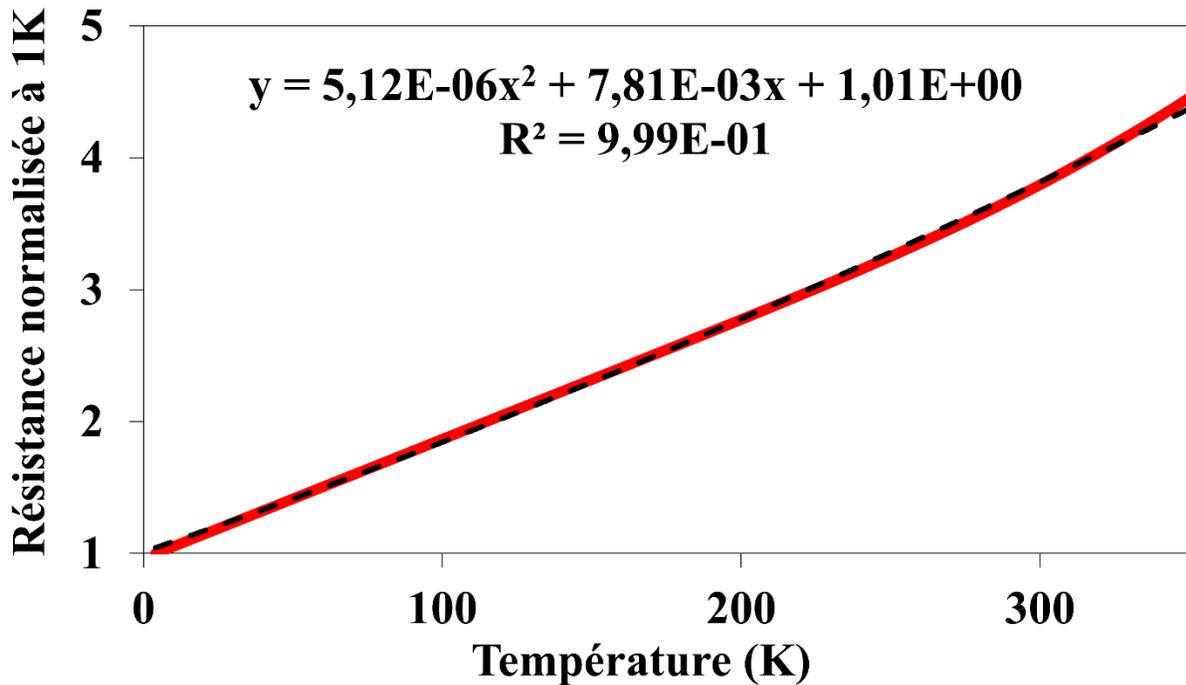


Figure 5.9 : Ajustement de la résistance théorique d'une paroi métallique d'un NTC (diamètre 8 nm et longueur 15 μ m et $\hbar\omega_{OP}=0.16$ eV) en fonction de la température (courbe rouge) par un polynôme du deuxième degré (courbe en tirets noirs).

5.3.2 Transport électronique dans les parois semi-conductrices des NTC

La résistance d'une paroi semi-conductrice d'un NTC s'exprime comme :

$$R_{sc}(T) \propto \frac{1}{e\mu(T)n(T)} \quad (13)$$

Avec μ la mobilité des porteurs de charge ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), n la densité des porteurs de charge et e la charge élémentaire d'un électron. La mobilité des charges μ pour un nanotube de carbone peut s'écrire [23], [24]:

$$\mu(T) = \mu_o \frac{300}{T} D^U \quad (14)$$

où T est la température, D le diamètre de la paroi, μ_o une constante et U est en général égal à 2 [24] ou égal à 2.26 quand il est utilisé comme paramètre d'ajustement [23]. La densité exacte des porteurs de charge (n) est plus délicate à calculer à cause des différences entre NTC (chiralité, diamètres...). Néanmoins, une solution analytique pour les NTC de type semi-conducteur zig-zag est présentée par Akinwande et al. [25] et n s'écrit :

$$n(q) = \frac{4\alpha_{cc}E_{vh1}(q)}{\sqrt{3}\alpha_{cc}\pi E_{vh2}(q)} e^{\frac{E_F}{kT}} K_1\left(\frac{E_{vh1}(q)}{kT}\right) \quad (15)$$

où E_{vh1} et E_{vh2} les énergies des singularités de van-Hove pour des NTC de type zigzag, K_1 est la fonction de Bessel modifiée de la deuxième espèce et d'ordre 1, a_{cc} est la distance entre deux atomes de carbone, α_{cc} est le facteur de dégénérescence et q l'index de bande. E_F est l'énergie du niveau de Fermi (de valeur 0 dans le cas des NTC non dopés). Pour des parois de faibles diamètres ($D < 3$ nm), la première sous bande (q_1) est suffisante pour calculer la densité des porteurs n . Cependant, dans le cas de diamètres plus importants comme c'est le cas des NTC multiparois, la contribution de la deuxième sous-bande (q_2) doit être prise en compte et la densité des porteurs s'écrit :

$$n = n(q_1) + n(q_2) \quad (16)$$

avec $E_{vh1}(q_1) = \frac{E_g}{2}$, $E_{vh1}(q_2) \approx 2 E_{vh1}(q_1)$ et $E_{vh2}(q) \approx E_{vh1}(q) + 2\gamma_0$

γ_0 est l'énergie de recouvrement des plus proches voisins (entre 2.5 eV et 3.2 eV) et E_g (eV) est l'énergie du gap du NTC semi-conducteur définie comme [21], [26]:

$$E_g = \frac{2a_{cc}\gamma_o}{D} \cong \frac{0.72}{D} \quad (17)$$

avec a_{cc} la distance entre deux atomes de carbone (0.142 nm), γ_0 est l'énergie de recouvrement des plus proches voisins et D est le diamètre d'un NTC en nm. En se basant sur les équations 13 à 17, on trouve que la résistance théorique d'une paroi semi-conductrice d'un NTC est bien approximée, au-dessus de 70 K par l'expression suivante :

$$R_{sc} = \frac{1}{e\mu(T)n(T)} \cong \frac{1 + AT + BT^2}{KT} \quad (18)$$

L'ajustement au-dessus de 70 K de l'équation 18 à la résistance théorique d'une paroi semi-conductrice d'un NTC est illustrée en figure 5.10. On observe que l'approximation de la résistance théorique par l'équation 18 est correcte entre 70 K et 350 K. Dans le cas de NTC avec des diamètres importants ou des NTC légèrement dopés (dopage à l'oxygène), l'approximation est valide pour des températures en dessous de 70 K. D'autre part, on peut noter qu'un polynôme d'ordre un ($B = 0$) peut aussi convenir (voir figure 5.10).

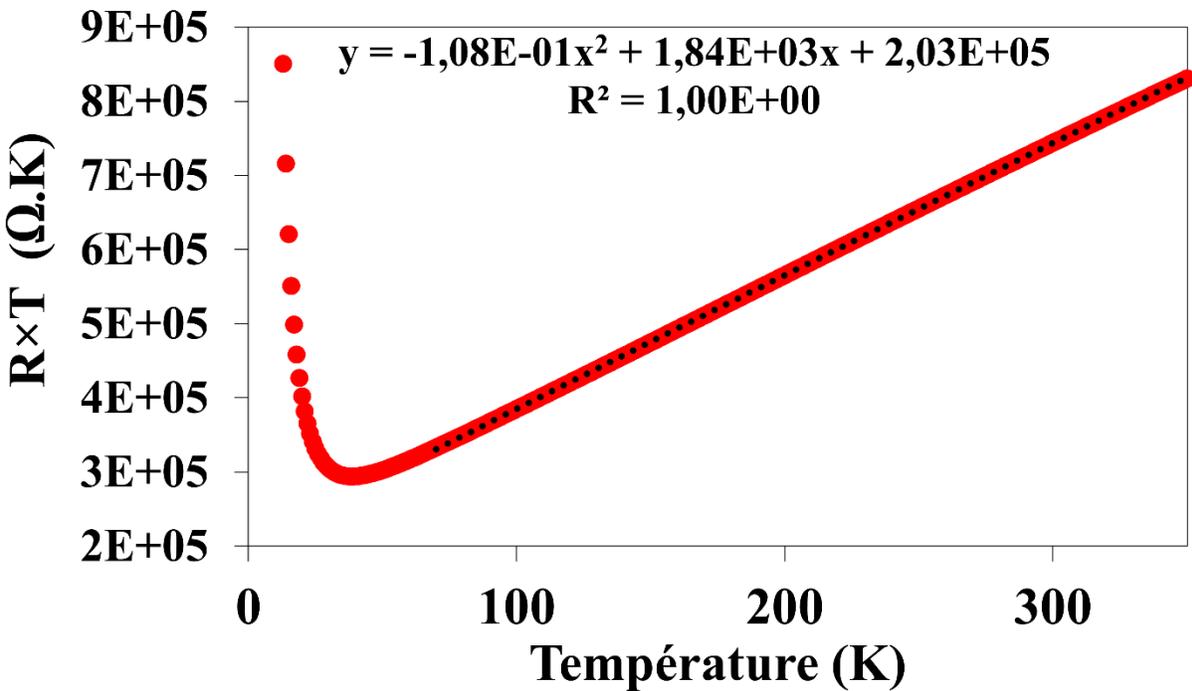


Figure 5.10 : Produit de la résistance et de la température en fonction de la température. Les points rouges représentent la résistance théorique d'une paroi semi-conductrice avec un diamètre de 10 nm et légèrement dopé ($E_F = 31$ meV). La droite en pointillés noirs représente l'ajustement avec un polynôme du deuxième ordre.

5.4 Signification physique de la partie polynômiale du modèle

Nous avons observé que le transport électronique dans les matériaux en NTC dépendait de la technique d'élaboration. Nous avons montré précédemment qu'en dessous de 70 K, la théorie d'un liquide de Luttinger explique le transport électronique dans tous les types de matériaux en NTC (fils, nappes et network) quelle que soit leur technique d'élaboration. Dans cette section, nous

allons expliquer le comportement de la partie polynômiale en se basant sur le transport dans les parois métalliques et semi-conductrices présentées précédemment.

5.4.1 Fils fabriqués par technique catalyseur flottant

Les NTC fabriqués par CVD en catalyseur flottant (FC) sont principalement individualisés [27] entraînant une percolation de NTC métalliques lors de leur compaction [28]. Le transport électronique dans ces fils se fait alors principalement à travers un réseau de NTC métalliques en série et en parallèle. En conséquence, le transport électronique dans le fil est similaire à celui d'une paroi métallique. En se basant sur l'équation 5, et en adaptant l'équation 7 on obtient :

$$P(T)_{FC} \cong \left(1 + \frac{L_{eff}}{\lambda_{eff}} \right) \quad (19)$$

avec L_{eff} la longueur électrique effective des NTC dans l'assemblage (avant qu'un porteur de charge ne passe par effet tunnel d'une paroi à une autre) et λ_{eff} est le libre parcours moyen effectif des porteurs. En ajustant les équations théoriques du transport électronique dans les parois métalliques au polynôme $P(T)_{FC}$, on extrait les distances de libres parcours moyen et les énergies des phonons optiques. La pente du polynôme est principalement dominée par le LPM dû aux phonons acoustiques alors que sa courbure est liée à l'énergie des phonons optiques et au LPM dû aux phonons optiques.

L'ajustement de l'expression théorique au polynôme $P(T)$ révèle que l'énergie des phonons optiques est pratiquement identique pour tous les échantillons de la littérature et est d'environ 0.04 eV. Cette valeur est plus faible que celle trouvée pour les NTC uniques ($\bar{\hbar}\omega_{OP}=0.16$ eV). La différence provient probablement du fait que les NTC utilisés dans les fils ont des diamètres plus importants. Seuls Behabtu et al. donnent suffisamment de données expérimentales pour interpréter les valeurs présentées dans la table 5.3. Leurs NTC ont en moyenne un diamètre de 3.2 nm et une longueur de 4.3 μm . Nous savons que l'énergie $\bar{\hbar}\omega_{OP}=0.16$ eV pour des NTC uniques de diamètre entre 1 et 2 nm et que l'évolution de cette énergie varie en $1/D^2$ (D le diamètre du NTC, voir équation 10 et 11). Il est donc normal que l'énergie des phonons dans les fils de Behabtu et al. soit de 0.04 eV. L'ajustement de l'expression théorique des parois métalliques au polynôme du fil brut de Behabtu et al. (échantillon 12) est présenté en figure 5.11. Pour les fils de Behabtu et al., nous considérons que la longueur efficace L_{eff} est égale à la longueur moyenne du NTC (4.3 μm). Avec cette hypothèse, nous arrivons à trouver les valeurs de libre parcours moyen dû aux phonons acoustiques et optiques.

Comme attendu d'un comportement métallique, les libres parcours moyens restent inchangés après dopage à l'acide et à l'iode (voir table 5.3). La valeur du libre parcours moyen des électrons dû aux phonons acoustiques est d'environ 3-4 μm . Cette valeur est en adéquation avec la valeur théorique

Chapitre 5 : Modélisation du transport électronique dans les matériaux en nanotubes de carbone

attendue qui est, d'après Pop et al. [16] (équation 10), environ égale à 1000 fois le diamètre du NTC soit environ $3.2 \mu\text{m}$. Ce résultat montre que le polynôme $P(T)$ de forme 1 représente le transport dans les parois métalliques des NTC. Malheureusement, nous ne possédons pas assez de données expérimentales pour analyser les LPM et les énergies des phonons optiques des autres travaux.

Table 5.3 : Energies des phonons optiques et libres parcours moyens des électrons par diffusion dus aux phonons acoustiques et optiques extraites de l'adaptation du modèle de transport dans les parois métalliques des NTC (équation 7 à 12) pour ajuster les polynôme $P_{FC}(T)$.

Numéro échantillon	Auteurs	Ref.	Type d'échantillon NTC	Energie phonons optiques $\bar{h}\omega_{OP}$ (eV)	Libre parcours moyen dû aux phonons acoustiques λ_{AC300} (m)	Libre parcours moyen dû aux phonons optiques λ_{OP300} (m)		
1	Lekawa-Raus et al.	[2]	Fil : $T_0 = 68\text{K}$	0,038				
2			Fil : $T_0 = 102\text{K}$	0,038				
3			Fil : $T_0 = 145\text{K}$	0,041				
4			Fil : $T_0 = 168\text{K}$	0,052				
5			Fil : $T_0 = 210\text{K}$	0,083				
6	Moreslos-Gomez et al.	[5]	Fil	0,040				
9	Nanocomp		Fil brut	0,033				
10			Fil recuit 350°C 3h sous vide	0,040				
11			Fil recuit H_2 1500°C 3h	0,032				
12	Behaptu et al. ($L_{\text{eff}}=4,3\mu\text{m}$)	[3]	Fil brut	0,040			3,0E-06	2,3E-06
13			Fil dopé acide	0,040			3,8E-06	2,7E-06
14			Fil dopé I_2	0,042	3,6E-06	2,9E-06		
15	Piroux et al.	[4]	Fil A	0,047				
16			Fil B	0,037				

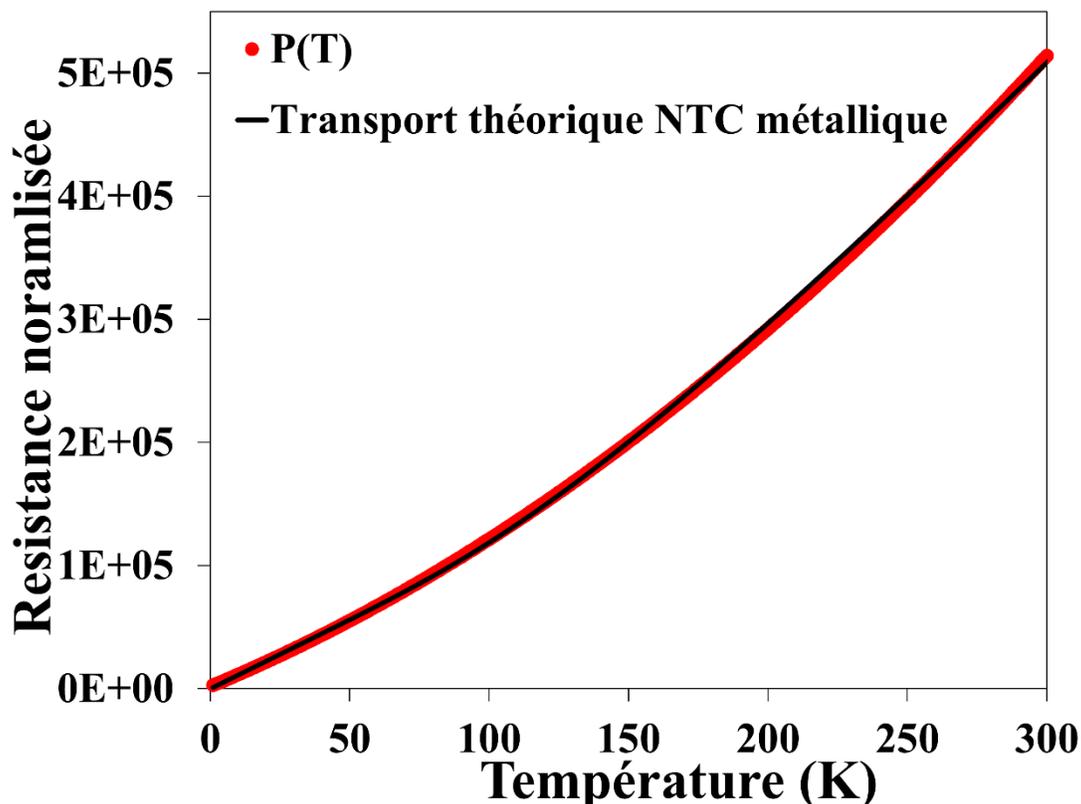


Figure 5.11 : Ajustement du polynôme $P(T)$ de l'échantillon 12 (courbe rouge) extrait du modèle en équation 5 par l'expression théorique d'une paroi métallique d'un NTC (courbe noire).

Cependant, cette interprétation de $P(T)$ n'est valable que pour des polynômes strictement croissants (forme 1, figure 5.8). La majorité des $P(T)$ des fils fabriqués à partir de NTC fait en CVD catalyseur flottant présentent la forme 1 mais, dans quelque cas (échantillons 7, 8 et 17), le polynôme décroît jusqu'à un minimum puis réaugmente (forme 2, voir figure 5.8). Ce comportement peut s'expliquer par le fait qu'à basse température, aux alentours de 70 K, un nombre important de chemins de conduction sont bloqués par des NTC semi-conducteurs qui sont isolants à ces faibles températures. Avec l'augmentation de la température, les NTC semi-conducteurs deviennent suffisamment conducteurs pour augmenter le nombre de canaux de conduction en parallèle et donc entraîner une chute de la résistance du matériau. La modélisation exacte de ce mécanisme est complexe mais nous pensons que ce phénomène est en compétition avec l'augmentation de la résistance dû à la présence de NTC métalliques. Ainsi, quand l'implication des NTC semi-conducteurs est faible, le polynôme $P(T)$ présente la forme 1 et quand leur impact est non négligeable comme c'est le cas dans les *networks* à cause d'une faible densité de NTC, $P(T)$ prend la forme 2.

