



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Abbes Laghrour Khenchela

Faculté des Sciences et Technologie

Département des Sciences de la Matière

Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux Avancés ISMA

N° de série :

**THESE PRESENTEE EN VUE D'OBTENTION DU
DIPLOME DE DOCTORAT (L.M.D) EN**

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Intitulée :

**Modélisation et Simulation des Caractéristiques de
Transport dans les Composants à Base de Nanotubes de
Carbone.**

Présentée par : Mme. KATTAR Siham

Soutenue le / /

Devant le jury :

Pr. DJELLOUL Abdelkader	Professeur	Président	Université de Khenchela
Dr. KHEMISSI Saad Eddine	MCA	Rapporteur	Université de Khenchela
Pr. ZIAR Toufik	Professeur	Examineur	Université d'Oum El Bouaghi
Dr. MELLAL Saida	MCA	Examineur	Université de Khenchela
Dr. MARKI Rebiha	MCA	Examineur	Université de Souk Ahrass

2023/ 2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mon marié et mes enfants.

A mes frères et ma chère sœur.

A toute ma famille.

A tous mes amies et mes collègues.

Remerciement

Louanges à Dieu pour m'avoir aidé à compléter ce modeste travail.

Mes remerciements vont en particulier à M. Khemissi Saad Eddine, Maître de conférences

« A » au département des Science de la matière, Université Abbes Laghrour Khenchela

pour m'avoir fait l'honneur d'être mon directeur de thèse, pour son aide et son encadrement, ses encouragements et surtout sa compréhension durant toute la période de la préparation de cette thèse.

Je tiens à remercier également M. DJELLOUL Abdelkader, Professeur à l'université de Khenchela, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de jury.

J'adresse aussi mes remerciements aux membres de jury : M. ZIAR Toufik, Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi, Mme. Mellal Saida, Maître de conférences « A » à l'Université de Khenchela, et Mme. Marki Rebiha, Maître de conférences A à l'université de Souk Ahrass, d'avoir accepté de juger ce travail.

- *Je tiens à remercier tous mes amis pour leurs encouragements.*
- *Enfin, mes remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

Merci

Introduction générale	01
Chapitre I : Etude bibliographique	05
I.1. Introduction	05
I.2. Carbone.....	06
I.2.1. Formes allotropiques naturelles du Carbone	06
I.2.1.1. Graphite.....	06
I.2.1.2. Diamant	07
I.2.1.3. Carbones "mal organisés"	08
I.2.2. Formes allotropiques synthétiques du carbone	08
I.2.2.1. Fullerènes.....	08
I.2.2.2. Graphène	09
I.2.2.3. Nanotubes de carbone (CNT).....	10
I.3. Nanotubes de carbone.....	12
I.3.1. Différentes structures de Nanotubes de Carbone.....	12
I.3.1.1. Nanotubes mono-feuillets	12
I.3.1.2. Nanotubes multi-feuillets.....	12
I.3.2. Procédé de synthèse de nanotubes de carbone.....	13
3.2.1. Méthode de l'arc électrique	13
I.3.2.2. Processus d'ablation laser.....	14
I.3.2.3. Méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	16
I.3.2.4. Décomposition catalytique (HiPCO)	18
I.3.3. Propriétés physiques des nanotubes de carbone	18
I.3.3.1. Propriétés mécaniques.....	18
I.3.3.2. Propriétés thermiques.....	19
I.3.3.3. Propriétés optiques des CNT	20
I.3.3.4. Propriétés électroniques.....	22
I.3.3.4.1. Structure électronique des nanotubes mono-feuillets	22
I.3.3.5. Propriétés de capillarité.....	28
I.3.4. Applications des CNT.....	29
I.3.4.1. Applications mécaniques	29
I.3.4.2. Applications électroniques	30
I.3.4.3. Applications optiques.....	32

I.4. Transistors à Nanotubes de Carbone	33
I.4.1. Les transistors FET à base de nanotubes de carbone (CNTFET).....	33
I.4.2. Principe de fonctionnement des CNTFET et leurs différents types	34
I.4.2.1. Principe de fonctionnement.....	34
I.4.2.2. Différents types des CNTFETs.....	37
I.4.2.2.1. Transistor à effet de champ double grille	37
I.4.2.2.2. Transistor à effet de champ à commande.....	39
I.4.2.2.3. CNTFET à barrière Schottky.....	39
I.4.2.3. Les caractéristiques spécifiques du CNTFET.....	40
I.4.2.3.1. Vecteur de chiralité.....	40
I.4.2.3.2. Le Gap énergétique du CNTFET.....	40
I.4.2.3.3. Mobilité	41
I.4.2.4. Classification électrique des CNTFET.....	41
I.4.2.4.1. Effet tunnel	41
I.4.2.4.2. Phénomènes électrostatiques.....	41
I.4.2.4.3. Ambipolarité.....	41
I.4.2.5. Fabrication de CNTFET (exploration expérimentale).....	42
I.4.2.6. Paramètres physiques du CNTFET	43
I.4.2.6.1. Tension de seuil (V_{th}) du CNFET	44
I.4.2.6.2. Pente sous le seuil (SS)	44
I. 4.2.6.3. Rapport du courant I_{ON} / I_{OFF}	44
I.4.2.7. Comparaison entre le CNTFET et le MOSFET.....	44
I.5. Conclusion.....	46
<i>Chapitre II : Modélisation analytique des caractéristiques électroniques des nanotubes de carbone</i>	54
II.1. Introduction.....	54
II.2. Propriétés de transport intrinsèque.....	54
II.2.1. Longueurs caractéristiques.....	54
II.2.1.1. Longueur d'onde électronique de Fermi.....	54
II.2.1.2. Libre parcours moyen élastique et inélastique.....	55
II.3. Transport balistique.....	55
II.3.1. Calcul de la résistance de nanotube.....	56
II.3.2. Calcul de la densité d'état électronique	57

II.3.3. Calcul de la conductivité électrique.....	67
II.3.3.1. Équation de Boltzmann.....	67
II.3.3.2. Solution générale.....	69
II.4. Résultats et discussion.....	73
4.1. La résistance.....	73
II.4.1.1. Influence du diamètre sur la résistance	74
II.4.2. L'énergie du gap.....	74
II.4.3. Structure de bande.....	75
II.4.4. La conductivité électrique.....	77
II.4.5. La résistivité électrique.....	79
II.5. Conclusion.....	80
 Chapitre III: Modélisation de transistors à base de nanotube de carbone (CNTFET)	
III.1. Introduction.....	83
III.2. Structure du dispositif étudié.....	83
III.3. Modélisation des caractéristiques statiques du transistor CNTFET.....	84
III.3.1. Caractéristiques générales du modèle (VS-CNTFET).....	84
III.3.2. transport balistique et diffusif.....	85
III.3.3. Loi de mobilité.....	85
III.3.4. Modélisation analytique du transport quasi-balistique	87
III.3.5. Modèle en courant.....	89
III.3.6. Modélisation du coefficient de réflexion	90
III.3.7. DIBL (Drain Induced Barrier Lowering)	91
III.3.8. Résistances de contact.....	91
III.4. Résultats et discussion.....	92
III.4.1. Logiciel de simulation.....	92
III.4.2. Caractéristiques courant tension I-V.....	94
III.4.3. Effet des résistances parasites.....	97
III.4.4. Variation du DIBL en fonction de la longueur du canal.....	98
III.5. Conclusion	100
Conclusion générale.....	105

Figure I-1: Structure lamellaire du graphite.....	7
Figure I-2 : Maille cubique à faces centrées du diamant.....	8
Figure I-3: Des atomes sont ajoutés au C_{60} pour obtenir le C_{70} et le C_{80} et sont indiqués en rouge [12].....	9
Figure I-4: Formation de nanotubes de carbone à partir d'un enroulement de graphène.	10
Figure I-5 : Formation de nanotubes de carbone à partir d'un enroulement de graphène.....	11
Figure I-6: Les premières images de Microscopie Électronique à Transmission (MET) des nanotubes de carbone séparés (publiés par Iijima et al) montrent (a) des tubes multi-parois [6] et (b) mono-parois [18], (c) un graphique de statistiques de base basé sur le nombre de publications évaluées par des pairs contenant des CNT.	11
Figure I-7: Un nanotube mono-feuillet fermé par deux demi fullerènes.....	12
Figure I-8: Un Multi Wall Nano Tube représenté graphiquement à gauche, et son image obtenue par microscope électronique à transmission (MET) à droite	13
Figure I-9: Un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par le procédé de l'arc électrique et son schéma à droite	14
Figure I-10: Schéma du dispositif d'ablation laser.....	15
Figure I-11: Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance de (CNT)	17
Figure I-12 : Représentation schématique de la production de nanotubes par le procédé HiPCo	18
Figure I-13: Un SWNT en courbure.....	19
Figure I-14: Carte de PLE des nanotubes de carbone	21
Figure I-15: Diagramme de bandes d'énergie et de la densité d'états pour : (a) les transitions E11, E22 pour des CNT semi-conducteurs, et les transitions E11 pour les nanotubes métalliques. Les états occupés sont représentés par la couleur grise, (b) le spectre d'absorption optique des SWNT dans une large gamme d'énergie et (c) le diagramme de Kataura	22
Figure I-16 : (a) nanotube armchair, (b) nanotube zigzag, (c) nanotube avec angle chiral arbitraire [46].....	23
Figure I-17: Relation entre la maille hexagonale de carbone et la chiralité de nanotube	24

Figure I-18: (En haut), la structure de bande de liaisons fortes du graphène. (En bas), les vecteurs K autorisés des nanotubes (7,1) et (8,0) (traits pleins) projetés dans la zone de Brillouin du graphite [51].....	26
Figure I-19: Densité d'état des CNT mono-feuillets métalliques (a) et semi-conducteurs (b) [52].....	27
Figure 1-20 : (a) (a) Fer encapsulé dans un nanotubes multi-feuillets [54],(b) C82 encapsulé dans un nanotubes mono-feuillets	28
Figure I-21: Utilisation d'un nanotube multi feuillet en tant que pointe AFM.	29
Figure I-22: Enregistrement AFM en mode tapping d'une tranchée de 400 nm de large et de 800 nm de profondeur	30
Figure I-23: (a) (a) Les composants électroniques à base de nanotubes et (b) le filament d'impression 3D à base de CNT.....	30
Figure I-24: Une jonction intramoléculaire métal-semi-conducteur [59]. (a) Image AFM en mode tapping d'un SWNT avec un coude de 36°. (b) représentation de la structure du coude, où 5 indique un pentagone et 7 un heptagone. Il relie une section de type métallique à une section semi-conducteur.....	31
Figure I-25 : : Affichage à effet de champ plat avec des SWCNTs comme émetteurs d'électrons [58]. (A) Schéma de la structure de l'écran où une première couche métallique (1) fait office d'anode, tandis qu'une seconde (2), au contact des SWNT, constitue la cathode. Par conséquent, les pixels sont formés à l'intersection de la cathode et de l'anode. (B) Photo de l'écran.....	32
Figure I-26: Des CNT se trouvent dans l'hydrogel de cet échantillon, et qui peuvent détecter la présence de molécules signalant le début d'une maladie. Généralement, une partie de cet hydrogel est placée sous la peau d'un patient et servir pendant plus d'un an à surveiller l'apparition de ces molécules. l'apparition de ces molécules.....	32
Figure I-27: Transistor avec un CNT comme canal	33
Figure I-28: Diagrammes d'énergie d'un CNTFET MOS-like de type N sous deux conditions de polarisation dévoilant : l'état passant (a) et l'état bloqué (b). La polarisation V_{DS} est positive dans les deux cas. En (a), V_{GS} est hautement positif. En (b), elle est faiblement positive.....	35
Figure I-29 : (a) processus de conception auto-aligné d'un CNTFET "top gate" en utilisant un oxyde de grille en HfO_2 , (b) schéma de configuration des CNTFET avec grille arrière en haut (back gate), et avec grille avant en bas (top gate).....	36