5.4.2 *Fils fabriqués à partir de tapis de nanotubes de carbone*

Les fils fabriqués à partir de tapis de NTC présentent tous un polynôme $P(T)$ de forme 3 qui décroît avec l'augmentation de la température. Dans cette partie nous expliquons les raisons de ce comportement en température.

Contrairement aux fils faits par catalyseur flottant, la croissance des NTC sous forme de tapis implique un fort arrangement des NTC sous forme de faisceaux [29] (voir chapitre 3). Ainsi, le faisceau de NTC constitue la brique de base conductrice d'un fil de NTC. Les parois semi-conductrices et métalliques sont électriquement en parallèle à l'intérieur d'un faisceau et la résistance d'un faisceau de NTC peut s'écrire :

$$\frac{1}{R_{Faisceau}} = \frac{m}{R_m} + \frac{(1 - m)}{R_{sc}} \quad (20)$$

Le paramètre m ($0 < m < 1$) décrit un taux de parois métalliques par rapport aux parois semi-conductrices. En se basant sur le transport électronique théorique dans les parois métalliques et semi-conductrices (équations 7 à 19), on peut en déduire le transport dans un faisceau de NTC en fonction du paramètre m . Nos calculs sont effectués pour des températures supérieures à 30 K en considérant une paroi semi-conductrice de faible gap d'énergie (large diamètre, voir équation 17) soumise à un léger effet de dopage dû à l'air ($E_F = 31$ meV). La résistance d'un faisceau de NTC théorique en fonction de la température et pour différentes valeurs de m est présenté en figure 5.12.

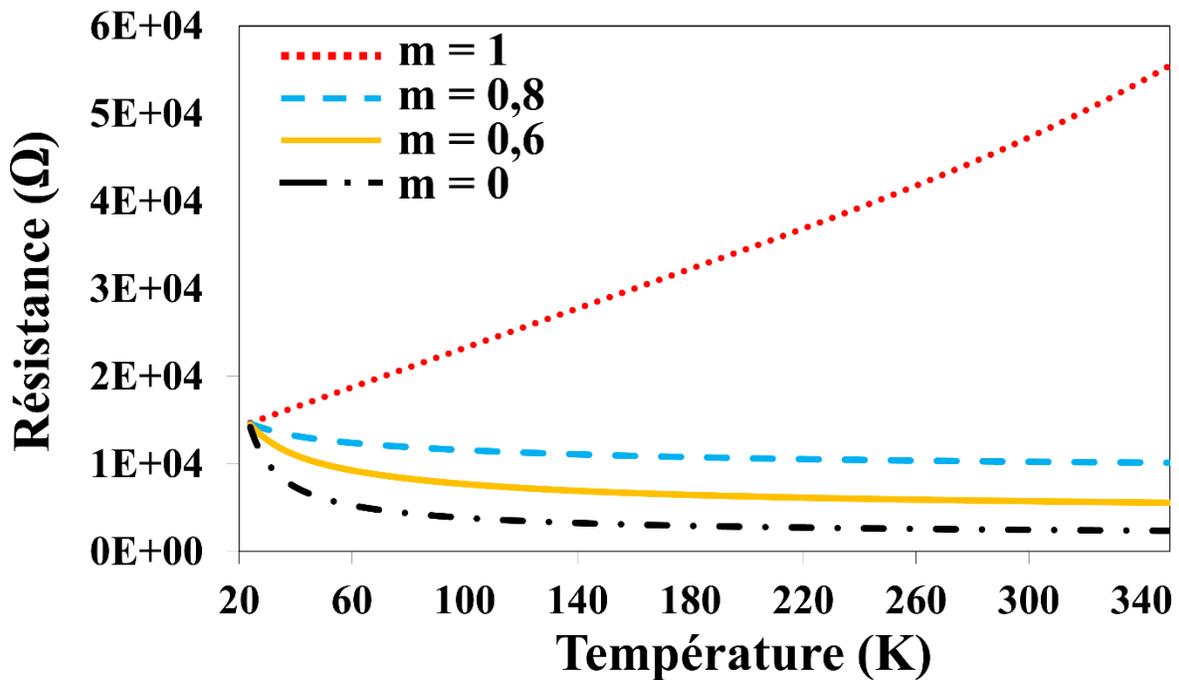


Figure 5.12 : Résistance théorique d'un faisceau de NTC en fonction de la température et du taux de parois métalliques m . Les courbes sont calculées pour des parois de NTC semiconductrices avec un large diamètre et

Chapitre 5 : Modélisation du transport électronique dans les matériaux en nanotubes de carbone

légèrement dopées ($E_F = 31$ meV). La courbe avec uniquement des parois métallique ($m=1$) est en pointillés rouges, celle avec 80 % de métallique ($m=0.8$) en tirets bleus, celle avec 60 % de métallique ($m=0.6$) en traits jaunes et celle avec uniquement des parois semiconductrices ($m=0$) est en tiret-pointillés noirs.

Les fils fabriqués à partir de tapis de NTC sont formés principalement de faisceau et leur transport électronique au-dessus de 30 K ($P(T)$) est proportionnel à celui d'un faisceau de NTC et peut s'exprimer comme :

$$P_{Tapis}(T) \propto R_{Faisceau}(T) \propto \frac{1}{\frac{1}{1 + \frac{L}{\lambda}} + \frac{KT}{1 + AT + BT^2}} \cong \frac{1}{\frac{1}{1 + \beta_m T} + \frac{KT}{1 + A_1 T}} \quad (21)$$

Afin de conserver un nombre raisonnable de paramètres d'ajustements, nous ne conservons que les termes prépondérants dans le transport électronique d'une paroi métallique et d'une paroi semi-conductrice. C'est la raison pour laquelle nous analyserons le polynôme $P_{Tapis}(T)$ avec l'expression de droite de l'équation 21 dont les paramètres d'ajustement sont β_m , A_1 , et K . D'après le transport dans les parois métalliques, β_m peut s'approximer comme $\beta_m \approx \frac{L_{eff}}{\lambda_{AC300} * 300}$ (voir équation 9 et 19).

Le paramètre K lié au paramètre m est proportionnel au taux de parois semi-conductrices dans le faisceau. Les différents paramètres (β_m , A_1 , et K) extraits de l'ajustement par l'équation 21 du polynôme $P_{Tapis}(T)$ des fils fabriqués à partir de tapis de NTC sont présentés en table 5.4.

Table 5.4 : Paramètres extraits en ajustant l'équation 21 au polynôme $P_{Tapis}(T)$ de l'équation 5 pour les matériaux en NTC fabriqués à partir de tapis de NTC.

Numéro échantillon	Type d'échantillon en NTC	β_m	A1	K
18	Fil brut 1	1,3E-04	-1,1E-03	1,4E-03
19	Fil brut 2	1,0E-04	-2,7E-03	2,6E-03
20	Fil brut 3	1,0E-04	-7,7E-04	1,3E-03
21	Fil dopé PtCl ₄	1,1E-04	-1,1E-03	5,2E-04
22	Fil dopé ozone	1,0E-04	-1,4E-03	1,3E-03
23	Recuit 2250 °C 11h	6,6E-03	-1,7E-03	1,1E-02
24	Recuit 2250 °C 8h	2,6E-03	-1,4E-03	6,1E-03
25	Recuit 2000 °C 72h	1,1E-03	-1,1E-03	3,6E-03
26	Recuit dopé PtCl ₄	8,5E-04	-1,1E-03	1,0E-03
27	Nappe 90°	2,5E-04	-1,4E-03	1,1E-03
28	Nappe 53°	2,2E-04	-1,8E-04	1,1E-03
29	Nappe 0°	3,1E-04	-9,4E-05	1,3E-03
30	Jakubinek et al.	6,4E-04	-1,4E-04	1,1E-03
31	Fouroughi et al.	4,0E-04	-8,3E-04	7,0E-04
	Niven et al.			
32	Fil brut	2,3E-04	-9,0E-04	8,2E-04
33	Fil recuit 2300°C	4,1E-04	-1,2E-03	2,6E-03
34	Fil recuit 2700°C	1,2E-03	-1,2E-03	3,8E-03

Les échantillons bruts et dopés (18-22 et 27-29) que nous avons fabriqués possèdent tous des valeurs β_m (caractéristiques des parois métalliques) très similaires (entre 1.10^{-4} et 3.10^{-4}). Ceci s'explique par le fait que les NTC utilisés dans nos différents travaux sont identiques car ils ont tous été élaborés avec le même procédé. Il est aussi normal de ne pas observer de différence entre les échantillons dopés et non dopés car, comme vu précédemment, le transport dans les parois métalliques n'est pas influencé par le dopage. Cependant, les échantillons recuits (échantillons 23-26, 34) possèdent des valeurs supérieures d'environ un facteur 10 ($\beta_m \approx 10^{-3}$). On en déduit que β_m augmente avec l'amélioration de la qualité structurale. Etant donné la définition de β_m , cette variation implique que soit le libre parcours moyen de l'électron dû aux phonons acoustiques λ_{AC300} diminue soit L_{eff} augmente. Il est peu probable que le libre parcours moyen λ_{AC300} soit dégradé avec l'amélioration de la qualité structurale des NTC. Donc, la longueur L_{eff} augmente indiquant que l'électron parcourt une distance plus importante dans le NTC métallique avant de changer de NTC. Ce comportement indique bien que le transport dans le NTC métallique est amélioré après recuit.

Cette interprétation est à mettre en parallèle avec le paramètre de Luttinger g vu précédemment. Nous avons remarqué que l'injection des électrons entre NTC s'effectuait en bout de NTC après le recuit. Ceci soutient le fait que les électrons parcourent une distance plus importante dans les NTC métalliques après l'amélioration de leur qualité structurale par recuit.

D'autre part, les valeurs β_m pour les fils fabriqués en catalyseur flottant ($\beta_m \approx 10^{-3}$, voir table 5.1) sont plus élevées que celles des fils fabriqués à partir de tapis ($\beta_m \approx 10^{-4}$). La raison de cette différence est la même qu'entre les fils recuits et non recuits et provient de la différence de qualité structurale des NTC. En effet, grâce à une température d'élaboration plus élevée (plus de 1000 °C), la qualité des NTC est meilleure avec la technique utilisant les catalyseurs flottants qu'avec la technique utilisant les tapis.

Le paramètre K représente le poids des parois semi-conductrices par rapport aux parois métalliques. Pour les échantillons bruts (échantillons 18-20,27-32), la valeur de K est d'environ 1×10^{-3} cependant, sa valeur augmente avec les recuits et la qualité structurale des NTC jusqu'à 1×10^{-2} pour l'échantillon 23 recuit à 2250°C pendant 11h. Cette évolution de K est cohérente avec les observations expérimentales où le caractère semi-conducteur du fil s'intensifie avec le recuit (voir chapitre 4). Le même comportement de K est observable sur les recuits effectués par Niven et al. (échantillons 32-34). D'autre part, lors du dopage la valeur de K diminue (échantillons 21 et 26) ce qui est également cohérent avec la baisse du comportement semi-conducteur du fil en NTC après dopage (voir chapitre 3 et 4).

5.4.3 Transport électronique jusqu'à 500 K

Les échantillons recuits (échantillons 23-25) présentent une saturation de l'énergie d'activation réduite W vers 300 K (voir figure 5.13). Afin de confirmer ce phénomène, nous avons effectué des mesures complémentaires sur l'échantillon recuit à 2250 °C pendant 11h entre 300 K et 500 K en utilisant une platine Linkam (voir détails expérimentaux au chapitre 2).

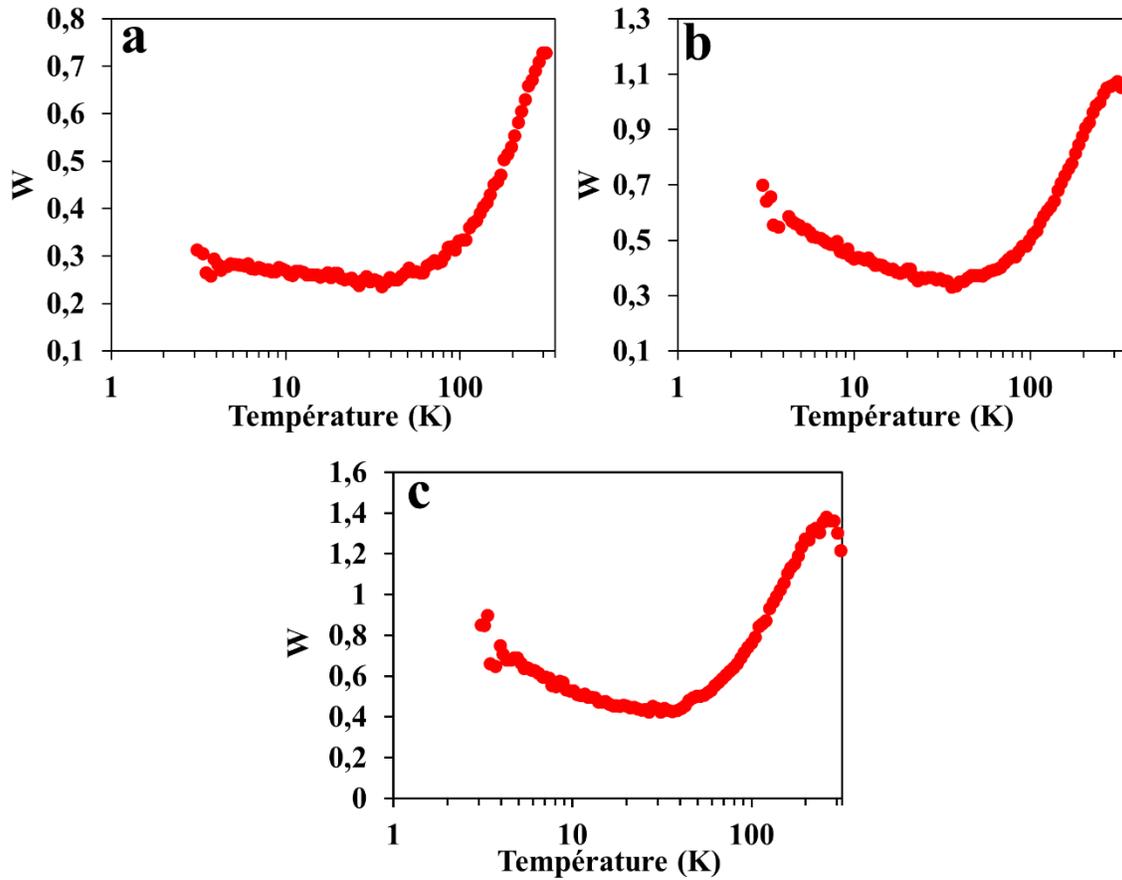


Figure 5.13 : Energies d'activation réduites (W) en fonction de la température pour les fils recuits à 2000 °C pendant 72h (a), à 2250 °C pendant 8h et à 2250 °C (b) pendant 11h (c)

La combinaison des mesures faites entre 3 K et 300 K et celles faites entre 300 K et 500 K est présentée en figure 5.14a et b. Les mesures effectuées au-delà de 300 K confirment le phénomène observé en figure 5.13. L'énergie d'activation réduite décroît au-dessus de 300 K. Ce phénomène est caractéristique du transport électronique dans les parois semi-conductrices des NTC. Avec l'augmentation de la température, la densité de porteurs de charges sature alors que leur mobilité diminue expliquant ainsi la chute du W . La baisse du W s'effectue à plus basse température à mesure que la qualité structurale est améliorée par le recuit. Ceci est probablement dû à l'amélioration de la mobilité des charges avec l'amélioration de la qualité structurale des NTC. Il est fort possible que ce phénomène existe aussi dans les fils non recuits mais qu'il n'est pas visible dans la zone de température étudiée. Un comportement métallique ($W < 0$) est donc attendu à très haute température (supérieure à 1000 K).

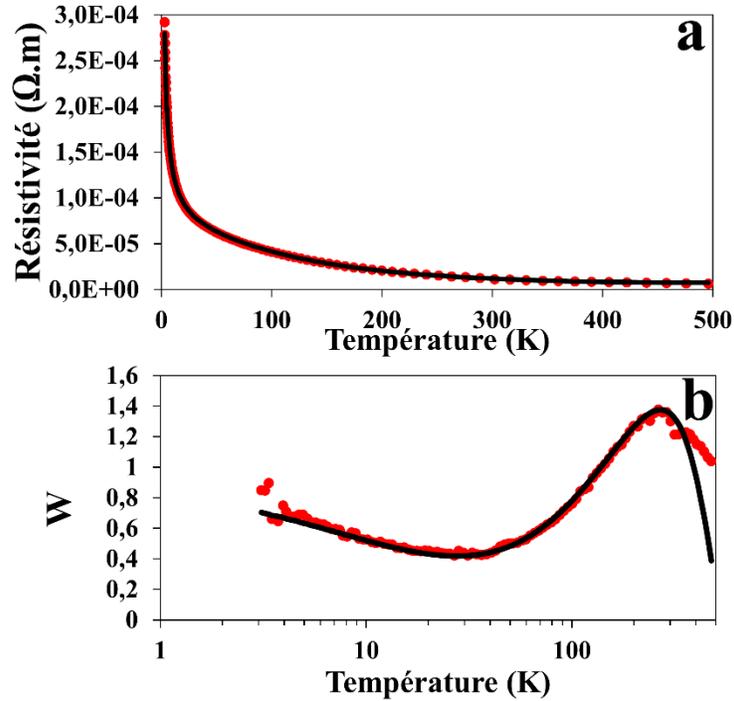


Figure 5.14 : Résistance (a) et énergies d'activation réduites (W) (b) en fonction de la température jusqu'à 500 K pour un fil recuit à 2250 °C pendant 11 heures. Les ronds rouges représentent les données expérimentales et la courbe noire le modèle (équation 22).

En utilisant le modèle complet présenté par l'équation 22 :

$$\rho = \rho_o \left(\frac{1}{T^\alpha} + M \left(\frac{1}{\frac{1}{1 + \beta_m T} + \frac{KT}{1 + AT + BT^2}} \right) \right) \quad (22)$$

nous sommes capable de bien ajuster le comportement à plus de 300 K où le $W(T)$ décroît (voir figure 5.14b). Bien que l'ajustement de notre modèle sur la courbe $R(T)$ soit correcte entre 3 K et 500 K (voir figure 5.14a), l'ajustement se dégrade pour des températures supérieures à 400 K (figure 5.14b). Cependant, il est important de noter que notre modèle s'ajuste au transport électronique du fil en NTC sur une gamme de température plus importante que celle sur laquelle il a été initialement développé ce qui renforce ainsi sa validité. Une étude à part entière serait nécessaire pour comprendre précisément le transport électronique au-delà de 300 K.

5.4.4 Résumé du modèle

Dans cette section nous présentons un récapitulatif global de notre modèle. Notre modèle se décompose en deux parties :

- Le comportement des fils en dessous de 70 K est expliqué par le transport électronique dans un liquide de Luttinger et se traduit par une variation de la résistance en fonction puissance de la température ($T^{-\alpha}$).
- Le comportement des fils au-dessus de 70 K est décrit par un polynôme du deuxième ordre.

L'interprétation du polynôme à plus de 70 K est faite en se basant à la fois sur le transport électronique dans les NTC métalliques et semi-conducteurs et sur l'arrangement des NTC dans le fil. En effet, cette partie du transport électronique est dépendante de la technique d'élaboration des NTC. Les NTC dans les fils élaborés par catalyseurs flottants sont principalement individualisés. Dans ce cas, le transport électronique dans le fil est dominé par les NTC métalliques. Les NTC dans les fils réalisés à partir de tapis sont regroupés en faisceaux. Dans ce cas, le transport dans le fil est dominé par celui des faisceaux de NTC c'est-à-dire par des NTC métalliques en parallèle avec des NTC semi-conducteurs. Le résumé du modèle est présenté en figure 5.15.

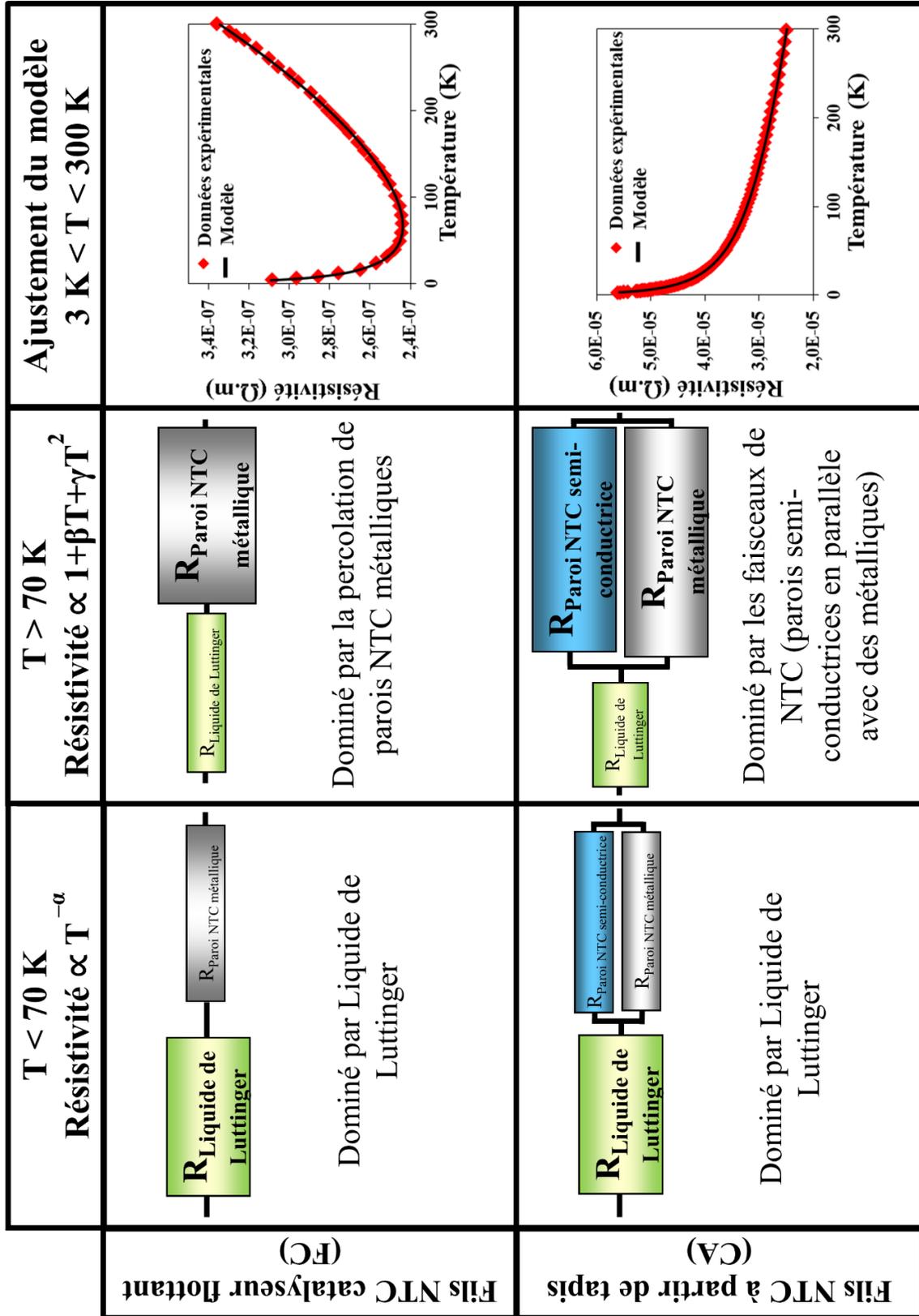


Figure 5.15 : Schéma synthétique de notre modèle de transport électronique dans les matériaux en NTC.

5.5 Discussions et perspectives

5.5.1 Interprétation du préfacteur ρ_0

Dans cette partie nous allons proposer une modélisation du préfacteur ρ_0 de l'équation 5. ρ_0 est relié à la résistance du matériau à 1 Kelvin (ρ_0^*) par la relation suivante :

$$\rho_0^* = \rho_{\text{modèle}}(1K) = \rho_0(1 + M(1 + \beta + \delta)) \quad (23)$$

La compréhension exacte de ce préfacteur est complexe mais, afin de lui donner un sens physique, nous considérons qu'il est égal à la résistivité d'un NTC multiparois en prenant en compte le taux de vide dans le fil et en considérant qu'à cette température seules les parois métalliques sont conductrices. La résistance due à l'injection des électrons entre NTC n'est pas considérée dans le préfacteur car elle est contenue dans le reste de l'équation.

Dans un arrangement hexagonal compact des NTC, le taux de vide est matérialisé par la distance δ entre deux NTC. La surface équivalente S_{eff} du NTC multiparois de diamètre D en tenant compte de la porosité s'exprime comme présenté par Zhong et al. [30]:

$$S_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{3}(D+\delta)^2}{2} \quad (24)$$

A 1 K, les parois semi-conductrices des NTC sont isolantes et le transport global dans le matériau se fait à travers les parois métalliques des NTC. Ainsi, le préfacteur ρ_0^* est étroitement lié aux caractéristiques des parois métalliques des NTC comme la résistance quantique R_q (6.4 k Ω) [31] et la longueur balistique L_b . A 1 K, la résistance d'un NTC multiparois dépend de son nombre de parois métalliques N_W . La résistivité du matériau peut alors s'écrire comme :

$$\rho_0^* = S_{\text{eff}} \frac{R_q}{N_W L_b} = \frac{\sqrt{3}(D + \delta)^2 R_q}{2 N_W L_b} \quad (25)$$

Le nombre de parois métalliques dans un NTC multiparois dépend à la fois de la probabilité qu'une paroi soit métallique (1/3) et du nombre de parois accessibles électriquement. Bourlon et al. [15] ont montré que dans le cas de contacts latéraux entre NTC multiparois, comme c'est le cas dans tous les matériaux en NTC, seuls leurs deux parois externes participent au transport électronique. Dans ce cas, la probabilité qu'il y ait une paroi de NTC métallique accessible est de 2/3. De plus, dans le cas d'échantillons dopés le nombre de parois dites métalliques augmente avec l'efficacité de dopage d_{eff} . L'efficacité de dopage est au maximum de 3 ce qui reviendrait à dire que toutes les parois du NTC sont métalliques. Ainsi le nombre de parois métalliques accessibles s'exprime comme :

$$N_W = \frac{2}{3} d_{eff} \quad (26)$$

Cette expression de N_W est valable pour les matériaux fabriqués à partir de NTC individualisés (catalyseurs flottants). Cependant, dans le cas des fils réalisés à partir de faisceaux de NTC (cas des tapis), on considère un arrangement hexagonal des faisceaux (la distance entre NTC d'un même faisceau étant minimale, 0.34 nm) et les équations 25 et 26 sont légèrement modifiées. Dans l'équation 25, le diamètre D du NTC multiparois est remplacé par celui du faisceau de NTC et δ devient la distance entre les faisceaux et représente toujours la compaction du matériau. De plus, le nombre N_W est remplacé par le nombre de parois métalliques au sein d'un faisceau N_{WCA} . Son calcul est le même que précédemment mais il faut le multiplier par le nombre n_t de NTC dans le faisceau (voir équation 27) :

$$N_{WCA} = \frac{2}{3} d_{eff} n_t \quad (27)$$

En se basant sur les équations 23 à 27, et les valeurs extraites du modèle en table 5.1 et 5.2, nous traçons l'évolution du paramètre ρ_0^* en fonction du diamètre D du NTC ou du faisceau. Nous présentons différents cas limites ainsi que les valeurs expérimentales (voir figure 5.16).

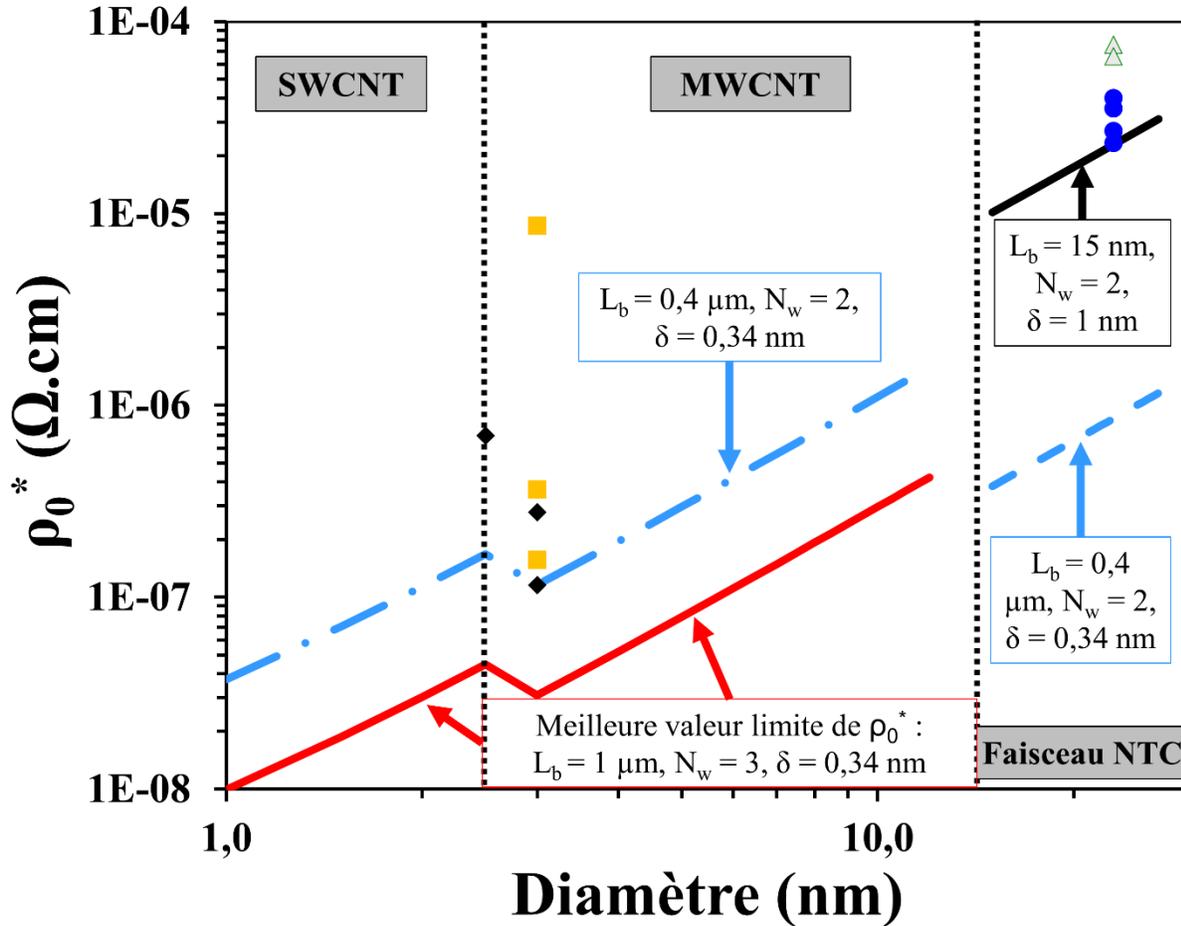


Figure 5.16 : Evolution du préfacteur ρ_0^* en fonction du diamètre du faisceau ou du NTC. Trois régions se distinguent : la partie en dessous de 2.5 nm représente la région des NTC monoparois (SWCNT), la région des NTC multiparois entre 2.5 et 15 nm et la région des faisceaux de NTC au-dessus de 15 nm. Les losanges noirs représentent les valeurs de Piraux et al. (échantillons 15-17), les carrés oranges, représentent les valeurs de Behabtu et al. (échantillons 12-14). Les triangles verts représentent nos fils bruts (échantillon 18,19) et les ronds bleus nos échantillons dopés (échantillon 21, 22, 26). La ligne rouge représente la plus faible valeur de ρ_0^* atteignable avec une longueur balistique de 1 μm , toutes les parois métalliques ($N_w=3$) et un espace entre NTC minimal de 0.34 nm. La ligne en tiret-pointillés bleus représente les conditions pour ajuster la plus faible valeur de Piraux et al. ($L_b = 0.4 \mu\text{m}$, $N_w=2$ et $\delta=0.34 \text{ nm}$). Les mêmes conditions sont appliquées pour tracer la courbe en tirets bleus mais pour la région des faisceaux de NTC. Enfin, la courbe noire s'ajuste à notre plus faible valeur de ρ_0^* ($L_b = 15 \text{ nm}$, $N_w=2$ et $\delta=0.1 \text{ nm}$).

Le premier cas limite correspond à ce que l'on peut attendre de mieux comme conductivité c'est à dire 100% de tubes métalliques avec une longueur balistique de 1 μm correspondant aux meilleurs NTC réalisés. Nous considérons aussi une compacité maximum avec $\delta = 0.34 \text{ nm}$. La courbe correspondante est la courbe rouge de la figure 5.16. On voit que l'ensemble des points expérimentaux à notre disposition sont au-dessus de cette courbe. On remarque aussi le décrochement à 2.5 nm de diamètre correspondant au passage à des NTC monoparois. Il est intéressant de voir que les meilleurs fils se situent précisément à cet endroit.

Le deuxième cas correspond aux paramètres des meilleurs fils fabriqués à ce jour (Piroux et al. [4]). Nous avons également considéré, faute d'informations précises, une compacité maximum

compatible avec la méthode de réalisation (*wet spun*) et une efficacité de dopage de 2 en accord avec les efficacités publiées. Dans ce cas, la longueur balistique est de 0.4 μm ce qui traduit bien la haute qualité de leurs NTC.

Les mesures faites sur les nappes et les fils au chapitre 3 ont montré que la porosité de nos fils était d'environ 30% ce qui équivaut à une distance entre faisceau de NTC de $\delta = 1$ nm. Nous avons montré dans le chapitre 4 que l'efficacité de dopage des fils était d'environ un facteur 2 donc $d_{\text{eff}} = 2$. Connaissant ces données expérimentales, on en déduit que la longueur balistique dans nos fils est $L_b = 15$ nm (courbe noire Figure 5.15).

D'un autre côté, l'ajustement des fils faits par *wet spun* par Piraux et al. et Behabtu et al. présentent une longueur balistique 27 fois plus importante avec $L_b = 400$ nm. Cette importante différence peut s'expliquer par la différence de qualité structurale des NTC. En effet les I_G/I_D de nos fils bruts sont d'environ 2 alors que ceux de Behabtu et al. sont 25 fois plus importants avec des valeurs supérieures à 50. Notre expression de ρ_0^* est cohérente avec les données expérimentales et confirme l'importance d'avoir des NTC de très grande qualité structurale.

La dernière courbe en tirets bleus représente le cas limite obtenu en utilisant les meilleurs paramètres expérimentaux (ceux de Piraux et al.) pour des faisceaux de NTC. On peut remarquer que, même dans ce cas idéal, les performances des faisceaux de NTC sont inférieures à celles des NTC individualisés.

5.5.2 Axes d'amélioration

Le développement de ce modèle nous permet de mettre en évidence les paramètres indispensables à la fabrication de fils de NTC avec d'excellentes conductivités électriques. Tout d'abord il faut utiliser des NTC majoritairement individualisés et non en faisceaux. Nous avons montré que le comportement semi-conducteur observé dans tous les fils faits à partir de tapis était dû à la présence de faisceaux de NTC. En effet, les NTC métalliques et semi-conducteurs sont en parallèle à l'intérieur d'un faisceau ce qui empêche la percolation de NTC métalliques lors de la densification des faisceaux entre eux.

La qualité structurale des NTC est aussi cruciale pour obtenir d'importante longueur balistique dans les parois métalliques. Sachant que seules les deux parois externes d'un NTC participent au transport électronique, les NTC doivent avoir au maximum 2 parois. D'autre part, les NTC doivent avoir un diamètre le plus faible possible afin de diminuer au maximum l'encombrement stérique. Enfin, il est nécessaire de fabriquer uniquement des NTC avec des parois métalliques, les parois semi-conductrices dégradant le transport électronique.

En résumé les facteurs clés pour obtenir des matériaux en NTC avec une conductivité électrique très élevée sont :

- Avoir des NTC individualisés
- Avoir des NTC avec une très haute qualité structurale
- Avoir des NTC avec au maximum deux parois
- Avoir des NTC de faibles diamètres
- Avoir uniquement des parois de NTC métalliques

Tous ces facteurs montrent l'importance de travailler sur le procédé de fabrication des nanotubes de carbone.