Figure I-30 : (a) illustration de l'inverseur avec les deux types de CNTFET : un p-CNTFET et un n-CNTFET. (b) image du circuit oscillateur composé d'anneau à 5 étages.....	37
Figure I-31: Les bandes d'énergie d'un DG-CNTFET	38
Figure I-32: Illustration d'un DG-CNTFET, avec un canal composé de trois CNT alignés	38
Figure I-33: Schéma d'un OG-CNTFET avec une polarité de grille positive. (a) En obscurité, le transistor est en régime bloqué. (b) Sous illumination, le transistor devient passant.....	39
Figure I-34: CNTFET à barrière de Schottky (SB-CNTFET)	40
Figure I-35: Diagramme des bandes d'énergie à une tension (a) $V_{GS} < 0$ et (b) $V_{GS} > 0$.	42
Figure I-36: Les différentes étapes de conception d'un CNTFET à grille supérieure	43
Figure II-1: Schéma fonctionnel d'un système balistique à deux bandes de conduction	56
Figure II-2: a) Maille unitaire dans l'espace réel ; b) Zone de Brillouin d'une couche de graphite.....	59
Figure II-3: Atomes les plus proches de l'atome A dans le graphène.....	61
Figure II-4 : La structure de contour de la dispersion d'énergie dans le graphène, comme indiqué par l'équation (II.30). Notez que six points K ont un écart de bande zéro.....	63
Figure II-5 : Le réseau réel (a) et le réseau réciproque (b) pour le CNT (n, 0). La longueur du vecteur C et le nombre de traits rouges en b) s'appliquent à CNT (4,0)...	63
Figure II-6 : Les bandes de conduction du CNT (5, 0).....	65
Figure II-7 Les variations de la résistance R en fonction de la température T pour un CNT de diamètre d=1nm.	74
Figure II-8: Caractéristiques résistance-diamètre pour différentes températures.....	75
Figure II-9: Variations de l'énergie de la bande interdite en fonction du diamètre de nanotube.....	75
Figure II-10: Structure de bande d'un nanotube (10,0) avec $t = 2.7\text{eV}$	76
Figure II-11 : Évolution du DOS selon l'énergie calculée à partir de la relation de dispersion d'un nanotube (9,0) et (10,0).....	77
Figure II-12 : Variations de la conductivité en fonction de la température.....	78

Figure II-13 : Effet du diamètre sur la conductivité électrique d'un nanotube.....	78
Figure II-14: Variations de la résistivité en fonction de la température.....	79
Figure III-1: Structure du transistor CNTFET étudiée	84
Figure III-2: Caractéristiques vitesse - champ électrique pour CNT (10.0) à 300 K....	87
Figure III-3 : Peuplement des états au niveau de la source virtuelle lors de l'application d'un champ électrique. Définition graphique de « source virtuelle »	88
Figure III-4 : Organigramme de calcul des caractéristiques statiques.....	93
Figure III-5: Variation du courant de drain « I_{DS} » en fonction de la tension de drain « V_{DS} » pour différentes valeurs de la tension de grille « V_{GS} » pour deux longueurs de canal ; (a) avec $L=50$ nm et (b) avec $L=80$ nm.....	95
Figure III-6: Caractéristiques $I_{DS}-V_{GS}$ pour $V_{DS}=0.6$ V, $V_{DS}=0.8$ V et $V_{DS}=1.2$ V pour une longueur de canal $L=80$ nm.....	96
Figure III-7: Influence de la longueur de grille « L » sur les caractéristiques I-V du transistor CNTFET.....	96
Figure III-8: Caractéristiques $I_{DS}-V_{DS}$ pour différents diamètres du CNT ($d=0.78$ nm, $d=1.5$ nm et 2 nm).....	97
Figure III-9: Caractéristiques $I_{DS}-V_{DS}$ avec et sans résistances parasites.....	98
Figure III-10 : abaissement de la barrière induite par le drain (DIBL) en fonction de la longueur des CNT avec différentes épaisseurs d'oxyde $t_{ox} = 1.5$ nm, $t_{ox} = 6$ nm et $t_{ox} = 10$ nm.....	99
Figure III-11 : Pente sous le seuil (SS) en fonction de la longueur (L) du CNT avec différentes épaisseurs d'oxyde $t_{ox} = 2$ nm, $t_{ox} = 5$ nm et $t_{ox} = 7$ nm.....	99
Figure III-12: Comparaison des caractéristiques $I_{DS}-V_{DS}$ mesurées par Lee et al (cercles en bleu) [3] et simulés par notre modèle (triangles en rouge).....	100

Introduction générale

La microélectronique a presque atteint la limite de la miniaturisation en raison de l'émergence d'effets quantiques insurmontables, qui modifient la fonction correcte des structures de faible dimension et rendent la phase de production très coûteuse pour l'industrie. Les chercheurs scientifiques dans le domaine de matériaux souhaitent découvrir ou créer des nouveaux matériaux dotés de bonnes propriétés ou améliorer leurs propriétés physiques et chimiques à l'échelle nanométrique ou presque moléculaire [1].

Les nanotechnologies sont un domaine émergent et en plein essor de la recherche scientifique et de l'industrie. Le développement extrêmement rapide de ce domaine des nanomatériaux touche de plus en plus de travailleurs, tant dans l'industrie que dans les laboratoires de recherche [1,2]

Bien que l'histoire des nanotechnologies soit récente, en termes industriels et économiques, les analystes estiment que le marché des produits basés sur les nanotechnologies dépassera les milliards de dollars d'ici 2025. Les nanosciences et les nanotechnologies (N&N) touchent la plupart des secteurs technologiques, notamment la médecine et la santé, les technologies de l'information, la production et le stockage de l'énergie, la science des matériaux, l'alimentation, l'eau, l'environnement, la métrologie, le comptage, la sécurité...et affectera la majorité des domaines technologiques [2].

Le terme "nanoélectronique" décrit une branche de l'industrie des nanotechnologies électroniques consacrée à la fabrication de composants aux dimensions nanométriques (1nm à 1µm). La frontière entre la nanoélectronique et la microélectronique peut être schématisée par la séparation entre le monde classique et le monde quantique lorsque les composants deviennent plus petits. En effet, lorsque la taille des composants électroniques est réduite à l'échelle du nanomètre, de nouveaux effets électrostatiques et quantiques apparaissent, indétectables dans le cas de matériaux géants [3].

Depuis la découverte des nanotubes de carbone (CNT) par Iijima en 1991 [4], ce nouveau type de matériau n'a cessé de susciter un vif intérêt en raison de son grand potentiel d'utilisation dans les dispositifs semi-conducteurs actifs représentant des nano-fils métalliques et des circuits intégrés de la prochaine génération.

Les nanotubes de carbone sont donc des éléments de base idéaux pour les nano-dispositifs mécaniques, électroniques et électromécaniques. Selon leur structure, les nanotubes de carbone (CNT) peuvent être soit des semi-conducteurs, soit des métaux. Cette

propriété unique fait des nanotubes de carbone des candidats intéressants pour la production de nouveaux composants électroniques à base de nanotubes, les CNTFET (Carbon Nano Tube Field Effect Transistors) [5].

Dans ce contexte, plusieurs chercheurs ont réalisé un certain nombre d'études pour tenter de modéliser les CNTFET et de simuler leurs performances électriques en fonction de leurs propriétés physiques. Il est ainsi devenu possible de mettre en évidence les phénomènes impliqués dans le fonctionnement des transistors à l'aide de mesures spécifiques. En général, ces modèles sont classés en fonction de la méthode numérique employée dans l'étude.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'étude des propriétés électriques des nanotubes de carbone pour en tirer profit dans la modélisation et la simulation de dispositifs nanoélectroniques, notamment les transistors à effet de champ à base de nanotubes de carbone, appelés CNTFET, qui vise à améliorer leurs structures et leurs performances.

Pour décrire le fonctionnement du transistor à effet de champ à base de nanotube de carbone « CNTFET » et interpréter certains problèmes physiques en relation avec ses propriétés électroniques, nous avons développé dans ce travail un modèle semi-empirique dit source-virtuelle. Celle-ci est basé sur la modélisation de transport quasi-balistique des porteurs afin de calculer des caractéristiques courant-tension avec une mobilité électronique correspondante à celui du CNT ($\mu_{0(\text{CNT})} = 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [6], le modèle prenant également en considération l'impact des différents paramètres géométriques et technologiques ainsi que l'effet des résistances parasites sur le fonctionnement du transistor.

Dans ce contexte, la synthèse de nos travaux est présentée dans les trois chapitres de ce manuscrit :

Le premier chapitre est consacré dans la première partie à une étude bibliographique sur les nanotubes de carbone : leurs différents types et méthodes de synthèse ainsi que leurs différentes propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électriques et leurs applications. La deuxième partie de ce chapitre est réservée aux transistors à effet de champ à base de nanotube de carbone dit CNTFET, une des applications importantes des nanotubes de carbone dans le domaine d'électronique, où nous avons présenté la structure et le principe de fonctionnement de plusieurs types de ce composant avec leurs caractéristiques physiques et électroniques. Enfin, nous avons terminé ce chapitre par une brève comparaison entre les caractéristiques des CNTFET et celles des transistors MOSFET.

Le deuxième chapitre est concerné à un modèle analytique qui décrit les propriétés

électroniques des nanotubes de carbone tel que la résistance, la conductivité, la résistivité, l'énergie de la bande interdite, la densité d'états électroniques et la structure de bandes. Ensuite nous avons utilisé la méthode des liaisons fortes « Zone folding » pour calculer la dispersion en énergie dans un nanotube de carbone de type zigzag, le but est d'avoir une relation avec les paramètres de sous bandes. Enfin, nous avons présenté et discuté les différents résultats obtenus par le programme numérique créé à cet effet.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté dans la première partie un nouveau modèle analytique des caractéristiques du transistor VS-CNTFET. Ce modèle prend en considération les phénomènes physiques spécifiques à ce composant. Une formulation analytique des principaux mécanismes statiques est effectuée et conduit à un modèle mathématique du transistor CNTFET. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des résultats obtenus à partir de la simulation des caractéristiques statiques de transistor CNTFET de différentes longueurs de grille. Au cours de cette présentation, l'interprétation des résultats est faite en détaille, avec une comparaison entre les résultats du modèle et ceux de l'expérience existants dans la littérature.

Une conclusion générale est illustrée à la fin de ce manuscrit.

Références

- [1] Hervet Fanet, “Micro et nanoélectronique : Bases • Composants • Circuits”, Dunod, Paris,(2006).
- [2] Joshua B .Edeland Andrew J. deMello,“Nanofluidics; Nanoscience and Nanotechnology”, Imperial College London, London, UK, (2009).
- [3] Gerhard Wilde, “Nanostructured Materials”, frontiers of nanoscience Series Editor: Richard E. Plamer, Vol. 1, The University of Birmingham, UK, (2009).
- [4] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354(6348):56–58, November 1991.
- [5] H. S. Philipwong, D. Akinwande, “Carbon Nanotube and Graphene Device Physics”,Cambridge University Press, NewYork,(2011).
- [6] J. Cao, Q. Wang, H. Dai, Electromechanical Properties of Metallic, Quasi metallic, and Semiconducting Carbon Nanotubes under Stretching, Physical Review Letters. (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.157601>.

1. Introduction

L'industrie des semi-conducteurs connaît actuellement une croissance qui dépend de sa capacité à produire des transistors miniaturisés. Cette industrie vise à offrir de meilleures performances à faible coût. Aujourd'hui, les transistors au silicium sont les meilleurs en termes du niveau de performance atteint [1,2].

Les nanotubes de carbone ont été découverts en 1991, et depuis, ils suscitent un grand intérêt au sein de la communauté scientifique mondiale, vu qu'ils sont doués de propriétés mécaniques, thermiques et électriques intéressantes, et de la variété de leurs applications potentielles.

Les CNTFETs (Carbon Nanotube Field Effect Transistors) présentent des propriétés physiques et électroniques (densité de courant atteignable, fréquence de transition théorique et rapport I_{ON}/I_{OFF}) intéressantes, une polyvalence, et une maturité qui en font l'un des nano-dispositifs les plus attractifs en termes d'intégration dans les nano-systèmes du futur. Sur la base de nombreuses études de concept, ces transistors à nanotubes de carbone peuvent être utilisés pour fabriquer diverses fonctions électroniques de faible complexité (mémoires non volatiles, portes logiques, etc.) [3].

Ce premier chapitre est divisé en deux parties. La première partie consacrée à une étude bibliographique sur les nanotubes de carbone sera menée à ce propos. Cette étude a pour objectif d'établir les différentes formes allotropiques du carbone, les différentes structures et propriétés (mécaniques, électroniques, optiques et thermiques) des CNTs, la description des méthodes de fabrication utilisées pour synthétiser ces derniers, ainsi que leurs techniques de caractérisation pour de nombreuses applications. La deuxième partie s'intéresse aux transistors à effet de champ à base de nanotube de carbone CNTFET qui seront présentés et discutés en détails, y compris leurs types, leurs caractéristiques, leurs avantages et inconvénients.

I.2. Carbone

Le carbone est connu comme étant l'élément le plus polyvalent du tableau périodique, avec un symbole C et un numéro atomique 6. En raison du type et du nombre de liaisons qu'il peut former, le carbone est capable de joindre une grande variété d'atomes différents de différentes manières, lui conférant de diverses possibilités de synthèse. Cette polyvalence peut s'expliquer par la présence d'une structure électronique particulière ($1s^2 \text{ } 2s^2 \text{ } 2p^2$). Les orbitales atomiques du Carbone ont la capacité de s'hybrider avec d'autres atomes de carbone, ou des hétéroatomes, pour donner naissance à des orbitales moléculaires de type sp^1 sp^2 ou sp^3 . Ces derniers attribuent au carbone un caractère bi-, tri- ou tétravalent. Conséquemment, on peut donc rencontrer des structures carbonées monodimensionnelles, bidimensionnelles ou tridimensionnelles. Le graphite hexagonal est la seule forme du Carbone thermodynamiquement stable. Dans les conditions normales de température et de pression, les autres formes allotropiques du carbone sont métastables.

Le carbone est un matériau qui se présente naturellement sous trois formes cristallines, comme le graphite, le diamant, et le carbone mal organisé. Il se trouve aussi sous d'autres formes récemment découvertes, comme les fullerènes, les nano-rubans de graphène et les nanotubes mono-et multi-feuillets [4-6].

I.2.1. Formes allotropiques naturelles du Carbone

I.2.1.1. Graphite

Le graphite naturel est connu depuis l'antiquité. A pression et température ambiante, le graphite se considère comme la forme la plus stable du carbone pur à pression et température ambiante. Il se présente comme la forme la plus courante, généralement c'est le charbon de bois. Dans la vie quotidienne, le graphite se rencontre souvent dans les mines de crayons à papier, dont cette application lui a prêté son appellation issue de l'étymologie grecque; que l'on peut traduire par "minéral pour écriture".

La structure lamellaire du graphite est constituée d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone nommé aussi nid d'abeilles, où chaque plan est distant de 3,35 Å (**Figure I-1**). A savoir que les liaisons dans le plan sont des liaisons covalentes, tandis que les liaisons entre les plans sont de type van der Waals ou les liaisons faibles. C'est grâce à ces liaisons faibles que le graphite se sépare facilement en permettant d'écrire avec une mine de graphite: les plans de graphite sont arrachés par le frottement en se déposant dessus. Ce glissement entre les plans du graphite lui permet d'être utilisé couramment en tant que lubrifiant.

De nombreux efforts [7–9] ont été faits pour produire une feuille de graphène isolée à partir de graphite possédant de faibles liaisons inter-couches. La synthèse pour la première fois d'une structure formée de deux couches de graphène a eu lieu en 2006 [10].

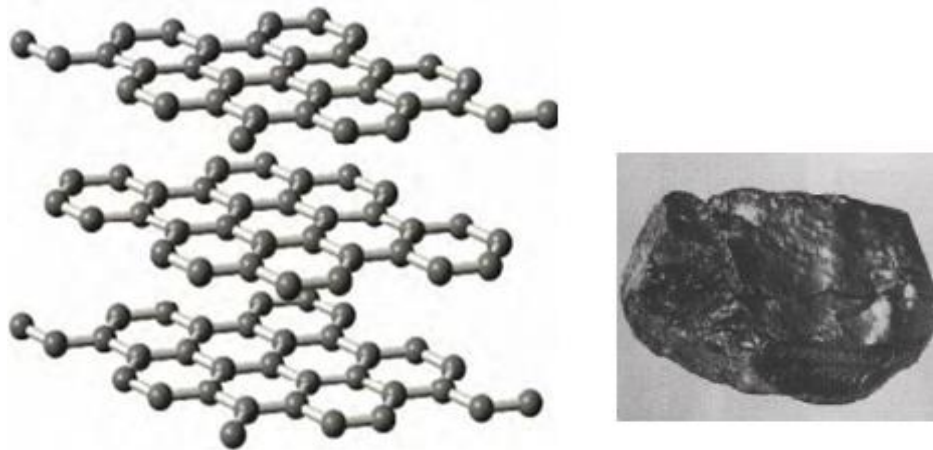


Figure I-1: Structure lamellaire du graphite.

1.2.1.2. Diamant

Le Diamant se définit comme une allotropie tridimensionnelle du carbone. Dans cette allotropie, les atomes de carbone sont à l'état d'hybridation sp^3 , et donc sont tétravalents.

Les mailles du diamant forment ainsi des tétraèdres qui sous-tendent un solide dense et isotrope avec une distance entre les atomes de 0.136 nm seulement. C'est cette position "parfaite" qui confère au diamant sa résistance à la plupart des contraintes extérieures, faisant de lui l'un des matériaux les plus durs connu [4,11].

Il existe trois principaux types de diamants : les diamants naturels, synthétiques et manufacturés par la technique CVD. Contrairement au graphite, le diamant a deux formes; la première est cristalline et stable à haute pression et température, et l'autre forme métastable à pression et température ambiante. A noter que le diamant est connu d'avoir une densité plus élevée que celle du graphite.

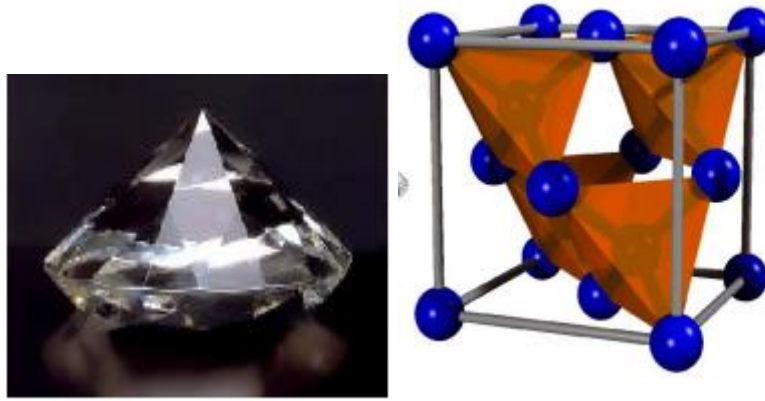


Figure I-2 : maille cubique à faces centrées du diamant.

1.2.1.3. Carbones "mal organisés"

Le carbone n'a pas toujours une structure cristalline, il peut également adopter des formes mal organisées, telles que le carbone amorphe, qu'il s'agit d'un réseau désordonné d'atomes de carbone présentant des états d'hybridation (sp^2 et sp^3). Ce carbone amorphe est rare dans la nature. Plus près de nous, la synthèse du carbone amorphe sous forme de couches minces est généralement obtenue par dépôt plasma. Il est également facile de synthétiser le carbone amorphe en laboratoire en appliquant une pyrolyse du sucre purifié à 900°C , sous étanchéité [12].

Le graphite se présente aussi sous une forme partiellement organisée. Suite à des défauts d'empilement de plan de graphène, un désordre structurel est créé poussant ainsi la structure de ce graphite à des formes ordonnées. On a affaire à un graphite turbostratique. Le noir de carbone est notamment utilisé dans les encres [5,13]

1.2.2. Formes allotropiques synthétiques du carbone

1.2.2.1. Fullerènes

Le plan de graphène est l'élément principal du graphite et également le point de départ pour la construction de nouvelles nanostructures de carbone. Ce plan est représenté en tant qu'une plaque fine pavée d'hexagones, dont chacun de ses plans contient une très grande quantité d'atomes de carbone et qui est fortement réduit. Lorsque le nombre de liaisons pendantes aux bords d'un plan graphène devient élevé, conséquemment, la structure se ferme sur elle-même. Dans le cas où le nombre de carbones est inférieur à quelques centaines, les structures stables se ferment en constituant les fullerènes [5]. H. Kroto et al [14] menaient un travail en 1985 pour isoler une forme majeure composée de 60 atomes de carbone (désignée C_{60}). Cette molécule a en fait une forme et une symétrie similaire à un ballon de football avec

12 pentagones et 20 hexagones. On y trouve un atome de carbone à l'un des 60 sommets d'un polyèdre inscrit dans une sphère (**Figure I-3**) [15]. Dans ce qui suit, plusieurs propriétés et applications de ce fullerène synthétisé par la méthode de l'arc électrique sont prédites. Ici, le fullerène possède deux types de liaisons (C-C): des liaisons 6-6 communes à deux hexagones, et des liaisons 5-6 communes à un hexagone et à un pentagone sont appelés. Un clivage du C_{60} en deux parties égales avec l'ajout des atomes de carbone avant de fermer la structure, on obtient le C_{70} (25 hexagones, 12 pentagones) et le C_{80} (30 hexagones, 12 pentagones).

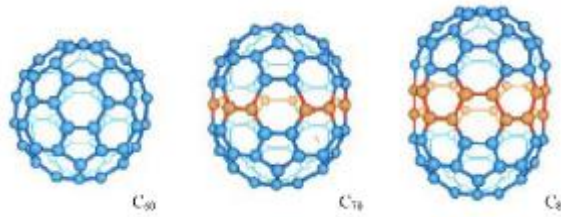


Figure I-3: des atomes sont ajoutés au C_{60} pour obtenir le C_{70} et le C_{80} et sont indiqués en rouge [12].

I.2.2.2. Graphène

Le graphène est un plan d'atomes de carbone disposés en deux dimensions (2D) dans une structure similaire à un nid d'abeille comme illustré à la **figure I-4**. Il a une structure hexagonale contenant des liaisons de type sp^2 . Depuis longtemps considéré comme un simple objet théorique permettant de modéliser les propriétés des nanotubes de carbone.