5.6 Conclusion du chapitre 5

Dans ce chapitre, nous présentons un modèle qui s'ajuste parfaitement au comportement en température (entre 3 K et 300 K) de la résistance électrique de nombreux matériaux en NTC comme les fils, les nappes et les *networks*. Contrairement aux modèles existant dans la littérature, notre modèle de transport électronique est universel et nous permet d'ajuster à la fois les variations de la résistance et de l'énergie d'activation réduite en fonction de la température de plus de 34 échantillons provenant des données de la littérature ainsi que de nos données expérimentales. Notre modèle se compose de deux résistances en série et s'écrit $\rho(T) = \rho_0(T^{-\alpha} + M(1 + \beta T + \gamma T^2))$. La première résistance est dominante à basse température (entre 3 K et 70 K) et varie en fonction puissance de la température $T^{-\alpha}$. L'autre est dominante au-dessus de 70 K et est modélisée par un polynôme du deuxième degré.

Grâce à nos mesures du comportement de la résistance en fonction de la température et de la tension, nous avons expérimentalement montré pour la première fois que le transport dans les fils de NTC est compatible avec la théorie d'un liquide de Luttinger à basse température. Nous montrons que les paramètres de Luttinger extraits de notre modèle sont en accord avec les valeurs attendues par la théorie. Nous en déduisons que dans le cas des fils bruts et dopés, les électrons passent par effet tunnel d'un NTC à l'autre sur toute leur longueur (*bulk*) alors que pour les nappes, les fils recuits et les *networks*, les électrons sont plutôt injectés en bout de NTC (*end*).

Nous montrons que la deuxième résistance de notre modèle, caractérisée par un polynôme du deuxième degré en fonction de la température, est directement reliée au transport électronique dans les parois des NTC entre 70 K et 300 K. Le transport dans les fils fabriqués par CVD en catalyseur flottant se fait à travers des chemins de conduction métallique obtenus par percolation de parois de NTC métalliques. Le comportement global de ces fils est directement lié au transport dans les parois métalliques des NTC et résulte de la diffusion des électrons par les phonons acoustiques et optiques.

A cause des conditions d'élaborations, les fils et nappes fabriqués à partir de tapis de NTC sont principalement constitués de faisceaux de NTC. La partie polynomiale du modèle résulte dans ce type de matériau du transport électronique dans les faisceaux constitués de NTC métalliques et semi-conducteurs en parallèle.

Pour la première fois, nous présentons un modèle de transport électronique qui permet de parfaitement ajuster les courbes $R(T)$ des matériaux à base de NTC avec seulement 4 paramètres. Nous montrons que tous les paramètres d'ajustement ont une signification physique. Ce travail nous permet de montrer que la clé pour atteindre d'excellentes conductivités électriques passe par la fabrication de NTC individualisés, de faibles diamètres, avec moins de deux parois et une excellente qualité structurale. Le modèle de transport électronique dans les matériaux en NTC présenté dans ce chapitre a fait l'objet d'une troisième publication qui a été soumise au journal *Carbon* en 2019 [32].

5.7 Références du chapitre 5

- [1] V. Skákalová, A. B. Kaiser, Y.-S. Woo, et S. Roth, « Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks », *Phys. Rev. B*, vol. 74, n° 8, août 2006.
- [2] A. Lekawa-Raus, K. Walczak, G. Kozłowski, M. Wozniak, S. C. Hopkins, et K. K. Koziol, « Resistance–temperature dependence in carbon nanotube fibres », *Carbon*, vol. 84, p. 118-123, avr. 2015.
- [3] N. Behabtu *et al.*, « Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity », *science*, vol. 339, n° 6116, p. 182–186, 2013.
- [4] L. Piraux, F. Abreu Araujo, T. N. Bui, M. J. Otto, et J.-P. Issi, « Two-dimensional quantum transport in highly conductive carbon nanotube fibers », *Phys. Rev. B*, vol. 92, n° 8, p. 085428, août 2015.
- [5] A. Morelos-Gómez *et al.*, « High electrical conductivity of double-walled carbon nanotube fibers by hydrogen peroxide treatments », *J Mater Chem A*, vol. 4, n° 1, p. 74-82, 2016.
- [6] A. A. Tonkikh *et al.*, « Metallization of single-wall carbon nanotube thin films induced by gas phase iodination », *Carbon*, vol. 94, p. 768-774, nov. 2015.
- [7] M. B. Jakubinek *et al.*, « Thermal and electrical conductivity of array-spun multi-walled carbon nanotube yarns », *Carbon*, vol. 50, n° 1, p. 244-248, janv. 2012.
- [8] J. Foroughi *et al.*, « Preparation and characterization of hybrid conducting polymer–carbon nanotube yarn », *Nanoscale*, vol. 4, n° 3, p. 940-945, 2012.
- [9] J. F. Niven, M. B. Johnson, S. M. Juckes, M. A. White, N. T. Alvarez, et V. Shanov, « Influence of annealing on thermal and electrical properties of carbon nanotube yarns », *Carbon*, vol. 99, p. 485-490, avr. 2016.
- [10] Y. Dini, J. Faure-Vincent, et J. Dijon, « How to overcome the electrical conductivity limitation of carbon nanotube yarns drawn from carbon nanotube arrays », *Carbon*, vol. 144, p. 301-311, avr. 2019.

- [11] Y. Dini, J. Faure-Vincent, D. Rouchon, et J. Dijon, « Large improvement of CNT yarn electrical conductivity by chemical doping, annealing treatment and combination of both », *Submitted to Carbon*, 2019.
- [12] M. Bockrath *et al.*, « Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes », *Nature*, vol. 397, n° 6720, p. 598-601, févr. 1999.
- [13] P. R. Bandaru, « Electrical properties and applications of carbon nanotube structures », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, n° 4-5, p. 1239-1267, mai 2007.
- [14] R. Egger et A. O. Gogolin, « Effective low-energy theory for correlated carbon nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 25, p. 5082, 1997.
- [15] B. Bourlon, C. Miko, L. Forró, D. C. Glattli, et A. Bachtold, « Determination of the Intershell Conductance in Multiwalled Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, n° 17, p. 176806, oct. 2004.
- [16] E. Pop, D. A. Mann, K. E. Goodson, et H. Dai, « Electrical and thermal transport in metallic single-wall carbon nanotubes on insulating substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 9, p. 093710, mai 2007.
- [17] S. M. Sze et K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3rd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007.
- [18] A. Javey *et al.*, « High-Field Quasiballistic Transport in Short Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, n° 10, p. 106804, mars 2004.
- [19] J.-Y. Park *et al.*, « Electron-Phonon Scattering in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes », *Nano Lett.*, vol. 4, n° 3, p. 517-520, mars 2004.
- [20] Z. Yao, C. L. Kane, et C. Dekker, « High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, n° 13, p. 2941-2944, mars 2000.
- [21] R. Saito, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Reprinted. London: Imperial College Press, 1999.
- [22] T. Yamamoto, S. Watanabe, et K. Watanabe, « Low-temperature thermal conductance of carbon nanotubes », *Thin Solid Films*, vol. 464-465, p. 350-353, oct. 2004.
- [23] V. Perebeinos, J. Tersoff, et P. Avouris, « Electron-Phonon Interaction and Transport in Semiconducting Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, n° 8, p. 086802, mars 2005.
- [24] X. Zhou, J.-Y. Park, S. Huang, J. Liu, et P. L. McEuen, « Band Structure, Phonon Scattering, and the Performance Limit of Single-Walled Carbon Nanotube Transistors », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 14, p. 146805, sept. 2005.
- [25] D. Akinwande, Y. Nishi, et H.-S. P. Wong, « An Analytical Derivation of the Density of States, Effective Mass, and Carrier Density for Achiral Carbon Nanotubes », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 55, n° 1, p. 289-297, janv. 2008.
- [26] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, et C. Dekker, « Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes », *Nature*, vol. 391, n° 6662, p. 59, janv. 1998.
- [27] R. M. Sundaram, K. K. K. Koziol, et A. H. Windle, « Continuous Direct Spinning of Fibers of Single-Walled Carbon Nanotubes with Metallic Chirality », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 43, p. 5064-5068, nov. 2011.
- [28] F. Xu, Z. Xu, et B. I. Yakobson, « Site-percolation threshold of carbon nanotube fibers—Fast inspection of percolation with Markov stochastic theory », *Phys. Stat. Mech. Its Appl.*, vol. 407, p. 341-349, août 2014.

- [29] M. Bedewy, E. R. Meshot, M. J. Reinker, et A. J. Hart, « Population Growth Dynamics of Carbon Nanotubes », *ACS Nano*, vol. 5, n° 11, p. 8974-8989, nov. 2011.
- [30] G. Zhong, J. H. Warner, M. Fouquet, A. W. Robertson, B. Chen, et J. Robertson, « Growth of Ultrahigh Density Single-Walled Carbon Nanotube Forests by Improved Catalyst Design », 28-mars-2012. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn203035x>. [Consulté le: 13-mars-2019].
- [31] C. T. White et T. N. Todorov, « Carbon nanotubes as long ballistic conductors », *Nature*, vol. 393, n° 6682, p. 240, mai 1998.
- [32] Y. Dini, J. Faure-Vincent, et J. Dijon, « A unified electrical model based on experimental data to describe every CNT materials electrical transport », *Submitted to Carbon*, 2019.

Conclusions et Perspectives

Dans ce mémoire, nous avons tenté de comprendre pourquoi la conductivité électrique des fils réalisés par filage de tapis de NTC était inférieure à celles d'autres techniques de fabrication de fils en NTC.

Pour cela, nous avons mis en œuvre une technologie de croissance de tapis filables en CVD pleine couche assistée par filaments chauds. Nous avons breveté une sous-couche catalytique réalisée par ALD. Les conditions de filabilité d'un tapis de NTC sont très contraignantes et nous n'avons pas pu faire varier de façon significative le procédé de croissance. Aussi, nous avons accès notre étude paramétrique sur :

- la hauteur des tapis de NTC,
- la densité des fils réalisés,
- des traitements *post-process* des fils (recuit et dopage).

Par ailleurs, notre principale technique de caractérisation consiste à mesurer la résistance R des fils en NTC en fonction de la température T (entre 3 K et 300 K). Ces courbes ont été systématiquement exploitées en étudiant l'énergie d'activation réduite $W(T)$.

Le premier résultat marquant est que ces fils présentent un comportement semi-conducteur sur toute la gamme de température étudiée. Ce comportement est fondamentalement différent de celui des fils réalisés avec les autres technologies qui présentent toujours un caractère métallique au-dessus d'une température T_0 inférieure à la température ambiante.

Nous avons montré, grâce à l'analyse des courbes $W(T)$, que la compacité du fil ne joue pas sur son transport électronique à température ambiante. En effet, les connexions entre NTC sont déjà suffisantes dans la nappe. Par contre, en dessous de 70 K, l'augmentation de la compaction du fil améliore le transport électronique et permet de passer du côté isolant au côté métallique de la transition métal-isolant.

Pour améliorer la conductivité électrique et comprendre pourquoi les NTC métalliques ne sont pas visibles dans nos mesures de transport, nous avons réalisé des recuits à très haute température de façon à fortement diminuer le taux de défauts des NTC. Ces recuits améliorent très significativement la qualité structurale des NTC mais, de façon contre-intuitive, cette amélioration renforce très fortement le caractère semi-conducteur des fils. Ce résultat nous a conduit à penser que le caractère semi-conducteur était intrinsèque au fil et non d'origine extrinsèque. Les fils recuits ont des résistivités de $0.76 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ce qui constitue la plus faible valeur publiée à ce jour avec cette technologie.

Les études de dopage notamment avec un nouveau dopant (PtCl_4), ont montré que la partie de la courbe $W(T)$ au-dessus de 70 K était bien influencée par les dopants et cela nous a permis d'atteindre une efficacité de dopage proche de 3.

Les modèles existants ne permettent pas de décrire le transport électronique dans les fils en NTC. En particulier, les courbes $W(T)$ ne sont pas bien décrites par ces modèles. En se basant sur notre travail et sur le transport électronique des fils présentés dans la littérature, nous avons développé un nouveau modèle de transport universel à partir de la physique des NTC individuels. Notre modèle nous permet de décrire le transport électronique dans tous les matériaux fabriqués à base de NTC.

Ce modèle est constitué de deux résistances en série. La première représente un mode de transport caractéristique des milieux unidimensionnels et est dominante en dessous de 70 K. Cette résistance varie en $T^{-\alpha}$ et est bien décrite par la théorie d'un Liquide de Luttinger. Nous avons réussi à lier la variation de l'exposant α au mode d'injection des électrons dans les NTC en changeant la compacité des matériaux. Pour les fils bruts, α est faible et l'injection se fait tout le long des NTC alors que pour les nappes, α est fort et l'injection se fait plutôt aux extrémités des NTC. Nous avons montré expérimentalement que nos fils suivaient bien la loi en tension à basse température attendue par la théorie d'un liquide de Luttinger. D'autre part, le comportement en $T^{-\alpha}$ est présent dans tous les fils de NTC quelle que soit leur technologie d'élaboration.

L'autre résistance correspond au transport dans le fil de NTC à plus haute température (au-dessus de 70 K). Cette résistance est décrite à la fois par le transport électronique dans les parois métalliques et semi-conductrices des NTC mais surtout par l'arrangement des NTC entre eux. Nous distinguons deux types d'arrangements dans les fils celui où les NTC sont initialement individualisés (CVD en catalyseur flottant) et celui où les NTC sont déjà regroupés en faisceaux (tapis de NTC).

Notre modèle s'ajuste parfaitement, à la fois aux courbes $R(T)$ et $W(T)$ de tous les matériaux à base de NTC présentés dans la littérature et dans notre travail. Il permet d'extraire des paramètres intrinsèques aux NTC tels que les libres parcours moyens des électrons, mais également, l'influence des NTC semi-conducteurs par rapport aux NTC métalliques.

Cette modélisation nous permet de conclure que l'arrangement des NTC en faisceaux est la principale cause du comportement semi-conducteur des fils réalisés à partir de tapis de NTC. Les NTC métalliques dans ces fils sont bien présents, mais ne jouent un rôle dans le transport du fil qu'à basse température dans le régime d'un liquide de Luttinger.

Au regard de notre travail, nous expliquons que les paramètres indispensables pour obtenir d'excellentes conductivités électriques sont d'avoir des NTC individualisés, d'excellentes qualités et d'avoir un taux de parois métalliques le plus important possible. Tout ceci montre l'importance de travailler en priorité sur les procédés d'élaboration des NTC. Concernant les propriétés

électriques, la technique d'élaboration qui se démarque actuellement est la technique *wet spun*. En plus de présenter les meilleures conductivités électriques, elle possède un autre avantage significatif : elle permet de découpler la croissance des NTC de la fabrication du fil et ainsi de travailler indépendamment sur l'amélioration de la fabrication des NTC sans se soucier de la fabrication du fil.

Les résultats présentés dans cette thèse ont fait l'objet de trois publications (une acceptée dans *Carbon*, une en relecture et une en rédaction) et révèlent que la technique de fabrication des fils en NTC à partir de tapis ne permet pas la fabrication de fils de NTC très conducteurs à température ambiante. En effet, l'arrangement des NTC en faisceaux ainsi que leur faible qualité structurale due à une faible température d'élaboration (600 °C - 800 °C) sont les principaux verrous de cette technologie. Néanmoins, les fils en NTC fabriqués par cette technologie possèdent d'autres propriétés très intéressantes. Par exemple, elle permet de fabriquer des fils de NTC d'une très grande pureté contrairement aux technologies CVD en catalyseur flottant qui nécessite plusieurs post-traitements importants pour enlever les impuretés (catalyseur et carbone amorphe). Nous avons montré que nos fils possédaient un comportement semi-conducteur unique (la résistance décroît faiblement avec la baisse de la température) qui peut se révéler intéressant pour faire des capteurs pour étudier les écoulements à basse température. D'autre part, les fils faits par cette technologie possèdent des propriétés mécaniques parmi les plus élevées des fils en NTC avec des tensions à la rupture dépassant 1 GPa. Nous avons mesuré que nos fils pouvaient avoir des tensions à la rupture de 0.8 GPa. Il est probable que l'enchevêtrement des NTC dans le tapis et leur arrangement en faisceaux soit un avantage pour les bonnes performances mécaniques. Les fils en NTC peuvent donc être intéressants pour fabriquer des capteurs de contrainte. Enfin, la fabrication de tapis de NTC en CVD possède un très bon rendement qui permet une éventuelle viabilité économique. Dans tous les cas, les performances électriques des fils en NTC sont en constante amélioration. Il a récemment été montré que les fils en NTC pouvaient atteindre des conductivités électriques aussi élevées que celle du platine. Il est très probable que dans un avenir proche (cinq à dix ans) les fils en NTC auront de nombreuses applications.

Annexes

Annexe 1 : Table répertoriant les conductivités et résistivités électriques des fils en NTC en fonction de leur technique d'élaboration et des années. FC CVD sont les fils fabriqués en CVD catalyseur flottant.