Les excellentes propriétés mécaniques du graphène constituent une raison majeure qui fait de lui un objet méritant tant d'être étudié. Avec un module de Young élevé près de 1 TPa, le graphène se caractérise également par un réseau de conjugaison π - π bidimensionnel étendu, ce qui va lui permet d'avoir une mobilité des porteurs de charge élevée atteignant jusqu'à 20 000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ à température ambiante. Il dispose d'une grande surface spécifique peut atteindre jusqu'à 2600 $m^2.g^{-1}$. Les propriétés mentionnées ci-dessus rendent le graphène un matériau prometteur afin d'être utilisé dans les dispositifs électroniques citant les transistors et les cellules solaires.

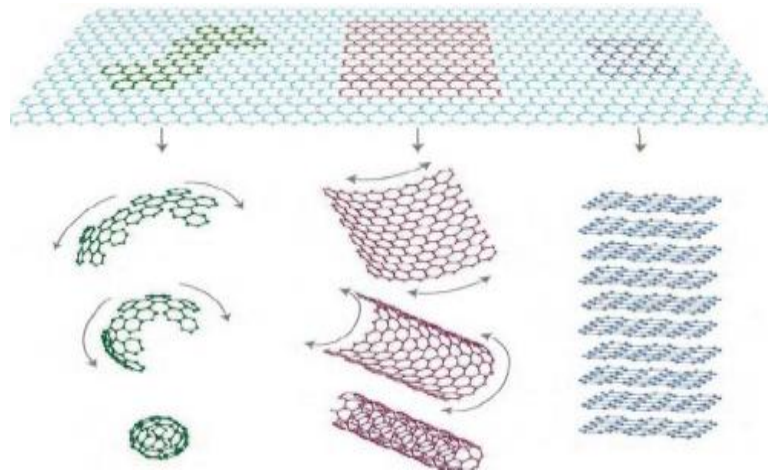


Figure I-4: le graphène est l'unité structurelle de base qui donne naissance à d'autres formes de Carbone. D'après [16].

1.2.2.3. Nanotubes de carbone (CNT)

Les nanotubes de carbone (en anglais : carbon nanotubes) ont été découverts et caractérisés pour la première fois en 1991 [6], et depuis longtemps, ils ont absolument été fabriqués sans la moindre intention. Par exemple, on trouvait des nanotubes jusqu'au dans des épées de Damas fabriquées du 17ème siècle [17]. Sur le plan structurel, un nanotube se considère comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même (**Figure I-5**), pour former un tube où le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Le tube de Carbone a des extrémités qui sont en général coiffées d'un semi-fullerène. De plus, on peut concevoir un nanotube avec une autre manière tout en prenant un fullerène que l'on allonge en introduisant toujours la même ceinture d'atomes de carbone. Ceci donne une paroi entièrement constituée d'hexagones. A l'exception des extrémités ayant la structure d'un fullerène, un nanotube est essentiellement une structure de type sp^2 . Toutefois, la courbure contient une touche de sp^3 qui augmente avec la diminution du diamètre.

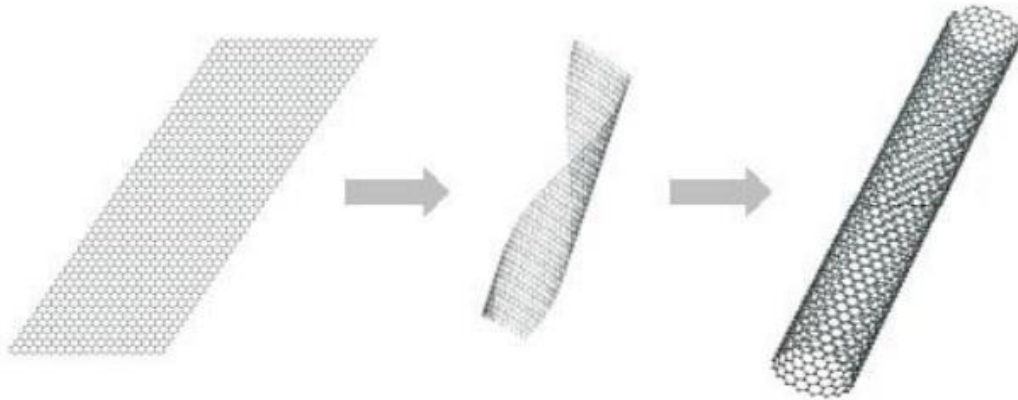


Figure I-5 : Formation de nanotubes de carbone à partir d'un enroulement de graphène.

Les nanotubes se présentent alors sous la forme de fagots à parois multiples (**Figure 1-5 a et b**).

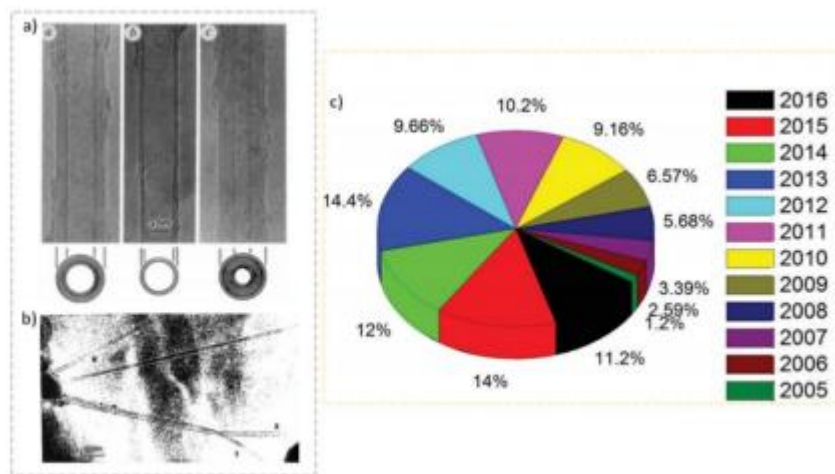


Figure I-6: Les premières images de Microscopie Électronique à Transmission (MET) des nanotubes de carbone séparés (publiés par Iijima et al) montrent (a) des tubes multi-parois [6] et (b) mono-parois [18], (c) un graphique de statistiques de base basé sur le nombre de publications évaluées par des pairs contenant des CNT [19].

I.3. Nanotubes de carbone

I.3.1. Différentes structures de Nanotubes de Carbone

I.3.1.1. Nanotubes mono-feuillets (*Single Wall NanoTubes SWNT*)

En 1993, Béthune et Iijima découvraient parallèlement les nanotubes de carbone mono-feuillets (*Single Wall Nano-Tubes SWNT*) [18,20]. Un nanotube mono-feuillet se constitue d'une seule feuille de graphène qui s'enroule sur elle-même pour former un seul cylindre. Le nano-objet qui en résulte est ainsi considéré unidimensionnel, où les atomes de carbone gardent leur état d'hybridation (sp^2). Pour les extrémités, elles sont en général fermées par deux dômes semblables à des héli-fullerènes et elles peuvent présenter des imperfections. Un nanotube mono-feuillet possède un diamètre qui varie entre 1 et 2nm, et une longueur encore plus variable (100 nm à quelques mm) [7,16].

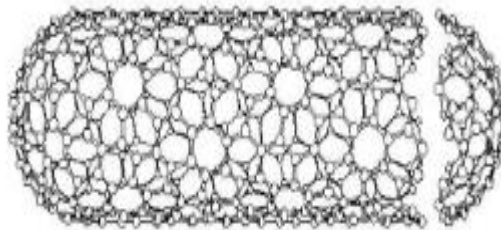


Figure I-7: Un nanotube mono-feuillet fermé par deux demi fullerènes.

La structure (zigzag, arm-chair et chiral) du nanotube de carbone est définie par l'angle d'enroulement de la feuille de graphène, ainsi que les propriétés physico-chimiques, et particulièrement les propriétés électriques. De cette manière, les nanotubes conducteurs et autres semi-conducteurs peuvent être classés en fonction de leur chiralité.

I.3.1.2. Nanotubes multi-feuillets (*Multi Wall Nano Tube MWNT*)

L'année 1985 a marqué la découverte des fullerènes et qui n'a pas cessé de susciter l'intérêt pour étudier et caractériser de nouvelles nanostructures de carbone. Désormais, les techniques utilisées pour la caractérisation, par exemple la microscopie électronique, ont parcouru un long chemin. Ces techniques nouvelles ont permis à S. Iijima en 1991 de mettre en évidence des nanostructures graphitiques unidimensionnelles, appelées Multi Wall Nano Tubes (MWNT) ou bien des nanotubes multi-feuillets [7]. Ces derniers se constituent d'un réseau concentrique de couches graphène qui se replient sur elles-mêmes d'une façon pour former des cylindres (**Figure I-8**). La structure qui en résulte est communément appelée poupée russe par analogie avec l'ensemble des poupées qui s'emboîtent les unes dans les

autres. Le diamètre intérieur d'un nanotube multi-feuillet est d'environ de 2 nm, tandis que le diamètre extérieur est d'une vingtaine de nanomètres. Toutefois, les nanotubes multi-feuillets ont des diamètres pouvant atteindre des centaines de nanomètres de diamètre.

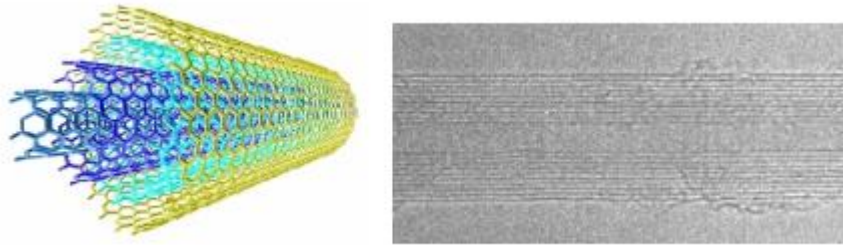


Figure I-8: un Multi Wall Nano Tube représenté graphiquement à gauche, et son image obtenue par microscope électronique à transmission (MET) à droite [21].

I.3.2. Procédé de synthèse de nanotubes de carbone

Depuis la découverte des SWNT fabriqués par la décharge à l'arc de tiges de graphite dopées à des catalyseurs métalliques, des efforts colossaux ont été déployés pour développer d'autres méthodes pour la fabrication de grandes quantités de nanotubes; la plupart des procédés reposent sur trois approches principales: la décharge en arc électrique, ablation laser à haute température, et le dépôt chimique en phase vapeur à basse température (CVD).

I.3.2.1. Méthode de l'arc électrique

Le procédé à l'arc électrique se définit comme une technique de synthèse à haute température. Elle a permis de synthétiser massivement les fullerènes, d'où les premiers MWNT fabriqués ont été identifiés par S. Iijima. Ce processus crée des nanotubes en évaporant électriquement deux tiges de carbone, considérées comme cathode et anode, la distance entre eux est d'environ de 1mm et elles sont scellées dans un gaz inerte (Hélium, Argon) à basse pression entre 50 et 700 mbar. Selon certaines études, il a été révélé que les nanotubes en liquide (N_2) pouvaient être fabriqués par cette technique [22]. Une décharge à haute température entre les deux électrodes est générée par un courant continu de 50 à 100A sous une tension de 20V [12]. Cette décharge vaporise l'anode et forme un petit dépôt sur la cathode. Les CNT à haute performance sont fabriqués sur la base de certains facteurs; citant l'uniformité de l'arc du plasma, et de la température du dépôt formé sur l'électrode de carbone [23]. La variation de diamètre est dépendante du mélange des gaz d'hélium et d'argon. Ces mélanges possèdent des coefficients de diffusion et de conductivités thermiques différents.

Les molécules de carbone de catalyseur se dilatent et se refroidissent à une vitesse sous l'effet de ces propriétés. La variation du diamètre des nanotubes est aussi affecté par la température, la densité du carbone, et le catalyseur [24]. La synthèse des SWCNTs exige l'utilisation d'une anode en graphite qui contient aussi des catalyseurs métalliques. Ces derniers, avec le graphite, vont se sublimer lors de la génération du plasma permettant la croissance des fagots de CNT. Le fer, le nickel, le cobalt, le plutonium, le palladium, le rhodium, le lutécium...etc sont parmi les catalyseurs les plus couramment utilisés. En fin de synthèse, la plus grande fraction des SWCNTs réside dans une région dite collerette qui entoure la cathode et ayant une allure spongieuse [5]. C. Journet et *al* arrivaient à améliorer la technique de l'arc électrique en 1997 [25], en mélangeant des catalyseurs. Cette amélioration permet d'atteindre des grands rendements de fabrication, et a déployé la piste à une synthèse plus massive de SWCNT [5].

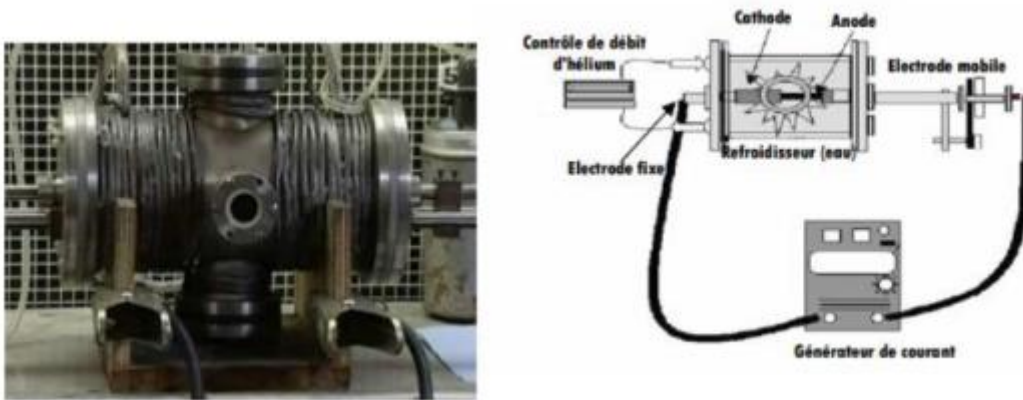


Figure I-9: un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par le procédé de l'arc électrique et son schéma à droite [12].

1.3.2.2. Processus d'ablation laser

Développé à l'origine par S. Haufler et ses collègues pour la synthèse des fullerènes [26], le groupe de Smalley [27] a ensuite utilisé cette méthode pour synthétiser des nanotubes mono feuillets. Comme un arc électrique, l'ablation laser condense les atomes de carbone gazeux résultant de l'évaporation d'un objet de carbone solide. En effet, la technique d'ablation laser est employée pour vaporiser une cible en graphite mise dans un four sous atmosphère contrôlée à une température de 1200°C. Le matériau condensé recueilli sur une cible est ensuite trempé avec de l'eau (**Figure I-10**).

Cette technique a premièrement conduit à la fabrication des MWNT. Au fil du temps, elle a subi des améliorations, et la production de SWNT est ainsi devenue possible à l'aide

d'un objet en graphite dopée d'un catalyseur en cobalt ou en nickel. Conséquemment, Smalley et al [28] en 1996, ont pu croître de 1-10g de SWNT de bonne qualité, avec moins d'impuretés, et de défauts.



Figure I-10: Schéma du dispositif d'ablation laser.

Les techniques d'ablation laser et d'arc électrique laser rencontrent un inconvénient majeur est qu'elles sont limitées par la quantité d'échantillons qu'elles peuvent produire en comparaison avec la taille de la source de carbone. De nombreuses étapes de purification sont essentielles pour séparer les tubes des sous-produits non souhaités, et les échantillons sont obtenus sous forme de poudre avec des nanotubes enchevêtrés en spirales. En effet, des synthèses contrôlées sur des substrats avec des structures de nanotubes arrangées par arc ou ablation laser ne sont pas possibles.

Enfin, ces procédés sont peu pratiques pour la production industrielle de CNT en raison des équipements nécessaires et de la grande quantité d'énergie nécessaire. Ces limitations ont motivé la recherche d'autres méthodes et techniques mieux adaptées au secteur industriel.

1.3.2.3. Méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La synthèse de nanotubes de carbone par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD: Chemical Vapor Deposition) est un processus qui permet la croissance contrôlée des CNT sur un substrat à l'aide (ou sans) catalyseur dans un réacteur chauffé. Ce procédé est réalisé sur un substrat préalablement préparé et utilise un catalyseur en fer, nickel, cobalt ou leur combinaison [29,30]. L'objectif de cette technique basé sur l'injection d'un gaz

tel que l'hydrogène, le nitrogène, ou l'ammoniac avec un gaz carboné (comme l'acétylène, l'éthylène, l'éthanol, ou le méthane) qui sont ensuite injectés dans un réacteur chimique. Ce dernier chauffe le substrat à une température d'environ de 700°C, ce qui décompose ensuite le gaz carbonique à la surface des nanoparticules de catalyseur, et le carbone se déplace vers la surface des particules dont le nanotube de carbone se forme et se développe. Le diamètre du SWCNT est intimement lié à la taille de la nanoparticule de catalyseur.

La couche de catalyseur se réalise par plusieurs techniques tel que CVD, gravure plasma, et synthèse sur un substrat (avec ou sans recuit).

Dans des conditions idéales de synthèse de SWNT par CVD, avoir des CNT homogènes (ayant le même diamètre) en plus d'une bande interdite suffisante est l'objectif ultime à atteindre. Afin d'y atteindre, des recherches ont été menées pour la production du catalyseur. A titre exemple, Song et son équipe [31] pouvaient contrôler la taille des nanoparticules de fer sur un substrat d' Al_2O_3 en faisant varier le temps de recuit à 800°C. Et ceci afin d'avoir des SWNT ayant un diamètre de 0.9 nm (plus ou moins de 0.2 nm). Dans une autre étude, Smalley et ses collègues [32] ont employé des «grains» (petits morceaux coupés à partir d'un seul SWCNT) où l'objectif est d'initier sa croissance. Aux extrémités de ces grains, les atomes de carbone croissent et forment des SWNT conformes aux grains. La technique est appelée «amplification des SWNT».

En comparaison avec d'autres techniques, la synthèse de CNT par CVD est plus facilement transférable à l'industrie des électroniques en raison du rapport «prix/volume» et de la production massive. En addition, contrairement à d'autres méthodes, les CNT sont cultivés directement sur le substrat souhaité. Les SWNT obtenus par la technique de CVD ont une pureté pouvant arriver jusqu'à 98% [7,33]. Ces avantages font que technique est hautement préférable pour la réalisation des échantillons électroniques.

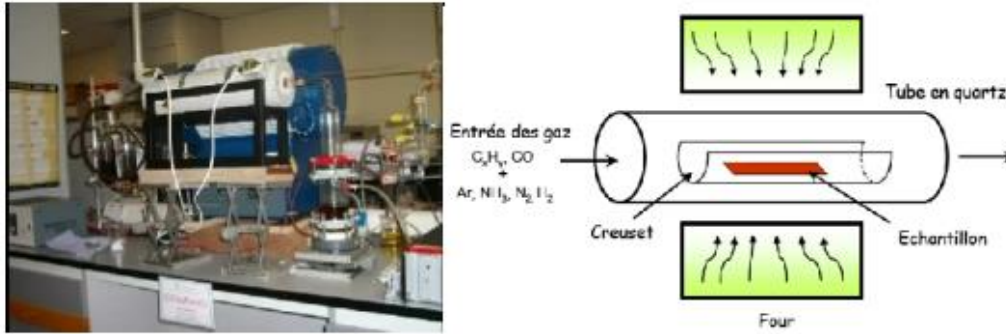


Figure I-11: Schéma d'un réacteur de CVD pour la croissance de (CNT) [34].

Le **tableau I-1** résume les trois techniques de synthèse de CNT, ainsi que les avantages, les inconvénients et les performances de chaque méthode. Sur la base ce tableau, nous concluons que les techniques de synthèse de CNT par CVD sont plus prometteuses que les techniques de synthèse à l'arc électrique, ou par ablation laser afin de produire industriellement de CNT.

Méthode	Arc électrique	Ablation laser	CVD
Description	Un arc électrique est produit entre deux cathodes de graphite, en présence d'un gaz inerte. L'anode est ensuite sublimée et forme un plasma. La croissance des CNT est faite sur la cathode	Le graphite est utilisé comme une cible et qui est sublimée par un laser, puis le carbone vaporisé est entraîné par un flux de gaz inerte. Les CNT formés et collectés sur un collecteur.	La production des CNT est faite grâce à la décomposition de gaz carboné dans un four porté à des températures atteignant les 1200 °C.
Rendement	< 75	< 75	> 75
Avantage	Simple, non coûteuse	Pureté relativement élevée, technique bien contrôlée.	Technique simple, non coûteuse, température relativement basse. Possibilité de croissance des CNT alignés. Synthèse de grandes quantités.
Inconvénient	Méthode bien adaptée pour la synthèse de petites quantités de CNT. Les températures générées sont très élevées jusqu'à 6000 °C.	Méthode bien adaptée pour produire de petites quantités de CNT.	L'ajustement des paramètres doit être effectué afin de synthétiser les SWCNT ou les MWCNT.

Tableau I-1: représente les techniques de synthèse des CNT.

1.3.2.4. Décomposition catalytique (HiPCO)

Smalley et son équipe développaient un procédé dit (HiPCO) (High Pressure dismutation of CO) [31] qui faisait partie de la famille des procédés de décomposition catalytique à moyenne température. Le principe du fonctionnement est basé sur un flux de type continu de fer pentacarbonyle ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) et de monoxyde de carbone (CO) qui sont introduits sous une pression de 10 atm dans une chambre chauffée à une température de 1200°C. L'originalité de ce procédé consiste à décomposer le gaz précurseur afin de former le catalyseur. De plus, la pyrolyse du monoxyde de carbone (CO) (source de carbone) n'est pas effectuée à 1200°C, ce qui permet d'obtenir des SWCNT [5]. Ici, la méthode permet de préparer des échantillons de nanotubes a priori sans carbone amorphe, ce qui en fait un avantage majeur. Ça n'empêche pas que le produit synthétique contient des particules de catalyseur métallique comme seules «impuretés» (**Figure I-12**). A savoir que le procédé de HiPCO permet de produire des nanotubes à la même échelle des quantités produites par l'ablation laser, avec la possibilité de pouvoir fabriquer des nanotubes au kilogramme [35]. En addition, ce procédé permet d'avoir des nanotubes avec un diamètre inférieur à 0.7 nm.