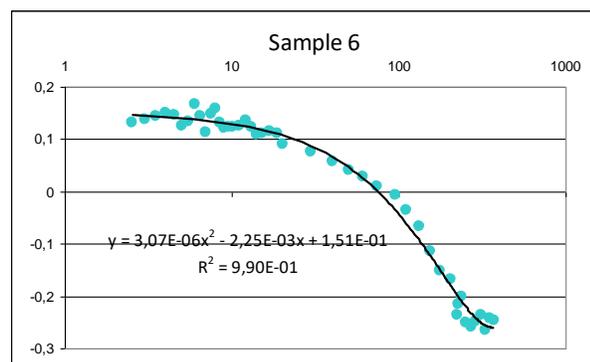
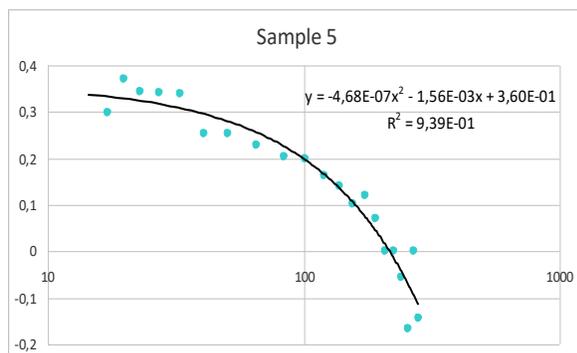
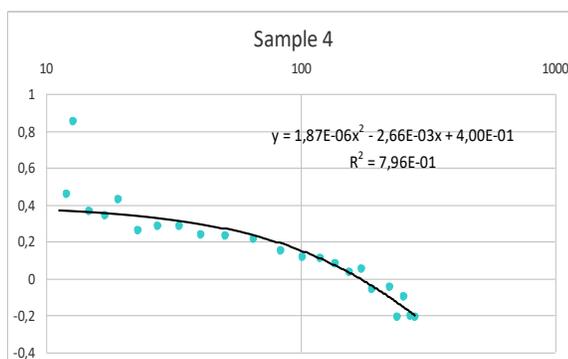
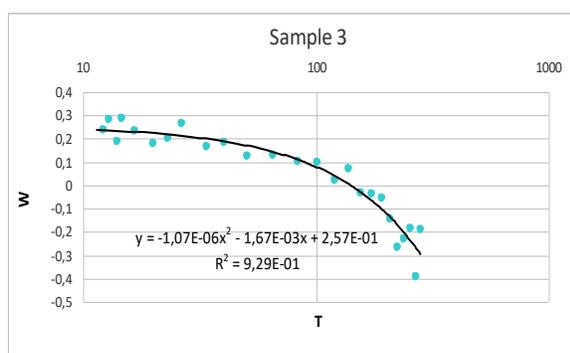
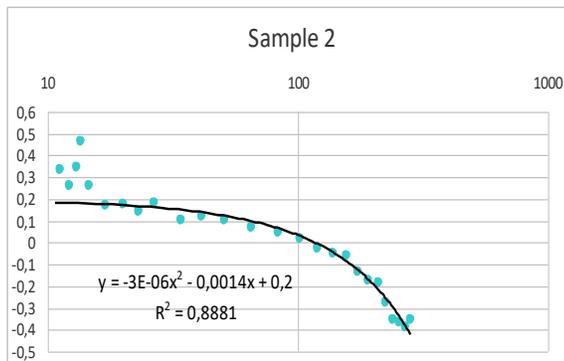
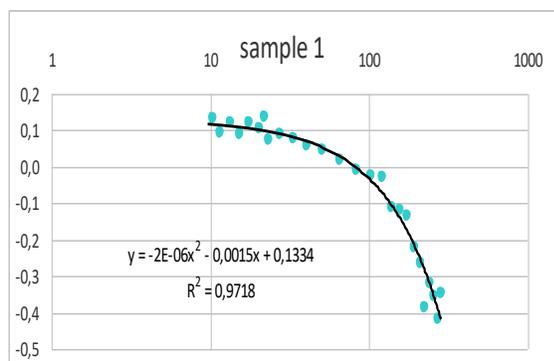
Année	Technique	Conductivité (S/cm)	Résistivité (mΩ.cm)	Référence
2004	Tapis NTC	300	3,33	M. Zhang et al., <i>Science</i> , 2004, 306 , 1358–1361.
2007	Tapis NTC	600	1,67	Q. W. Li et al., <i>Adv. Mater.</i> , 2007, 19 , 3358–3363
2007	Tapis NTC	410	2,44	X. Zhang et al., <i>Small</i> , 2007, 3 , 244–248.
2007	Tapis NTC	400	2,50	A. E. Aliev et al., <i>Carbon</i> , 2007, 45 , 2880–2888.
2008	Tapis NTC	500	2,00	S. Zhang et al., <i>J. Mater. Sci.</i> , 2008, 43 , 4356–4362.
2008	Tapis NTC	250	4,00	H. Peng et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2008, 130 , 1130–1131
2010	Tapis NTC	909	1,10	K. Liu et al., <i>Nanotechnology</i> , 2010, 21 , 045708.
2010	Tapis NTC	500	2,00	L. K. Randeniya et al., <i>Small</i> , 2010, 6 , 1806–1811.
2011	Tapis NTC	430	2,33	Z. Yang et al., <i>J. Mater. Chem.</i> , 2011, 21 , 13772.
2011	Tapis NTC	370	2,70	M. Miao, <i>Carbon</i> , 2011, 49 , 3755–3761.
2011	Tapis NTC	416	2,40	G. Xu et al., <i>Nanoscale</i> , 2011, 3 , 4215.
2011	Tapis NTC	400	2,50	Y. Inoue et al., <i>Carbon</i> , 2011, 49 , 2437–2443.
2011	Tapis NTC	520	1,92	X. Wang et al., <i>Compos. Sci. Technol.</i> , 2011, 71 , 1677–1683.
2012	Tapis NTC	600	1,67	M. B. Jakubinek et al. <i>Carbon</i> , 2012, 50 , 244–248.
2012	Tapis NTC	460	2,17	F. Meng et al. <i>Nanoscale</i> , 2012, 4 , 7464.
2012	Tapis NTC	175	5,71	J. Foroughi et al., <i>Nanoscale</i> , 2012, 4 , 940–945
2012	Tapis NTC	1000	1,00	K. Liu et al., <i>Nanoscale</i> , 2012, 4 , 3389.
2012	Tapis NTC	350	2,86	J. Di et al., <i>ACS Nano</i> , 2012, 6 , 5457–5464.
2012	Tapis NTC	600	1,67	S. Li et al., <i>Compos. Sci. Technol.</i> , 2012, 72 , 1402–1407
2012	Tapis NTC	400	2,50	G. Sun, <i>J. Solid State Electrochem.</i> , 2012, 16 , 1775–1780
2013	Tapis NTC	588	1,70	C. Jayasinghe, et al. <i>J. Nanomater.</i> , 2013, 2013 , 1–7.
2014	Tapis NTC	200	5,00	K. Wang et al. <i>Appl. Surf. Sci.</i> , 2014, 292 , 469–474.
2014	Tapis NTC	220	4,55	J. Foroughi, et al. <i>Adv. Funct. Mater.</i> , 2014, 24 , 5859–5865
2016	Tapis NTC	309	3,24	L. Qiu et al. <i>Carbon</i> , 2016, 105 , 248–259.
2016	Tapis NTC	595	1,68	J. Zhao et al. <i>Carbon</i> , 2016, 101 , 114–119
2018	Tapis NTC	167	6,00	R. Ghanbari et al., <i>Synth. Met.</i> , 2018, 242 , 55–60
2018	Tapis NTC	935	1,07	Our Work
2002	FC CVD	2000	0,500	H. W. Zhu et al., <i>Science</i> , 2002, 296 , 884–886.
2004	FC CVD	8300	0,12	Y.-L. Li et al., <i>Science</i> , 2004, 304 , 276–278.
2007	FC CVD	2000	0,50	W. Ma et al., <i>Nano Lett.</i> , 2007, 7 , 2307–2311.
2010	FC CVD	5000	0,20	X.-H. Zhong et al., <i>Adv. Mater.</i> , 2010, 22 , 692–696.
2012	FC CVD	5900	0,17	L. Song et al., <i>Nanotechnology</i> , 2012, 23 , 015703.

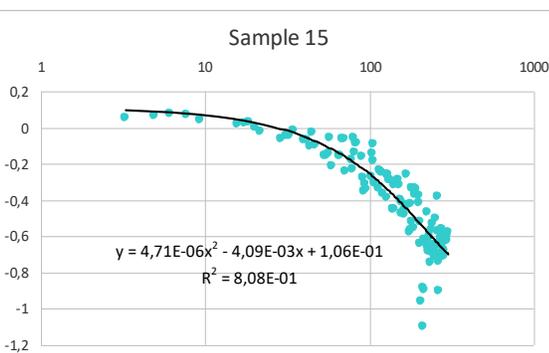
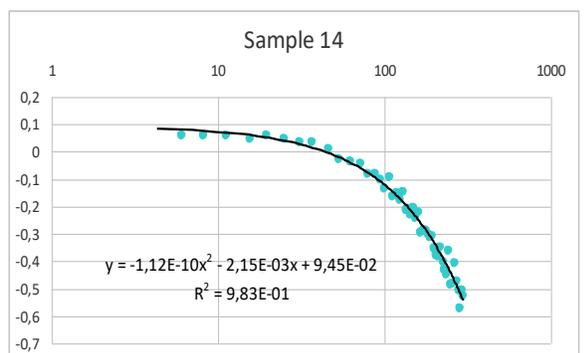
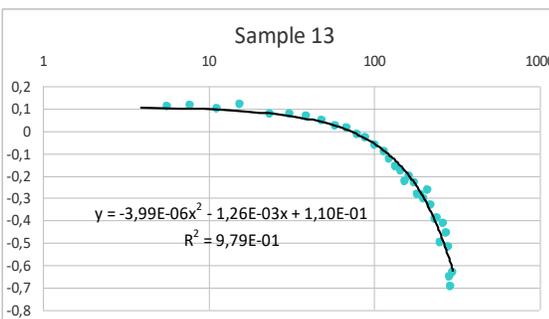
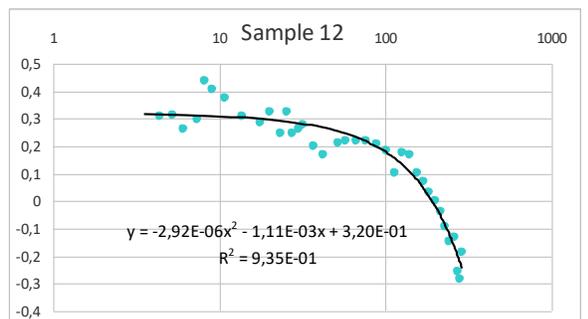
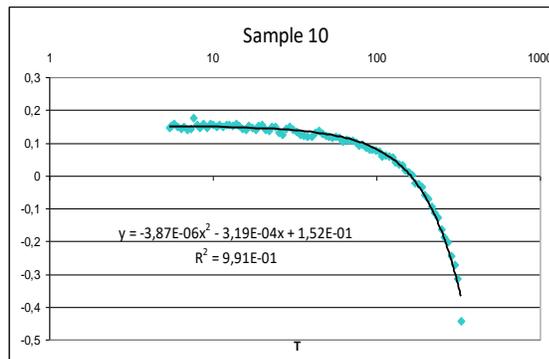
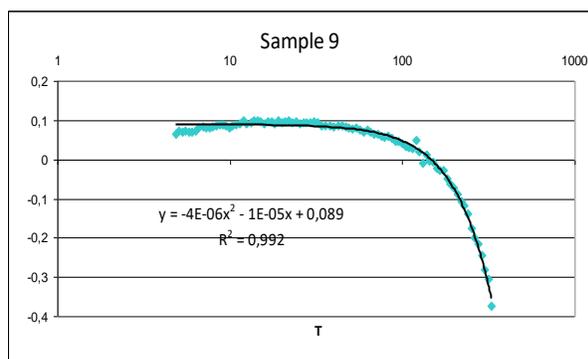
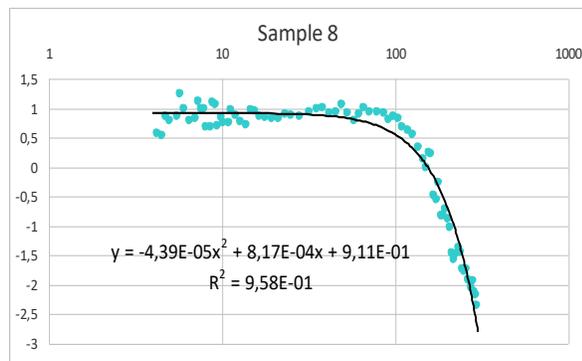
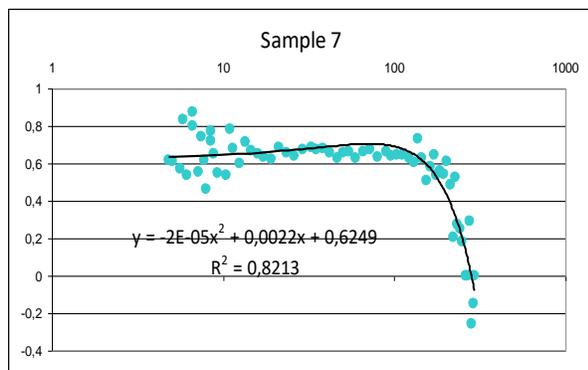
Année	Technique	Conductivité (S/cm)	Résistivité (mΩ.cm)	Référence
2013	FC CVD	1900	0,53	X. H. Zhong et al., <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 2013, 15 , 3861.
2014	FC CVD	22400	0,04	J. N. Wang et al., <i>Nat. Commun.</i> , 5, 3848
2014	FC CVD	5882	0,17	H. E. Misak et al., S. Mall, <i>Int. J. Smart Nano Mater.</i> , 2014, 5 , 34–43
2015	FC CVD	16000	0,06	F. Guo et al., <i>Mater. Res. Express</i> , 2015, 2 , 095604
2016	FC CVD	2000	0,50	S. Li et al., <i>RSC Adv</i> , 2016, 6 , 97865–97872
2016	FC CVD	2130	0,47	T. Q. Tran et al., <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 2016, 8 , 7948–7956.
2016	FC CVD	8500	0,12	P. Liu et al., <i>Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.</i> , 2016, 509 , 384–389.
2016	FC CVD	12000	0,08	T. Q. Tran et al., <i>Carbon</i> , 2016, 99 , 407–415.
2016	FC CVD	2000	0,50	P. Liu et al., <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 2016, 8 , 17461–17471.
2016	FC CVD	3500	0,29	E. Senokos et al., <i>Nanoscale</i> , 2016, 8 , 3620–3628
2017	FC CVD	3147	0,32	J. Choi et al., <i>ACS Nano</i> , 2017, 11 , 7608–7614.
2017	FC CVD	2000	0,50	J. S. Bulmer et al., <i>Sci. Rep.</i> , , DOI:10.1038/s41598-017-12546-6.
2017	FC CVD	1900	0,53	R. M. Sundaram, et al., <i>Adv. Mater.</i> , 2011, 23 , 5064–5068.
2017	FC CVD	4500	0,22	Q. Zhang et al., <i>Chin. Phys. B</i> , 2017, 26 , 028802.
2017	FC CVD	12000	0,08	Y. Shang et al., <i>Carbon</i> , 2017, 119 , 47–55.
2018	FC CVD	4900	0,20	B. Han et al., <i>Mater. Des.</i> , 2018, 143 , 238–247.
2018	FC CVD	4300	0,23	B. Han et al., <i>Appl. Surf. Sci.</i> , 2018, 441 , 984–992
2004	Wet spun	5000	0,200	L. M. Ericson et al., <i>Science</i> , 2004, 305 , 1447–1450.
2009	Wet spun	8333	0,120	V. A. Davis, et al., <i>Nat. Nanotechnol.</i> , 2009, 4 , 830–834
2011	Wet spun	20000	0,050	Y. Zhao et al., <i>Sci. Rep</i> , DOI:10.1038/srep00083.
2013	Wet spun	5000	0,200	N. Behabtu et al., <i>science</i> , 2013, 339 , 182–186
2015	Wet spun	50000	0,020	A. R. Bucossi, et al., <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 2015, 7 , 27299–27305.
2015	Wet spun	66667	0,015	L. Piraux et al., <i>Phys. Rev. B</i> , PhysRevB, 2015, 8
2016	Wet spun	33000	0,030	K. Mukai et al., <i>Appl. Phys. Express</i> , 2016, 9 , 055101.
2017	Wet spun	85000	0,012	D. E. Tsentalovich et al., <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 2017, 9 , 36189–36198.
2017	Wet spun	35000	0,029	X. Wu et al., <i>Appl. Phys. Express</i> , 2017, 10 , 055101.
2018	Wet spun	77000	0,013	R. J. Headrick et al., <i>Adv. Mater.</i> , 2018, 30 , 1704482.
	Copper	588235	0,0017	International Annealed Copper Standard

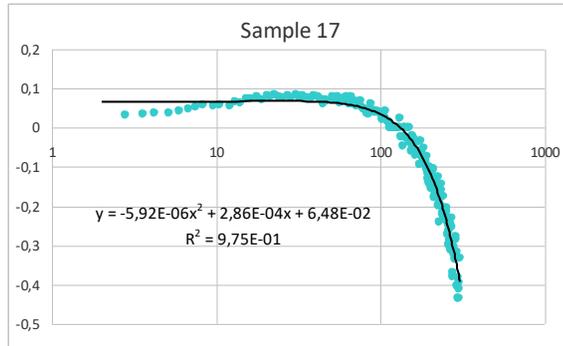
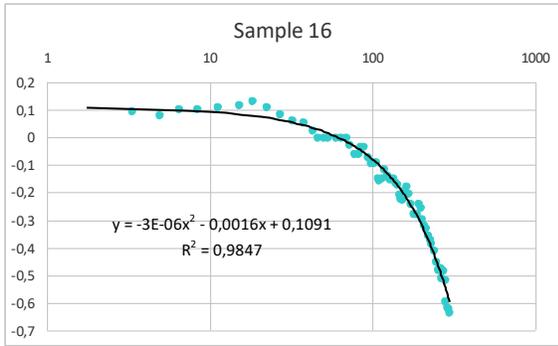
Annexe 2 : Table des paramètres extraits de l'équation 1 pour les fils en NTC fabriqué par CVD en catalyseur flottant (échantillons 1-17).

Echantillons	Auteurs	a	b	α	Ref
	Lekawa-Raus et al.				[2]
1	Fil : T ₀ = 68K	-1,61E-06	-1,50E-03	1,33E-01	
2	Fil : T ₀ = 102K	-1,32E-06	-1,81E-03	2,13E-01	
3	Fil : T ₀ = 145K	-1,07E-06	-1,67E-03	2,58E-01	
4	Fil : T ₀ = 168K	-8,05E-07	-1,65E-03	3,15E-01	
5	Fil : T ₀ = 210K	-4,68E-07	-1,56E-03	3,60E-01	
	Moreslos-Gomez et al.				[5]
6	Fil	3,07E-08	-2,25E-03	1,51E-01	
	Tonkikh et al.				[6]
7	Network brut	-1,58E-05	2,24E-03	6,25E-01	
8	Network dopé I ₂	-4,39E-05	8,17E-04	9,11E-01	
	Vendor A				
9	Fil brut	-4,06E-06	-1,23E-05	8,90E-02	
10	Fil recuit 350°C 3h sous vide	-3,87E-06	-3,19E-04	1,52E-01	
	Behaptu et al.				[3]
12	Fil brut	-2,93E-06	-1,11E-03	3,20E-01	
13	Fil dopé acide	-3,99E-06	-1,26E-03	1,10E-01	
14	Fil dopé I ₂	-1,11E-10	-2,15E-03	9,45E-02	
	Piroux et al.				[4]
15	Fil A	4,71E-06	-4,09E-03	1,06E-01	
16	Fil B	-2,53E-06	-1,63E-03	1,09E-01	
17	Fil C (SWCNT)	-5,92E-06	2,86E-04	6,48E-02	

Annexe 3 : Energies d'activations réduites en fonction de la température ajustées par un polynome du deuxième ordre (équation 1) pour les échantillons fabriqués par CVD en catalyseur flottant (échantillons 1 à 17).