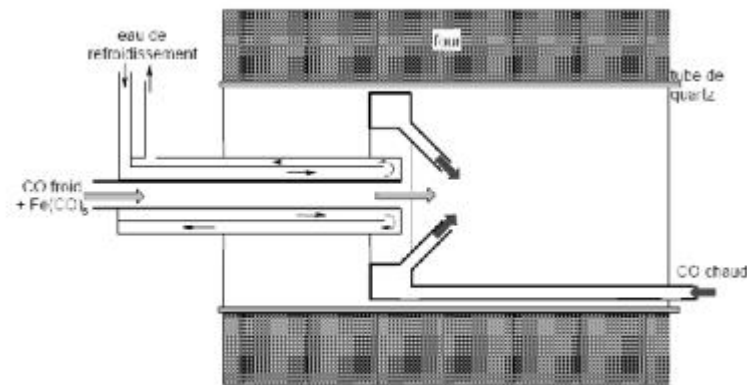


Figure I-12: Représentation schématique de la production de nanotubes par le procédé HiPCo [12].

1.3.3. Propriétés physiques des nanotubes de carbone

1.3.3.1. Propriétés mécaniques

La surface des CNT est constituée d'anneaux de carbone hexagonaux. Cependant, à l'extrémité qui est une partie en forme de chapeau, les atomes de carbone sont structurés en une série de cycles pentagonaux et heptagonaux. Parce que la liaison covalente carbone-

carbone qui forme ces différentes structures cycliques carbonées est l'une des liaisons chimiques les plus stables de la nature. On dit que les CNT ont de très bonnes caractéristiques mécaniques. Dans ce sens, des études révèlent que la résistance des CNT est 100 fois supérieure à celle de l'acier, mais avec seulement un sixième de la densité, puisque selon les travaux de Tracy et al [37] se caractérisent par un module d'Young de 1.8 TPa. Ce qui est considérablement solide par rapport aux fibres de carbone de 531 GPa. Les CNT ont des propriétés de flexibilité remarquables (taux de déformation jusqu'à 30%), ils peuvent également être courbés comme le montre la **Figure I-13** être venir complètement restaurés à leur état d'origine une fois la courbure de traction est supprimée jusqu'à un angle critique aussi grand que 110° pour un SWNT [38]. Cette propriété rend les CNT extrêmement utiles pour une application comme des pointes de sonde pour les microscopes à balayage à haute résolution. Il a été remarqué que le module de Young des nanotubes multi-feuillets ne dépend strictement pas du diamètre. Essentiellement, les modules des nanotubes multi-feuillets sont en corrélation avec le degré de désordre au niveau des parois de ces CNT [39].



Figure I-13: Un SWNT en courbure.

1.3.3.2. Propriétés thermiques

La particularité des nanotubes de carbone fait penser à des propriétés thermiques impeccables. Le diamant l'une des formes du carbone ayant une conductivité thermique considérée comme la plus élevée de tous les matériaux connus jusqu'à présent (103 à 300 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Le graphène présente une conductivité comparable, et à cause de l'anisotropie chez le graphite, ce dernier montre moins de propriétés. Les nanotubes ont une structure particulière qui implique que leur conductivité doit également être supérieure le long de l'axe des nanotubes [40]. Des études expérimentales ont mis en évidence la mesure de la conductivité thermique des MWCNT. Il a été démontré que cette conductivité était excellente, et nettement inférieure à celle du graphite. A priori, ces résultats sont décourageants et qui

s'expliquent par le fait que tous les feuillets ont contribué à la conduction thermique, alors que seul le feuillet extérieur a été utilisé pour les mesures. Ces points permettent d'évaluer la magnitude de la conduction d'un tube mono-feuillet au même rang de grandeur que celle du graphite [38]. Des difficultés expérimentales limitent partiellement l'étude des propriétés thermiques des nanotubes. Pour mieux comprendre les phénomènes, des études sont recommandées particulièrement dans le domaine à hautes températures, où il n'y a pratiquement pas de données expérimentales [38]. En industrie, les matériaux carbonés sont employés pour l'amélioration de la conductivité thermique. En 1991, la découverte des nanotubes en a rapidement mené à la prédiction de cette nouvelle allotropie unidimensionnelle du carbone [41]. Les propriétés thermiques des nanotubes, qu'elles soient multi-feuillets ou mono-feuillets, étaient peu connues. Des valeurs de conductivité thermique longitudinale comprises entre 1800 et 6000 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ont été déterminées pour un coli isolé (température ambiante) [42]. Des valeurs aussi élevées sont attribuées à un libre parcours moyen particulièrement élevé des phonons (de 100 nm). Une valeur de 6600 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ fut acquise pour un nanotube (10,10) isolé et à température ambiante [43], ce qui est comparable à la conductivité thermique d'une feuille hypothétique de graphène isolée [44].

1.3.3. Propriétés optiques des CNT

Les CNT possèdent des propriétés optiques qui dépendent de leur taille et de leur structure. Ils ont une forme unidimensionnelle qui contribue à avoir des particularités de Van Hove dans la densité d'états électroniques. Par conséquent, la réponse optique des CNT dépend hautement de la longueur d'onde. Les CNT de petits diamètres ont la capacité d'être semi-conducteurs ou métalliques, ce qui donne des propriétés optiques qui dépendent de paramètres structuraux tels que les indices d'hélicité (n, m) le nombre de parois, ou la longueur du tube. Les deux singularités de Van Hove montrent des transitions électroniques entre elles par absorption optique, conduisant à la production de paires électron-trou et ainsi formant des excitons. Les excitons qui se trouvent dans les CNT ont de grandes énergies de liaison de centaines de MeV, et leur formation est reposée sur une forte interaction électronique dans une seule dimension [45]. L'énergie de ces excitons est inversement proportionnelle au diamètre du tube et dépend de son environnement. Cependant, les propriétés optiques intrinsèques des SWNT individuels étaient difficiles à explorer pendant plusieurs années en raison des effets de regroupement en faisceaux, et les interactions tube-tube empêchant la recombinaison des excitons. En utilisant des solutions tensioactifs ou de polymères, les CNT

peuvent être dispersés et individualisés [40], et montrer alors les propriétés de photoluminescences intéressantes.

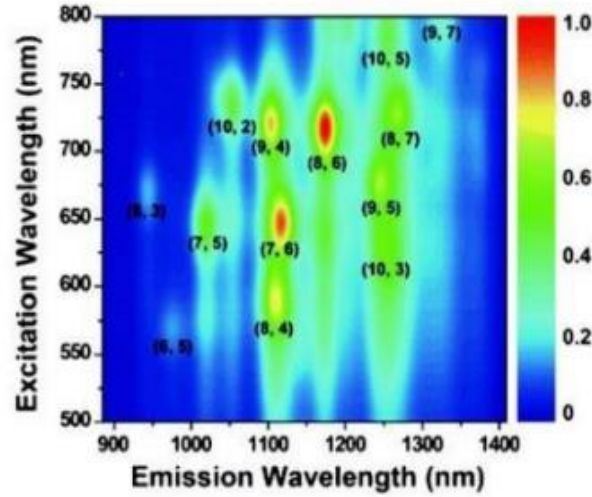


Figure I-14: Carte de PLE des nanotubes de carbone [40].

En détectant le signal de photoluminescence en fonction de l'énergie d'excitation, l'émission optique observée peut être attribuée à des tubes avec des valeurs données de n et m déterminées. Ceci est rendu possible par différentes techniques d'analyses comme la spectroscopie de photoluminescence d'excitation (PLE) qui est un outil puissant pour l'analyse des solutions de CNT pour révéler la distribution (n, m) des nanotubes (**Figure I-14**) effectuée en déterminant l'énergie de transition électronique [40]. Des transitions optiques se produisent entre les bandes de valence et de conduction, en suivant des règles de sélection. Les transitions entre les états dans la bande de valence, illustrées à la **Figure I-15 (a)**, varient précisément avec le diamètre du tube dans le domaine optique.

Dans la **Figure I-15 (b)**, un spectre d'absorption optique des SWNT montre trois bandes, dont les deux premières sont à basse énergie et sont attribuées aux transitions (1-1) et (2-2) dans les CNT de type semi-conducteurs. En plus d'une troisième bande qui se produit à plus haute énergie, c'est la bande de transition (1-1) dans les tubes métalliques. Le diagramme de Kataura comprend la classification des énergies de transition en fonction des diamètres des CNT (**Figure I-15 (c)**). De ce graphique, on remarque que la variation de l'énergie est en fonction du diamètre du CNT. La classification de ces énergies est basée sur la nature des CNT ; métalliques ou semi-conducteurs.

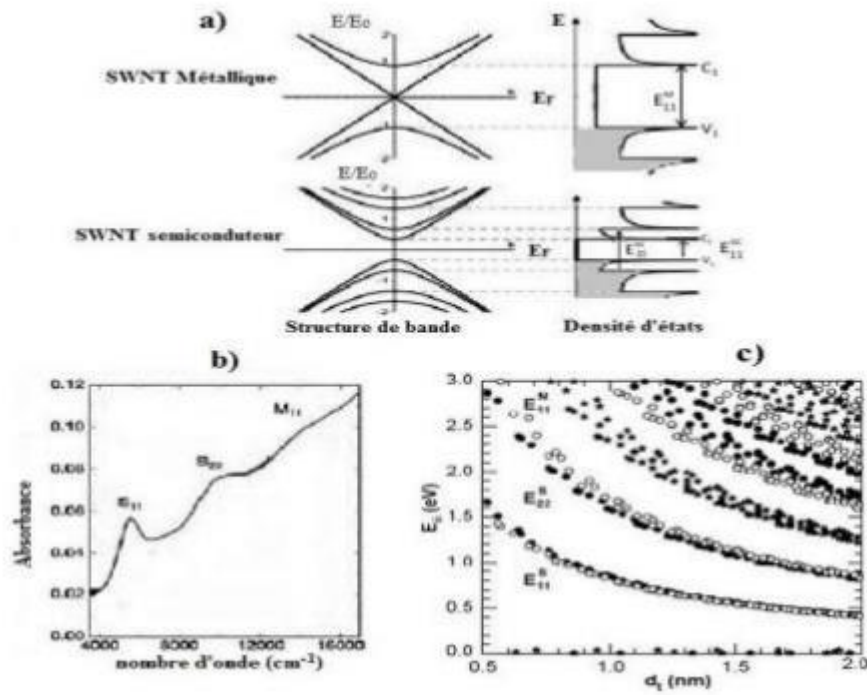


Figure I-15: Diagramme de bandes d'énergie et de la densité d'états pour : **(a)** les transitions E11, E22 pour des CNT semi-conducteurs, et les transitions E11 pour les nanotubes métalliques. Les états occupés sont représentés par la couleur grise, **(b)** le spectre d'absorption optique des SWNT dans une large gamme d'énergie et **(c)** le diagramme de Kataura [44].

I.3.3.5. Propriétés électroniques

Les CNT ont également des propriétés électroniques absolument frappantes qui leur permettent d'être utilisées à des fins d'applications en optoélectronique et de nanoélectroniques. Par ajout, l'unidimensionnalité des nanotubes s'exprime pleinement à travers les propriétés électroniques et qui fait des CNT un objet d'études fondamentales. Dans les figures suivantes, nous décrivons la structure cristalline et électronique des SWCNT, sans oublier les propriétés de transport et les applications possibles de ces nanomatériaux.

I.3.3.5.1. Structure électronique des nanotubes mono-feuillets

- **Chiralité**

Nous avons vu que le diamètre et la longueur de ces nano-objets peuvent varier considérablement et nous verrons également plus tard comment ces deux dimensions affectent les propriétés des nanotubes. Pour caractériser un nanotube, une troisième grandeur est

nécessaire, qui résulte de l'ensemble de ses propriétés, la chiralité. Ce concept permet de définir précisément la géométrie et la symétrie et enfin d'identifier le nanotube.