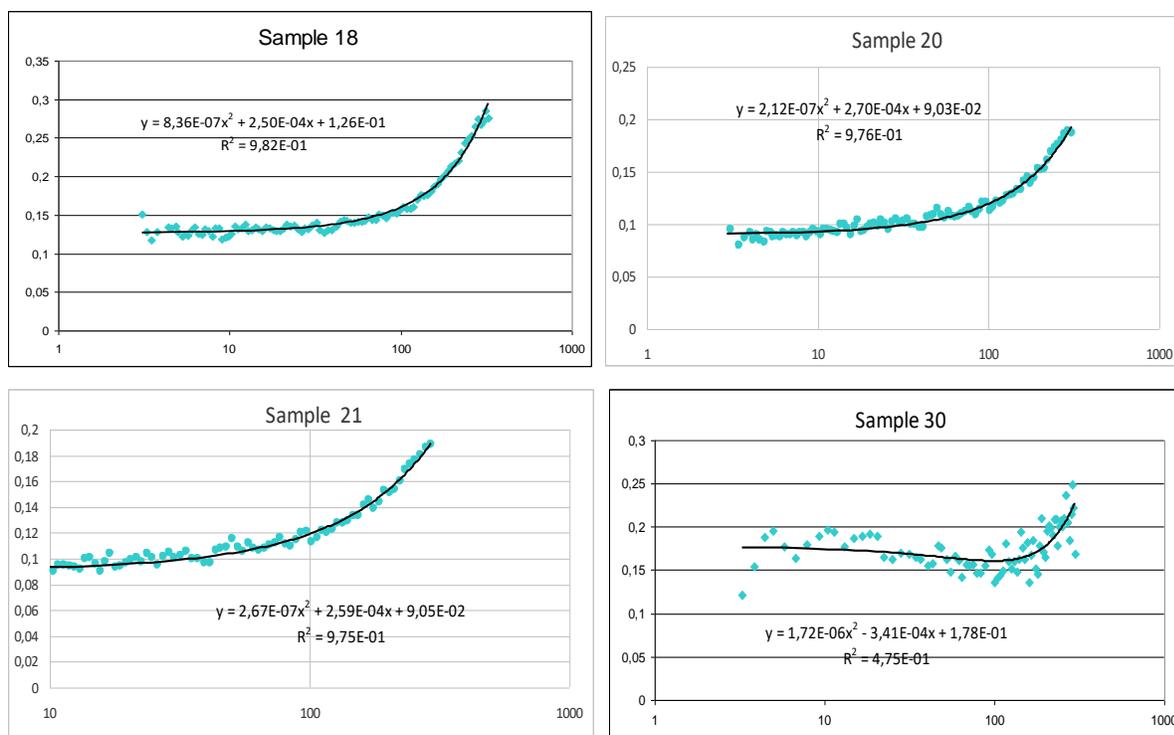




Annexe 4 : Table des paramètres extraits de l'équation 1 pour les fils en NTC fabriqué à partir de tapis de NTC (échantillons 18-21, 30,31).

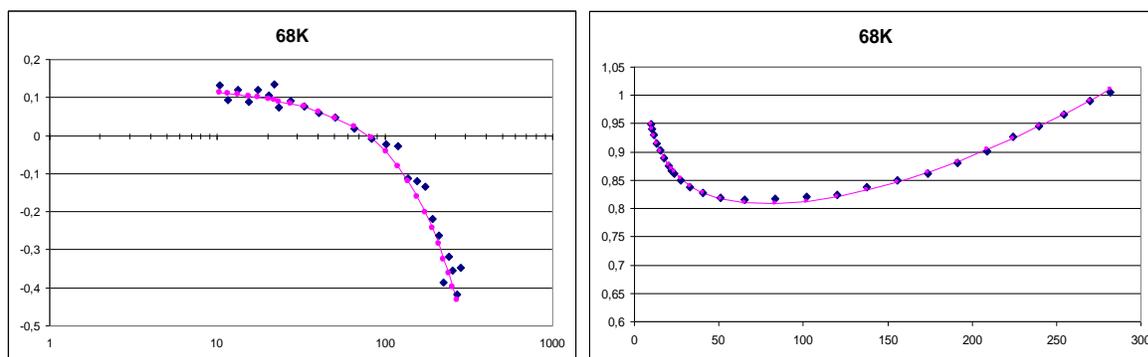
Samples	Authors	a	b	α	Ref
	<i>Dini et al.</i>				
18	Fil brut 1	8,36E-07	2,50E-04	1,26E-01	[10]
20	Fil brut 2	2,12E-07	2,70E-04	9,03E-02	
21	Fil brut 3	2,67E-07	2,59E-04	9,05E-02	
30	<i>Jakubinek et al.</i>	1,72E-06	-3,41E-04	1,78E-01	[7]
31	<i>Fouroughi et al.</i>	3,35E-06	-6,39E-04	1,53E-01	[8]

Annexe 5 : Energies d'activations réduites en fonction de la température ajustées par un polynôme du deuxième ordre (équation 1) pour les échantillons fabriqués à partir de tapis de NTC (échantillons 18-21, 30,31).

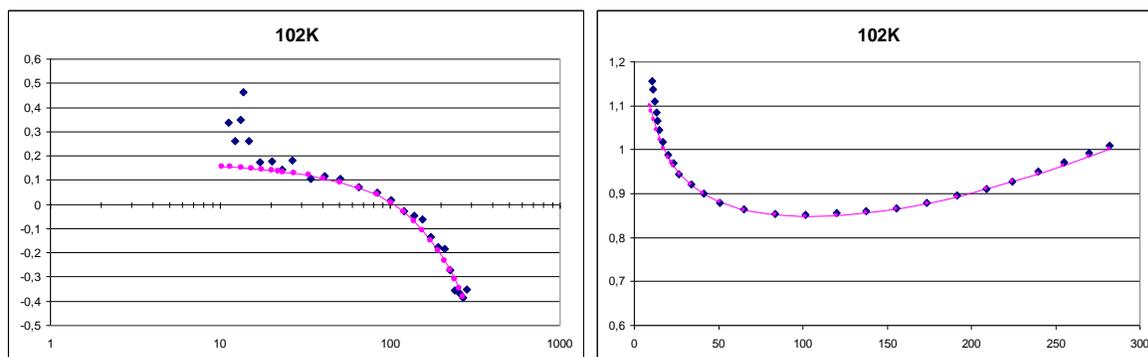


Annexe 6: Ajustement simultané de l'énergie d'activation réduite $W(T)$ (graphique de gauche) et de la résistance $R(T)$ (graphique de droite) par l'équation 5 pour les échantillons 1 à 34. Les données expérimentales sont représentées par des losanges bleus et le modèle par les ronds roses et la courbe rose. Les écarts observés pour certains points du W proviennent de la digitalisation des graphiques de la littérature.

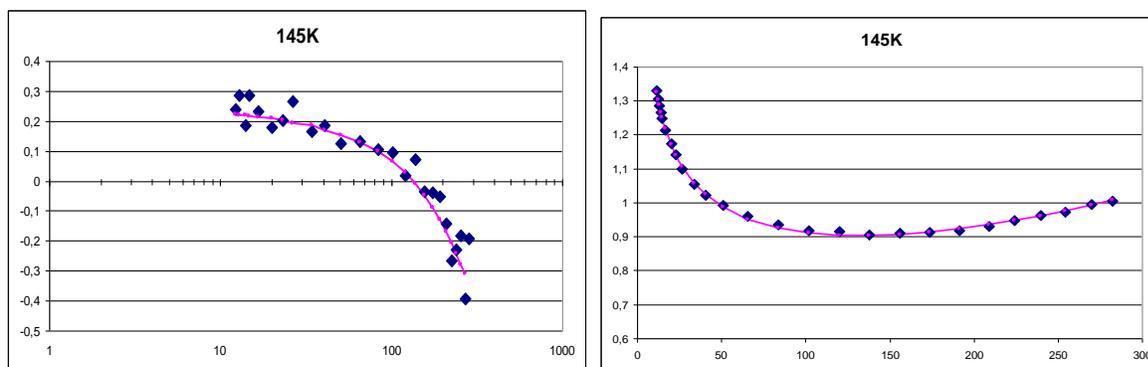
Echantillon 1: Lekawa-Raus et al.



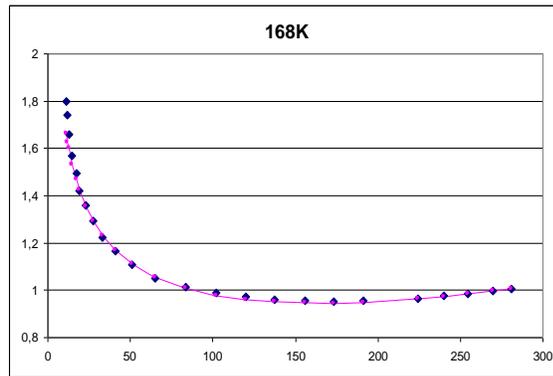
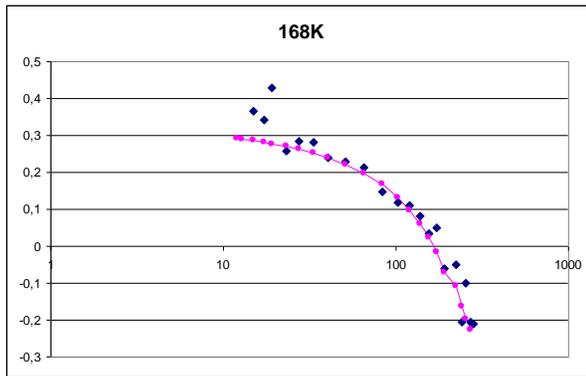
Echantillon 2:



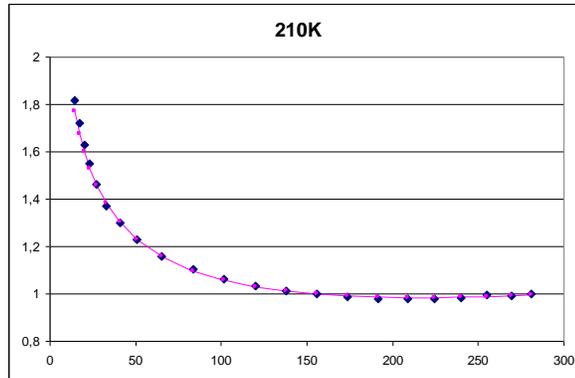
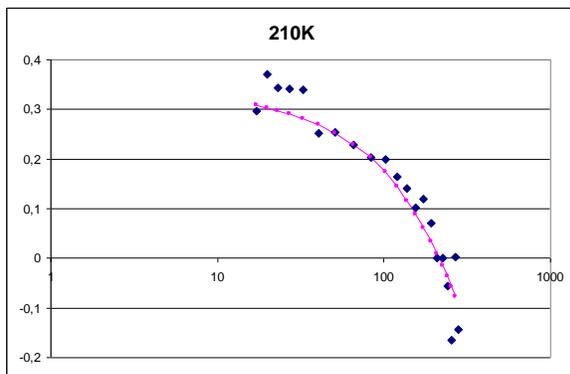
Echantillon 3:



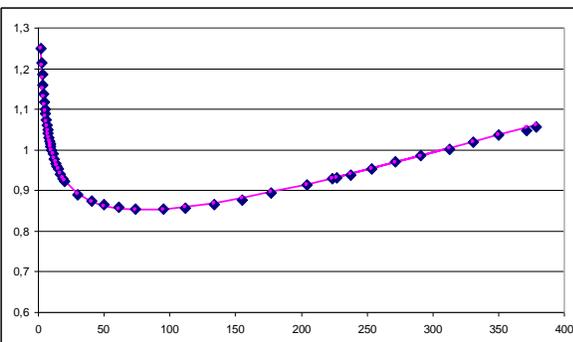
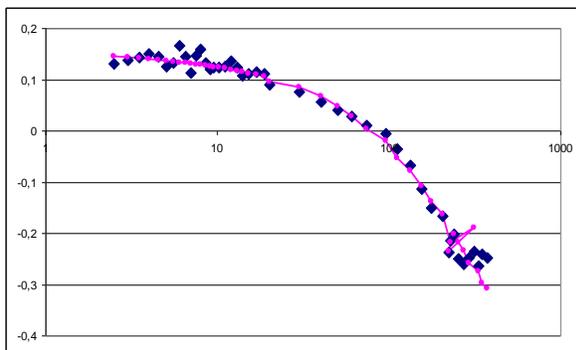
Echantillon 4:



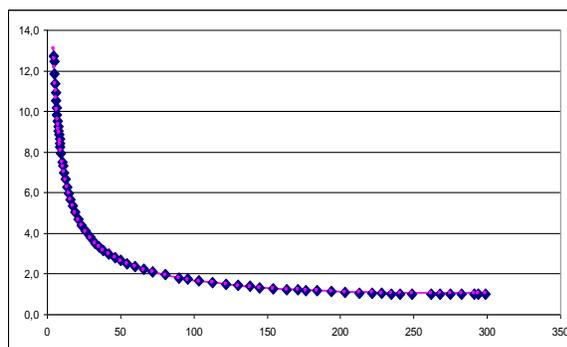
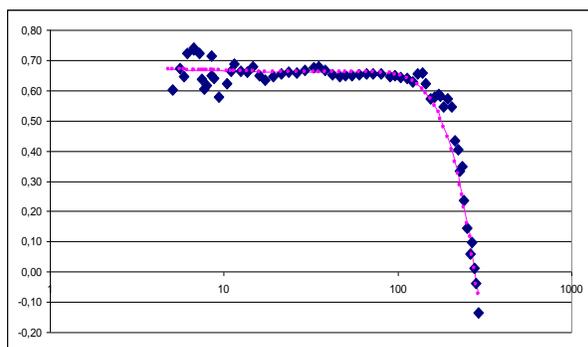
Echantillon 5:



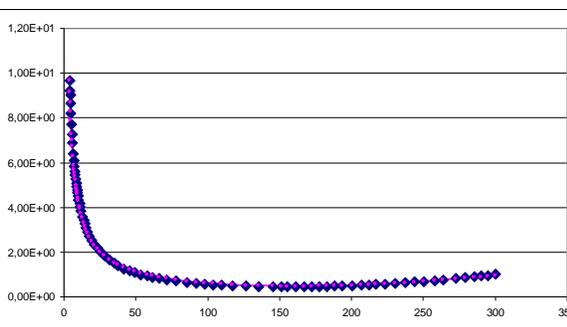
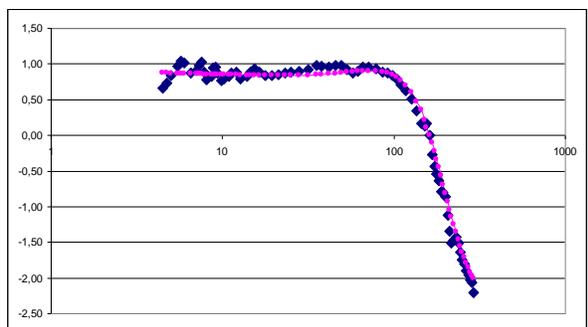
Echantillon 6 : Moreslos-Gomez et al.



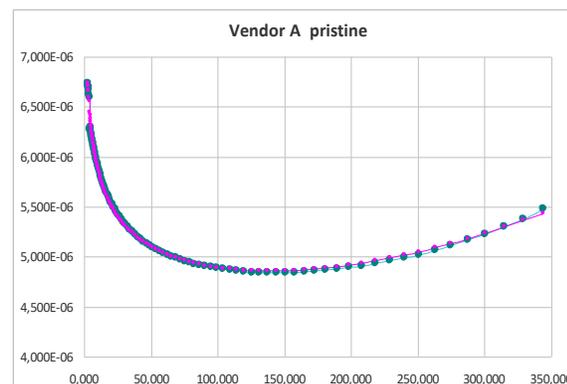
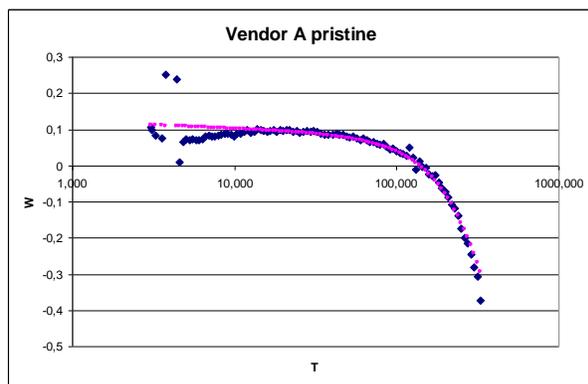
Echantillon 7: Tonkikh et al.



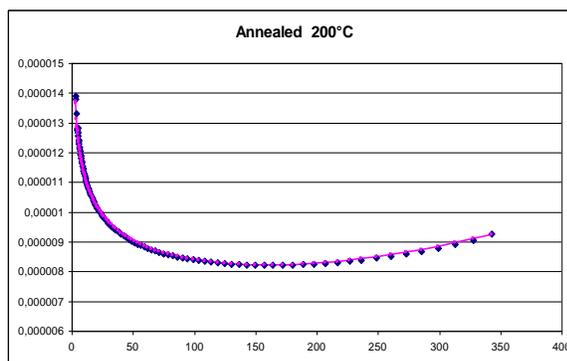
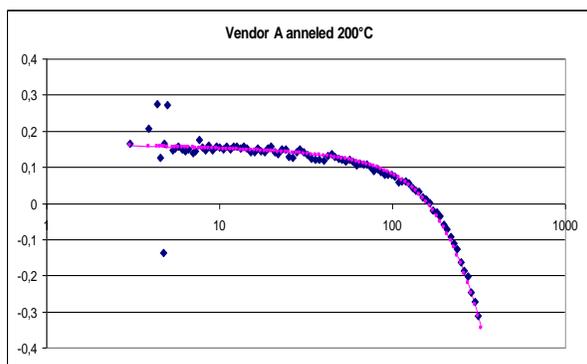
Echantillon 8:



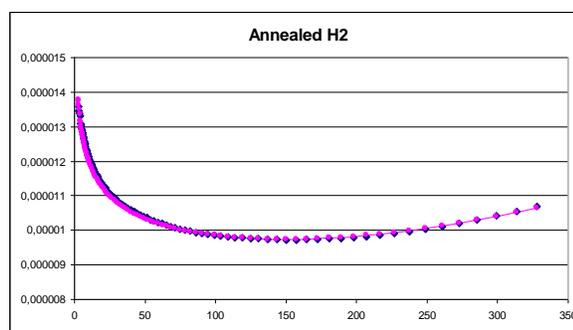
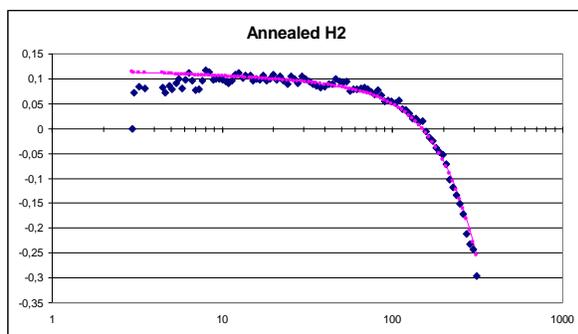
Echantillon 9: Vendor A



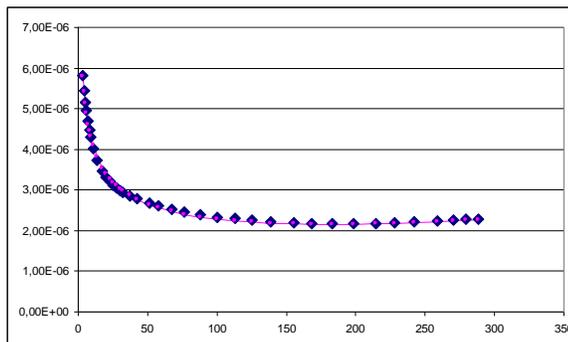
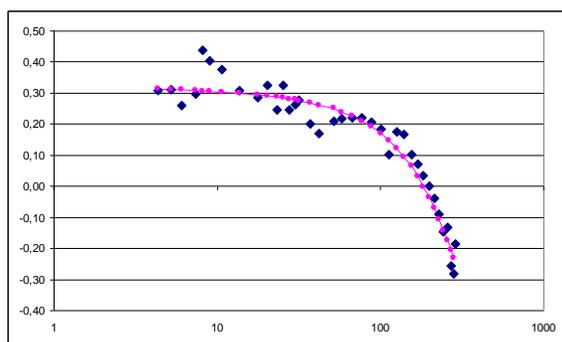
Echantillon 10:



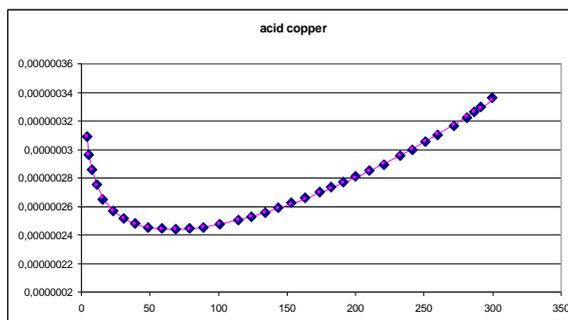
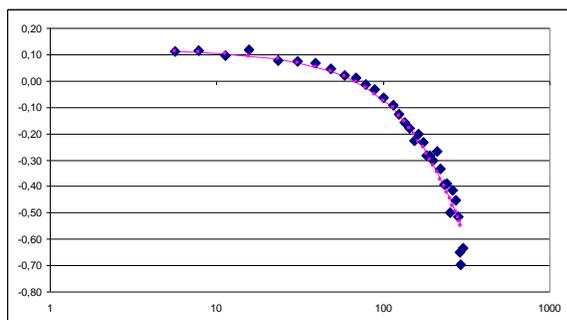
Echantillon 11:



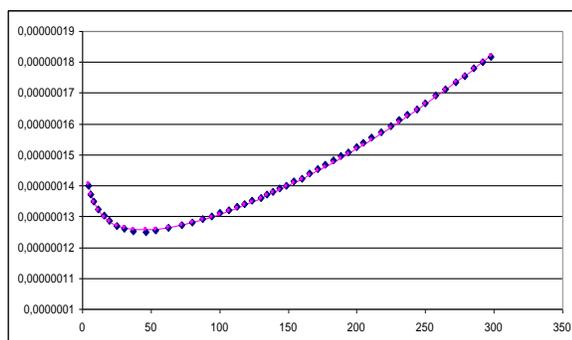
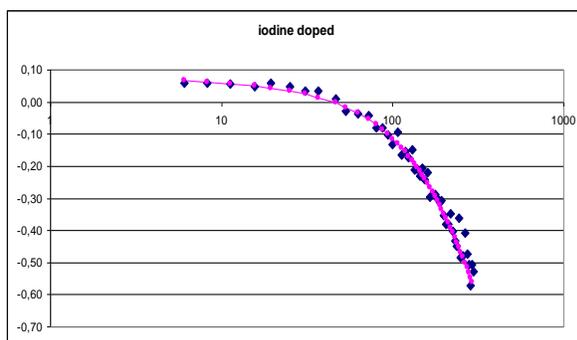
Echantillon 12: Behabtu et al.



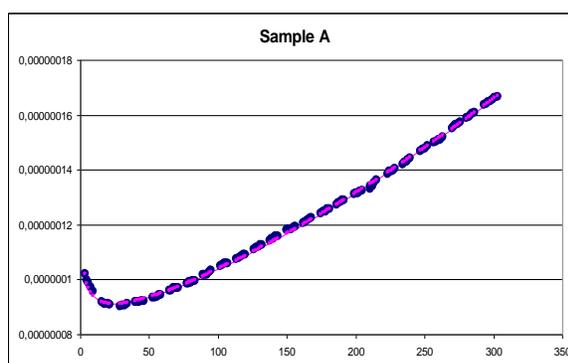
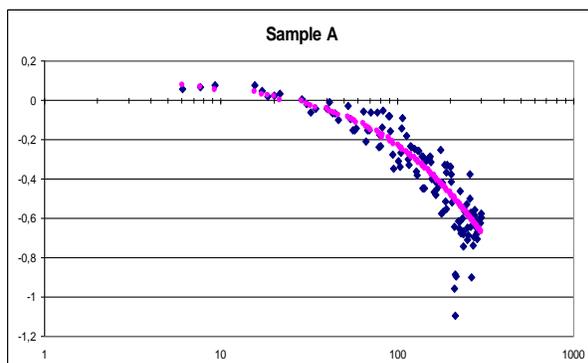
Echantillon 13:



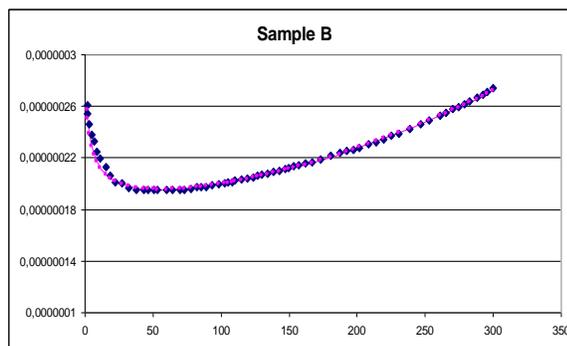
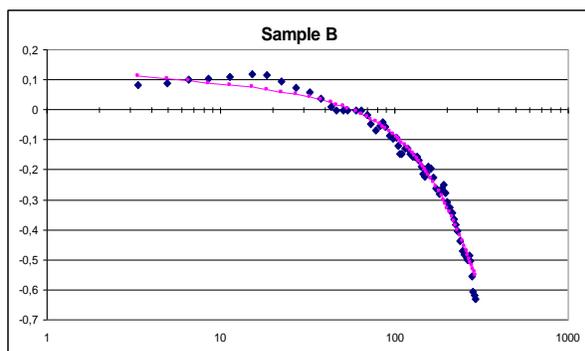
Echantillon 14:



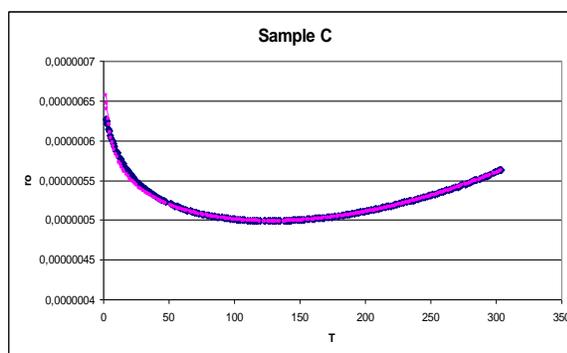
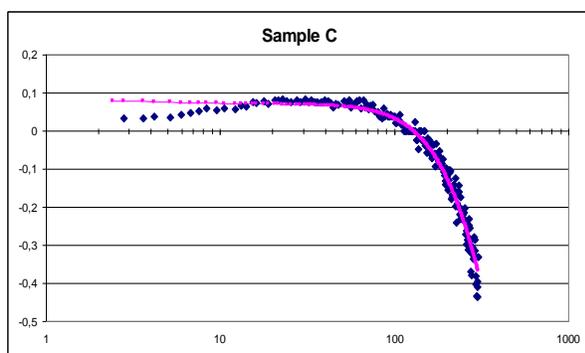
Echantillon 15: Piraux et al.



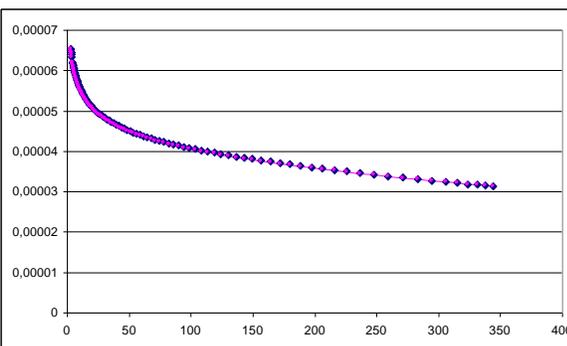
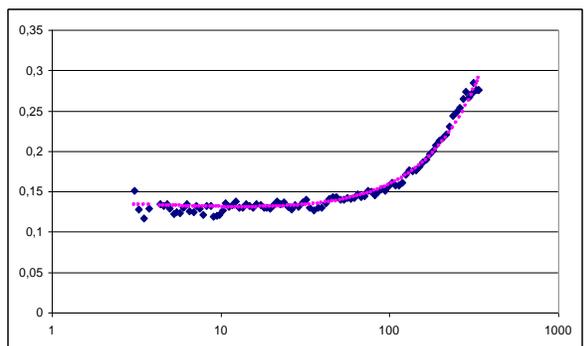
Echantillon 16:



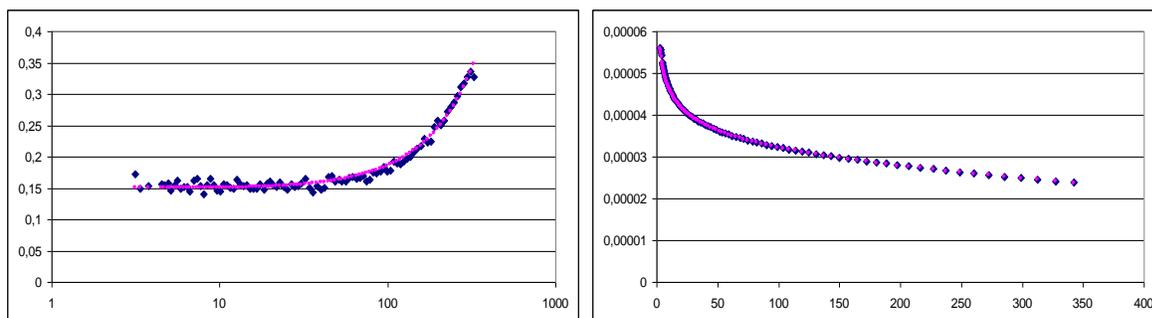
Echantillon 17:



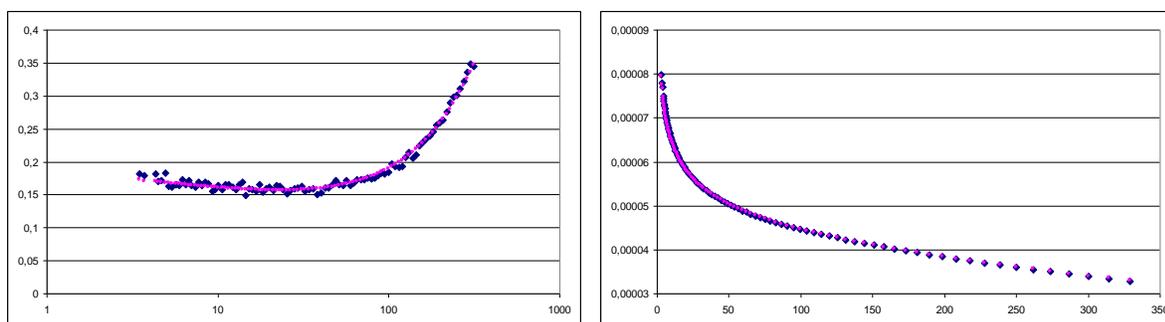
Echantillon 18: Dini et al.



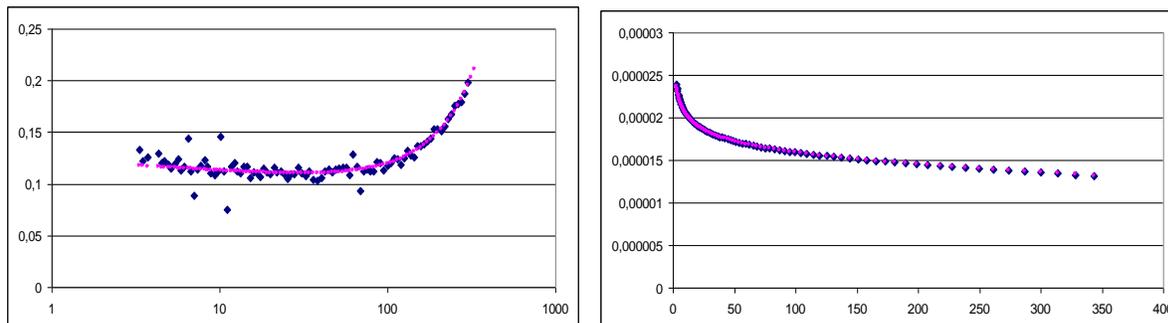
Echantillon 19:



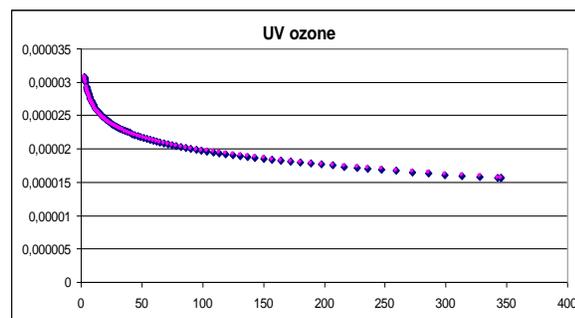
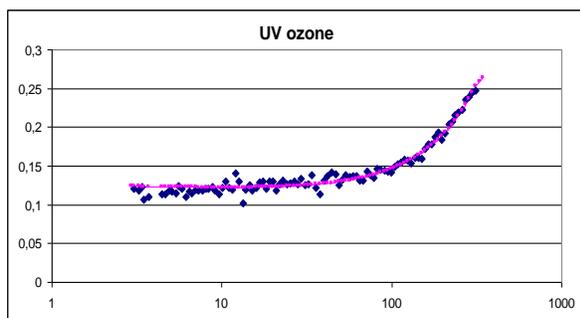
Echantillon 20 :



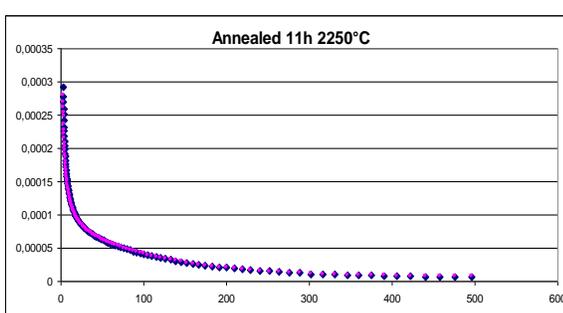
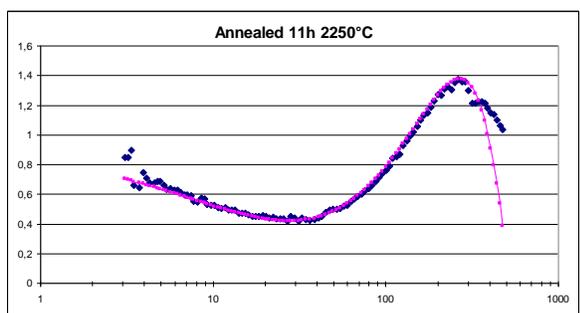
Echantillon 21: Ptcl4 doped



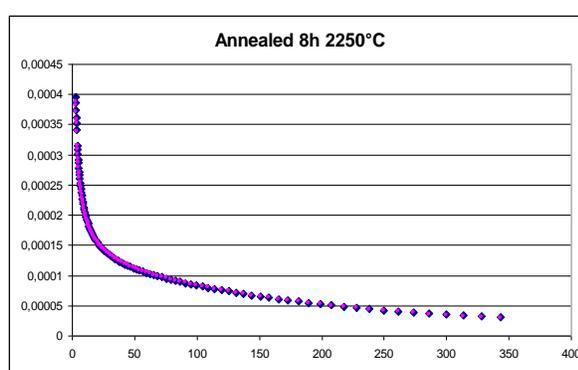
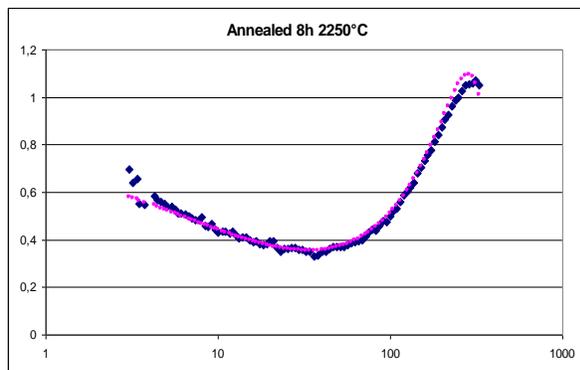
Echantillon 22:



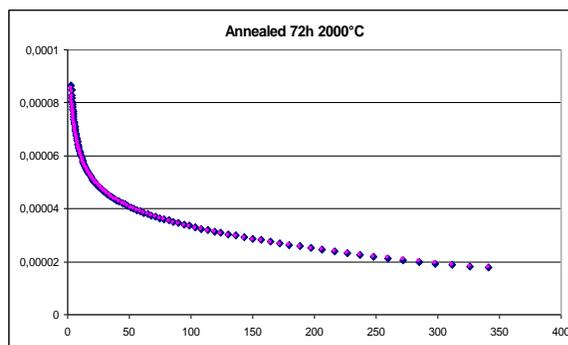
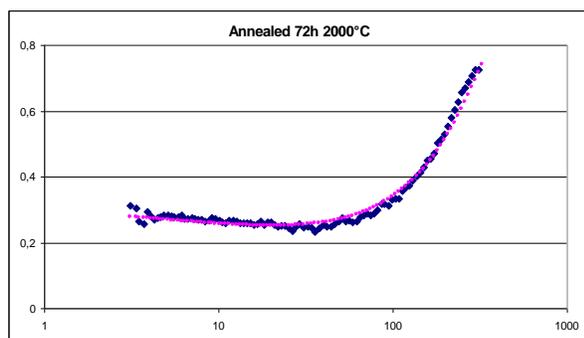
Echantillon 23 : Annealed