Sur la **Figure I-16**, nous avons représenté le vecteur $\vec{T}$ dirigé selon l'axe du tube. On peut tracer un second vecteur $\vec{U}$ partant de la même origine que $\vec{T}$ mais dirigé selon la rangée d'hexagone. Notons que par symétrie, les rangées d'hexagones de ce type existent dans différentes directions, mais nous considérerons la direction pour laquelle l'angle φ entre les deux vecteurs $\vec{T}$ et $\vec{U}$ est le plus petit. A partir de φ , l'angle chiral θ aussi appelé hélicité est obtenu par :

$$\theta = 30^\circ - \varphi \quad (\text{I.1})$$

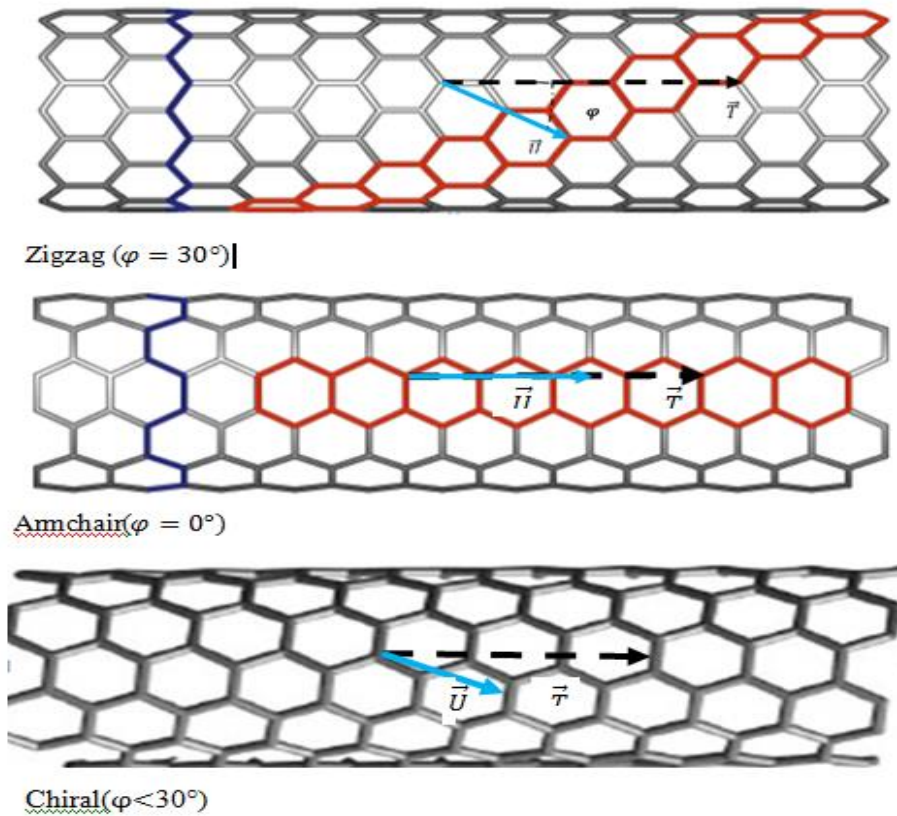


Figure I-16 : (a) CNT de type armchair, (b) CNT de type zigzag, (c) CNT avec angle chiral arbitraire [46].

La variation de cet angle ne s'étend que sur une plage de 30° et sa valeur suffit à classer les configurations possibles en trois classes: chaise «armchair», zigzag, et chirale. Par définition, un composé chimique est chiral s'il ne peut pas être superposé à son image miroir.

Le couple d'indices (n,m) permet d'un côté définir à la fois le diamètre et l'hélicité du CNT, et d'autre côté de déterminer le vecteur chiral $\vec{C}$. Ce dernier correspond à un vecteur tracé tout au long de la circonférence du CNT partant et revenant en un même atome. Considérant qu'un nanotube peut être obtenu en roulant habilement un plan de graphène afin qu'il coïncide avec les atomes du bord, le nanotube (10,7) par exemple est obtenu à partir de fusionner les atomes de coordonnées (0,0) et (10,7). A partir des vecteurs unitaires de base $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ du réseau hexagonal, le vecteur chiral est géométriquement défini par :

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (\text{I.2})$$

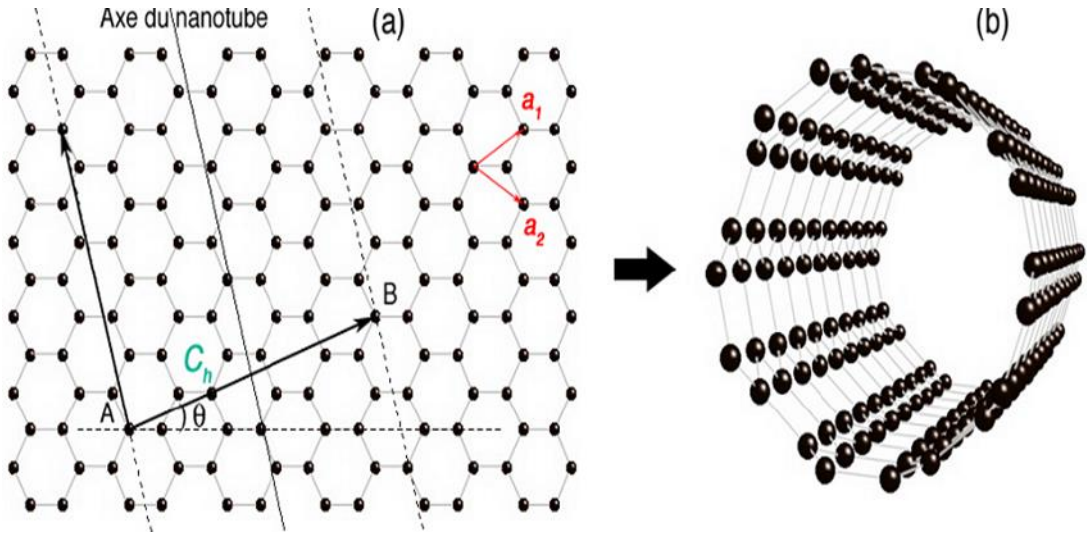


Figure I-17: Relation entre la maille hexagonale du carbone et la chiralité de CNT [47].

A partir de la **Figure I -17**, on peut définir les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ dans le repère cartésien tel que :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix} \text{ et } \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \end{pmatrix}$$

Les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ coupent un hexagone complet. Ainsi, le couple (n,m) donne le nombre d'hexagones nécessaires pour former le vecteur chiral $\vec{C}$ à partir de l'origine.

D'après de ce que nous avons vu précédemment, le périmètre du cylindre correspond à la norme du vecteur d'enroulement C s'écrit :

$$L = \|\vec{C}\| = a\sqrt{m^2 + n^2 + nm} \quad (\text{I.3})$$

Le diamètre du CNT résulte de la relation suivante :

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{a_{cc}}{\pi} \sqrt{3(m^2 + n^2 + nm)} \quad (\text{I.4})$$

Où : a_{cc} est la distance entre 2 atomes consécutifs ($a_{cc} = 1,42\text{\AA}$).

Avec : $a = \sqrt{3} a_{cc}$ correspondant à la largeur d'un hexagone.

Donc, si nous connaissons l'amplitude de $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$, nous pouvons déduire la circonférence du tube puis son diamètre [48]. Nous pouvons connaître l'angle d'hélicité θ qui caractérise l'enroulement de la feuille de graphène. Cet angle est formé par le vecteur $\vec{C}$ et le vecteur de base $\vec{a}_1$ il est exprimé par [48]:

$$\theta = \arctan \left\{ \frac{\sqrt{3}m}{(m+2n)} \right\} \quad (\text{I.5})$$

Un deuxième vecteur est nécessaire pour étudier un nanotube, et correspond au vecteur $\vec{T}$ orthogonal au vecteur chirale $\vec{C}$. Dans le repère du réseau hexagonal, il est construit en traçant une ligne orthogonale à $\vec{C}$ passant par l'origine et qui s'arrête au premier point (atome) correspondant à l'origine du réseau. Toute translation de ce vecteur selon l'axe permet de retrouver le premier atome correspondant à l'origine et c'est pourquoi on l'appelle un vecteur de translation. Il est défini par :

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (\text{I.6})$$

Où t_1 et t_2 sont deux nombres entiers dont les expressions en fonction des entiers n et m peuvent être trouvées par un simple calcul algébrique (où : $C \cdot T = 0$).

A partir des vecteurs $\vec{C}$ et $\vec{T}$, on trouve la cellule unitaire d'un nanotube déroulé dans le plan du graphène. Le nombre d'hexagones N est le produit vectoriel des vecteurs $\vec{C}$ et $\vec{T}$ divisé par le produit vectoriel des vecteurs unitaires $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$. Au final, et puisque la maille unitaire du graphène est constituée de deux atomes de carbone, on a donc : $2N$ atomes de carbone dans la cellule unitaire avec N est donné par la relation suivante :

$$N = \frac{|\vec{C} \wedge \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2|} = \frac{2((m^2+n^2+nm))}{d_R} = \frac{2.L^2}{a^2.d_R} \quad (\text{I.7})$$

Où : $d_R = \text{PGCD}(2m+n, 2n+m)$.

Dans le cas d'un nanotube zigzag, on a $N = 2n$.

- **Structure de bande**

La structure de bande des nanotubes de carbone fait référence à la disposition des niveaux d'énergie et des états électroniques autorisés au sein du matériau. Les nanotubes de carbone sont constitués de feuilles de graphène enroulées et leur structure de bande est similaire à celle du graphène. Les nanotubes de carbone peuvent être métalliques ou semi-conducteurs, selon leur chiralité (la disposition des atomes de carbone dans le tube) et leur diamètre. Les nanotubes de carbone métalliques ont une structure de bandes avec des bandes de conduction et de valence qui se chevauchent, permettant la libre circulation des électrons et en faisant d'excellents conducteurs. Les nanotubes de carbone semi-conducteurs ont une bande interdite entre les bandes de conduction et de valence, les propriétés de transport électrique sont contrôlées par les électrons et les trous proches du niveau de Fermi. Les électrons qui sont en proximité du niveau de Fermi accèdent facilement à la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence. On peut obtenir la structure de bande du graphène ou des nanotubes par la méthode "des approximations de liaisons fortes" [50]. Les états traversant le niveau de Fermi uniquement à deux points k non équivalents dans l'espace, et à la quantification du vecteur d'onde d'électrons le long de la direction circonférentielle. Les nanotubes de type métallique à un gap nul où la structure électronique proche de l'énergie de Fermi est donnée par une bande π pleine et une bande π^* vide.

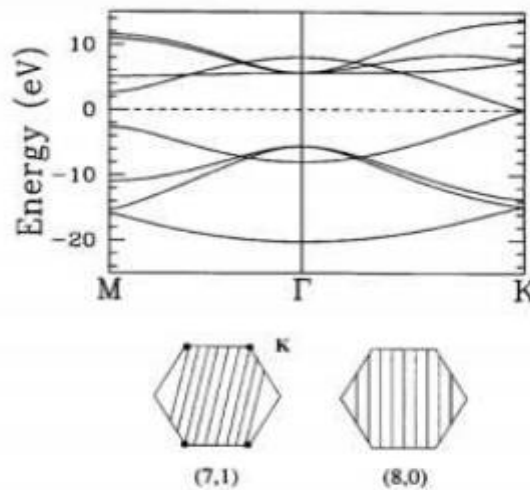


Figure I-18: (En haut), la structure de bande de liaisons fortes du graphène. En bas, les vecteurs K autorisés des nanotubes (7,1) et (8,0) (traits pleins) projetés dans la zone de Brillouin du graphite [51].