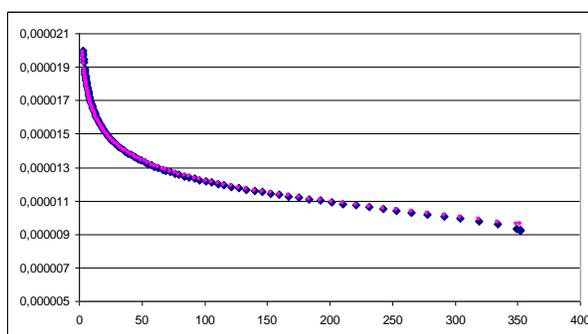
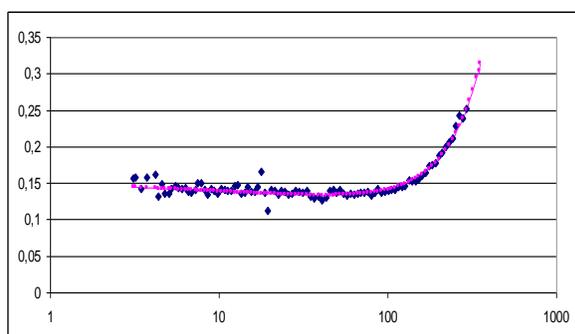
Echantillon 24:



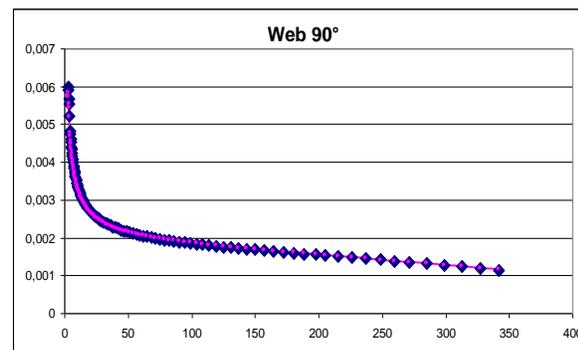
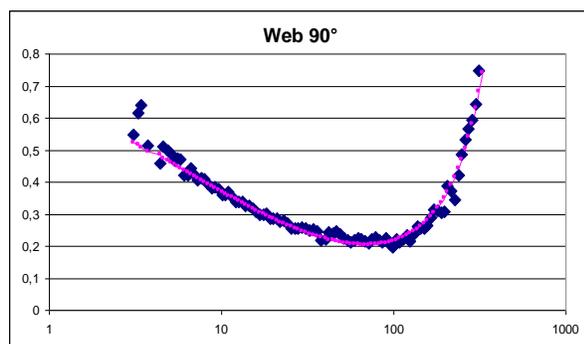
Echantillon 25:



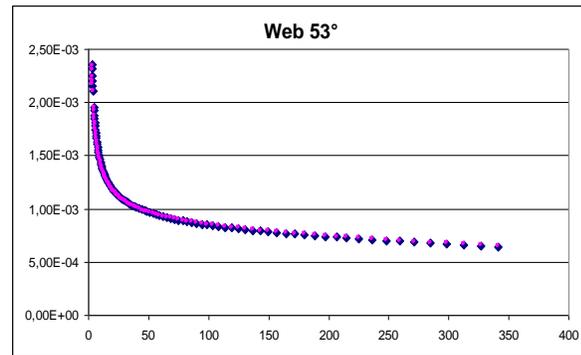
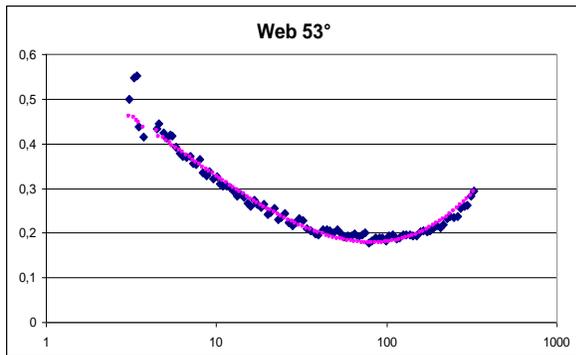
Echantillon 26: annealed doped



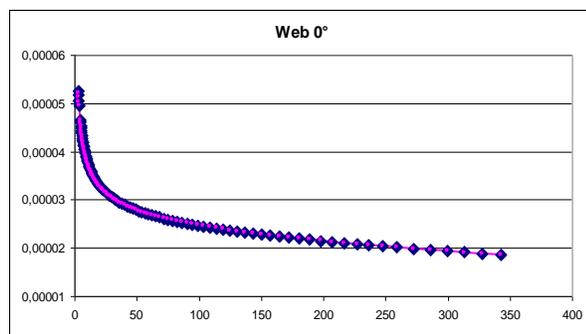
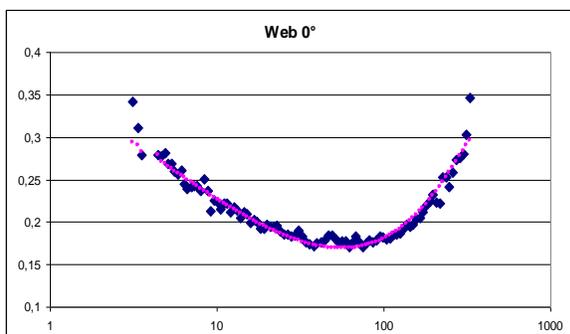
Echantillon 27 : Web 0°



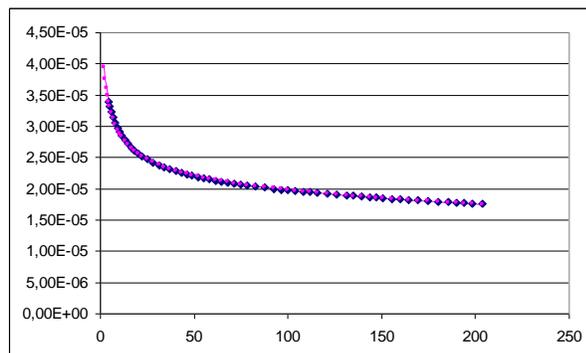
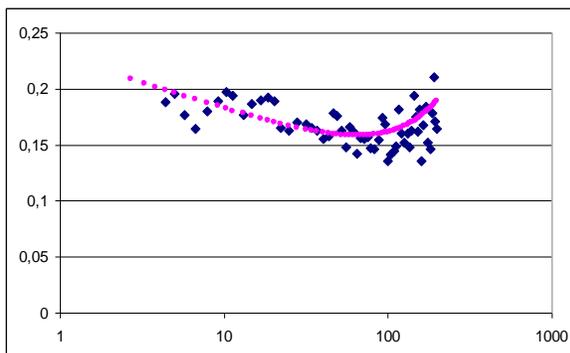
Echantillon 28: Web 53°



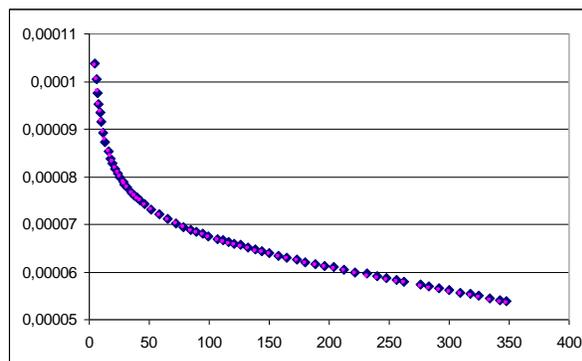
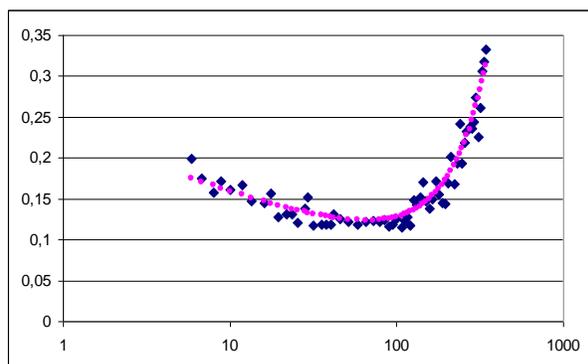
Echantillon 29: Web 90°



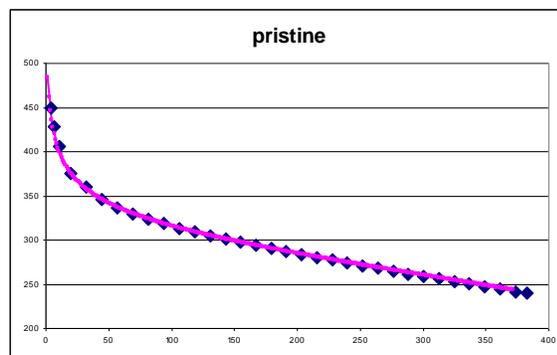
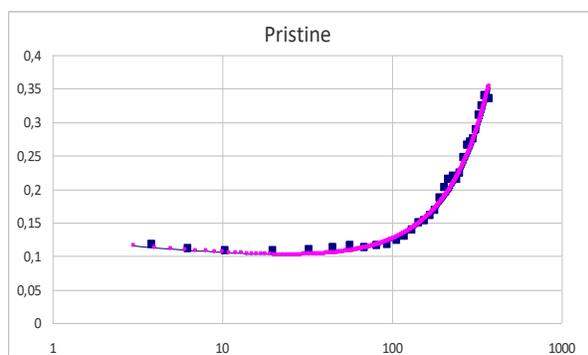
Echantillon 30: Jakubinek et al.



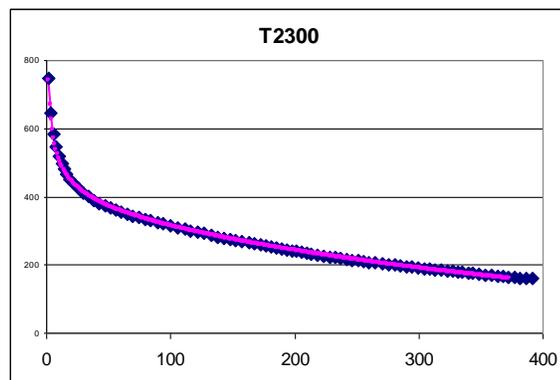
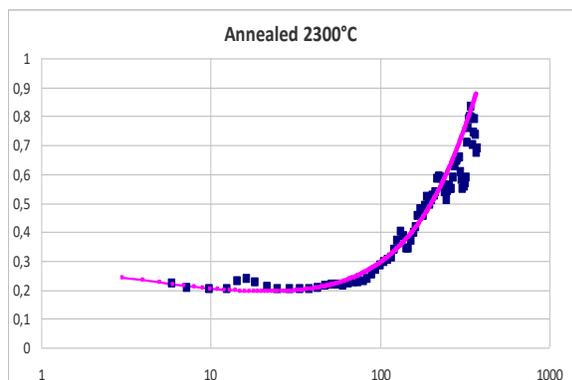
Echantillon 31: Fouroughi et al.



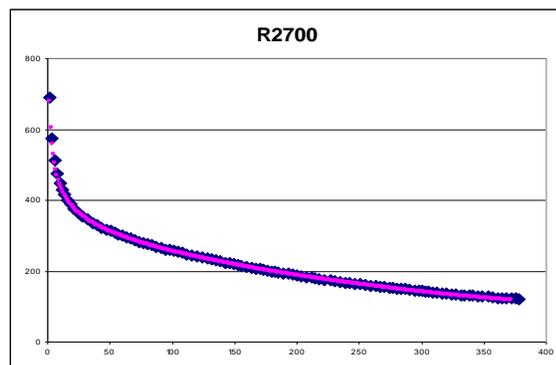
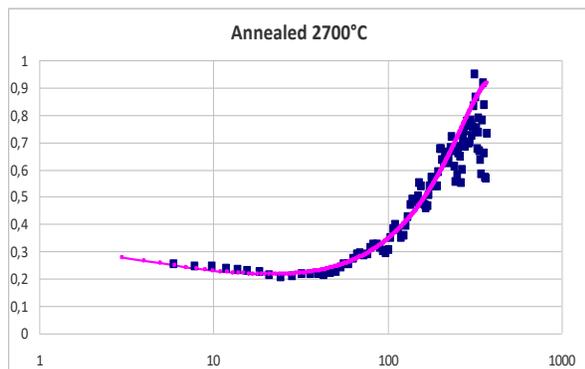
Echantillon 32: Niven et al.



Echantillon 33:



Echantillon 34:



Transport électronique dans les fils en nanotubes de carbone : approche expérimentale et modélisation semi-empirique

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement de nouveaux matériaux permettant de se substituer aux métaux pour les applications de transport de l'électricité. L'excellente conductivité électriques des nanotubes de carbone (NTC) ainsi que le fait qu'ils peuvent être assemblés sous forme de fil en font une alternative prometteuse. Cependant, la conductivité électrique des fils en NTC n'est pas encore suffisante pour directement concurrencer les métaux. Ce travail de thèse cherche à identifier et comprendre les points bloquants pour les dépasser et ainsi améliorer la conductivité des fils en NTC. Les nanotubes de carbones sont fabriqués par la technique de *Chemical Vapour Deposition* sous forme de tapis. Ces tapis dit "filable" permettent d'extraire une nappe de NTC que l'on densifie ensuite pour former un fil. Tous les travaux de la littérature sur ce type de fil rapportent des résistivités supérieures à $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. Afin de comprendre cette limite apparente, une étude approfondie du transport électronique de ces fils est présentée en étudiant le comportement de la résistance du matériau entre 3 K et 300 K. Cette analyse met en évidence que le transport dans les fils de NTC est dominé par les contacts entre NTC en dessous de 70 K et qu'il est dominé par le transport intrinsèque des NTC au-dessus de 70 K. L'amélioration de la conductivité des fils en NTC à température ambiante passe par l'amélioration de la conductivité intrinsèque des NTC. Pour ce faire, deux techniques sont présentées dans ce travail, l'amélioration de la qualité structurale des NTC obtenue par un recuit à plus de $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ et le dopage. L'amélioration linéaire de la conductivité du fil de NTC avec la qualité structurale des NTC nous a permis d'atteindre un record de résistivité à $0.76 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. Le dopant présenté dans ce travail (PtCl_4) est pour la première fois utilisé pour des fils en NTC. Ce dopant possède une excellente efficacité (résistivité diminuée par 3) et une très grande stabilité dans le temps. L'amélioration de la qualité structurale des NTC augmente fortement l'efficacité de dopage. La qualité structurale est indispensable pour atteindre d'excellentes conductivités électriques. Un schéma récapitule l'influence des différents paramètres expérimentaux sur le transport électronique des fils en NTC. Enfin, l'étude du transport électronique dans les matériaux en NTC a permis de développer un nouveau modèle de transport s'ajustant à la fois à nos travaux ainsi qu'à tous ceux de la littérature. Ce modèle consiste en deux résistances en série. La première résistance décrit le transport dans les matériaux en NTC en dessous de 70 K et est très bien décrite par la théorie d'un Liquide de Luttinger. La deuxième résistance dépend à la fois du transport intrinsèque des parois métalliques et semi-conductrices des NTC ainsi que de l'arrangement des NTC entre eux (faisceaux ou individualisés). Ce modèle permet de tirer les informations intrinsèques aux fils comme la façon dont les électrons sont injectés dans les NTC, l'influence des NTC semi-conducteurs par rapport aux métalliques et les libres parcours moyen des électrons dans la structure. L'ensemble de ces résultats indique que les paramètres indispensables pour obtenir des fils très conducteurs sont pour des NTC: d'une excellente qualité structurale, fabriqué sous forme individualisée et avec une forte proportion de parois métalliques.

Mots-Clés : Nanotubes de carbone, fil, conductivité électrique, transport électronique

Carbon nanotube yarn electrical transport study: from experiments to semi-empirical modeling

The overall framework of this PhD. work is to develop new materials to replace metals in electrical wiring. Carbon nanotubes (CNT) are a good alternative as they show a high electrical conductivity as well as they can be assembled into yarns. However, CNT yarns have not yet reached the electrical conductivity of individual CNTs preventing them from competing with metals. The aim of this work is to identify the factors limiting the CNT yarn conductivity, increase the CNT yarn conductivity and model their electrical transport. In this work, carbon nanotubes are grown in array by Chemical Vapour Deposition. Our CNT arrays are spinnable meaning that, CNT webs can be drawn from it and then densified into yarns. All the published works on this type of CNT yarns reveal that their resistivities are limited above $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. In order to understand this apparent limitation, we present an extensive study of the CNT yarn electrical transport by measuring the yarn resistance behavior from 3 K to 300 K. We show that the CNT yarn electrical transport is dominated by the contact resistance between CNTs below 70 K and by the intrinsic CNT resistance above. In order to improve the CNT yarn electrical conductivity at room temperature, it is essential to improve the intrinsic CNT conductivity. Two ways are investigated, the first one is to increase the CNT structural quality by annealing above $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, and the second one is doping. Annealing treatment drastically improves the CNT structural quality, revealing that the CNT yarn resistivity linearly decreases with the CNT quality improvement. This treatment allows reaching a resistivity record of $0.76 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ for undoped yarn made from CNT array. In addition, we present a new dopant for CNT yarn (PtCl_4) that shows both high doping efficiency (CNT resistivity decreased by almost a factor of 3) and a very long term stability. By combining successively annealing and doping treatments, we found out that the doping efficiency is drastically increased by the CNT structural quality improvement. From all our experimental studies and the literature data analysis, we present a scheme showing the influence of many parameters on the CNT yarn electrical transport. After bringing to light that existing electrical transport models do not correctly explain the CNT yarn electrical transport, we developed a new model that perfectly fits both our data and those of the literature. Our model consists in two resistances in series. The first resistance represents the CNT material electrical transport below 70 K and is very well explained by the Luttinger Liquid theory. The second resistance depends on both the intrinsic CNT wall electrical transport (metallic or semi-conducting) and the CNT arrangement (bundled or individualized). Our model allows extracting CNT yarn physical parameters such as the way electrons tunnel from one CNT to another, the role of semi-conducting walls versus metallic ones and the electron mean free paths in the structure. All these results highlight that the main ways to make CNT yarns with high electrical conductivities involve individualized CNTs, with an excellent structural quality and also a high metallic CNT wall content.

Keywords: Carbon Nanotube, yarn, electrical conductivity, electrical transport