La **Figure I-18** montre une dispersion linéaire, se coupant au niveau de Fermi au point K dans la zone de Brillouin. La surface de Fermi d'une feuille de graphite idéale se

compose de six points K. Lorsque le nanotube est formé, seuls un certain nombre d'états K de la feuille de graphène planaire sont formés en raison de conditions aux limites périodiques dans la direction circonférentielle. L'ensemble d'états K admissibles, indiqué par les lignes de la **Figure I-18**, est fonction du diamètre et d'hélicité du tube. Tant que les états autorisés entourent le point K, le système est un métal avec une densité d'états non nulle au niveau de Fermi, résultant en un métal unidimensionnel avec deux bandes linéaires dispersantes. Si le point K n'est pas inclus, le système est un semi-conducteur avec différentes énergies de gap. C'est essentiel de marquer que les états près de l'énergie de Fermi des tubes à la fois métalliques et semi-conducteurs sont tous des états proches du point K, et donc leur transport et d'autres propriétés sont liés aux propriétés des états sur les lignes admissibles. Par exemple, les bandes de conduction et de valence d'un tube semi-conducteur proviennent d'états le long de la ligne la plus proche du point K [51]. Une structure de bande complète peut être dérivée de celle du graphène. La **Figure I-19** le montre pour un nanotube métallique fauteuil et un nanotube semi-conducteur zigzag. En raison des symétries du point K et du point K', toutes les sous-bandes sont doublement dégénérées. La densité d'états correspondante est constante dans les bandes métalliques et présente les singularités de Van Hove typiques des systèmes 1-D au début de chaque nouvelle sous-bande.

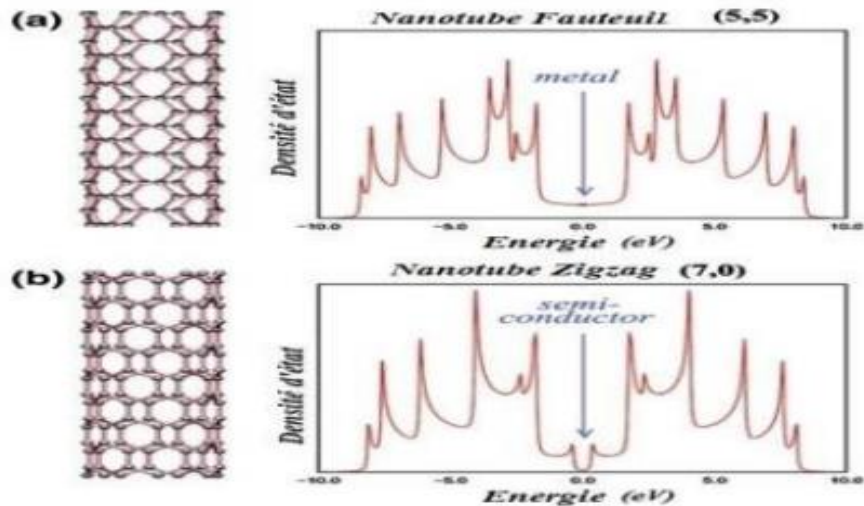


Figure I-19: Densité d'état des CNT mono-feuillets métalliques (a) et semi-conducteurs (b) [52].

1.3.3.4. Propriétés de capillarité

Le CNT se considère en tant que un «nanofil» creux qui peut être rempli par capillarité. Ainsi, il est possible d'encapsuler au sein des nanotubes des métaux [53,54] (**Figure I-20 (a)**) ou bien, des macromolécules citant les fullerènes [52] (**Figure 1-20 (b)**). Les structures à base des fullerènes nommées «peapods» ont été rapportées pour la première fois par Smith et *al* [56]. Les métallo-fullerènes sont des fullerènes avec un ou quelques atomes métalliques emprisonnés dans sa structure de cage de carbone, et qui sont également capables d'être encapsulés dans les nanotubes mono-feuillets (**Figure 1-20 (b)**). Plusieurs métaux (principalement des terres rares) sont capables d'être isolés dans les SWNT. Ils sont ainsi disposés à l'état atomique, et sous forme de chaîne [57]. C'est une structure très rare dont les atomes se font observés et analysés isolément [34].

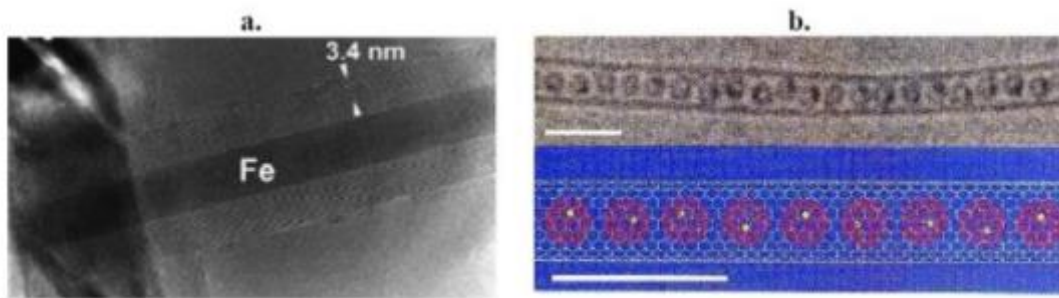


Figure 1-20 : (a) Fer encapsulé dans un nanotubes multi-feuillets [54], **(b)** C₈₂ encapsulé dans un nanotubes mono-feuillets [55].

Nous avons vu que les CNT possèdent des propriétés physiques extraordinaires. Elles peuvent être résumées comme suit:

- Une déformation sous charge très faible: module d'élasticité axial (550-1060 GPa) pour un nanotube mono-feuillet contre 210 GPa pour l'acier au carbone,
- Une résistance à la traction très haute : avec 150 GPa, et qui est plus de 100 fois supérieure à l'acier ultra-résistant.
- Une conductivité thermique très haute: 3000-6000 W.m⁻¹.K⁻¹ contre 400 W.m⁻¹.K⁻¹ pour le cuivre.
- Conductivité électrique : les mêmes performances que le cuivre sont atteintes par une meilleure dispersion des CNT dans les matériaux composites.

I.3.4. Applications des CNT

I.3.4.1. Applications mécaniques

Les CNT peuvent former des fibres de renforcement idéales pour les matériaux composites. Car ils possèdent une haute résistance à la traction, et ils ont un grand rapport d'aspect (généralement quelques milliers). S'ils sont suffisamment courts, on peut les couler à travers les équipements classiques de mise en forme des polymères, et par conséquent, on obtient des formes complexes. Les CNT se caractérisent par leur grande élasticité et leur forme conique qui font d'eux de bonnes pointes utilisées dans la microscopie en champ proche. Normalement, une pointe doit être aussi bien que l'objet sondé, et devrait conserver son intégrité malgré une utilisation à plusieurs répétitions (sous vide, dans l'eau, ou dans l'air). L'intégration de CNT comme pointe de microscope à force atomique va permettre :

- Une résolution latérale bien augmentée.
- De prolonger la durée de vie de la sonde (elle résiste mieux aux incidents comme en heurtant la surface de la sonde).

Les **Figures I-21** et **I-22** sont résumées à un exemple d'utilisation d'un nanotube multi feuillet comme pointe AFM [58].

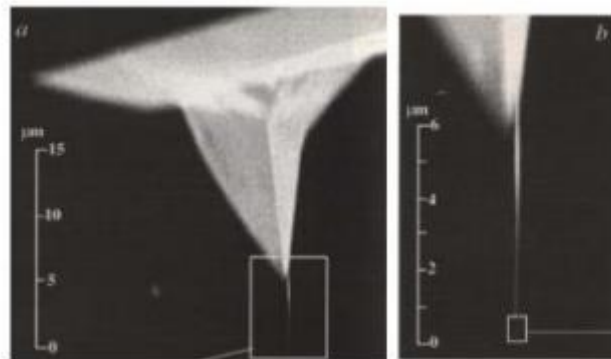


Figure I-21: Utilisation d'un nanotube multi feuillet en tant que pointe AFM [58].

La **Figure I-21 (a)** illustre une image de MEB d'une pointe classique (en Si_3N_4), en forme de pyramide, à l'extrémité duquel un faisceau de 5-10 nanotubes multi feuillets a été collé. La **Figure I-21 (b)** représente un agrandissement de l'encadré de **Figure I-21 (a)**: montrant l'extrémité effilée du fagot, qui se terminant par un seul MWNT qui se fait la pointe.

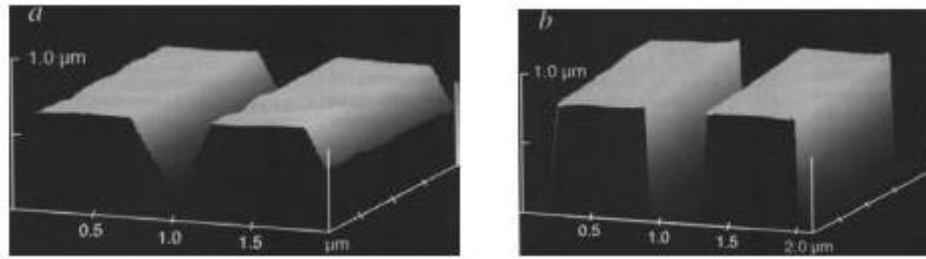


Figure I-22: Enregistrement AFM en mode tapping d'une tranchée de 400 nm de large et de 800 nm de profondeur [58].

La **Figure I-22 (a)** montre l'image acquise avec une pointe nue de Si_3N_4 . La forme triangulaire apparente du fossé est un en raison de la forme pyramidale du sommet. La **Figure I-22 (b)** montre l'image capturée avec un nanotube multi-feuillet connecté au même type de pointe. Ce nanotube est long, peut atteindre le fond de la tranchée.

I.3.4.2. Applications électroniques

Vu les propriétés électroniques des CNT, ces derniers sont utilisés dans des appareils électroniques, où la recherche de la miniaturisation est une préoccupation majeure dans ce domaine. En conséquence, les SWCNT apparaissent présentement comme de bons candidats comme conducteurs unidimensionnels intégrés dans les futurs composants électroniques de taille nanométrique. Les propriétés des SWNT changent également en fonction de la chiralité, où la possibilité de fabriquer des dispositifs électroniques à base de CNT en associant des tubes avec d'indices différents (n, m) est faisable (**Figure I-23**).

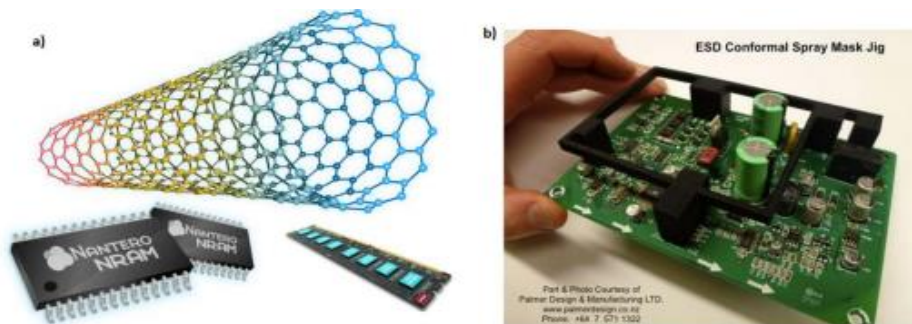


Figure I-23: (a) Les composants électroniques à base de nanotubes et (b) le filament d'impression 3D à base de CNT.

Il a été possible de mettre en évidence que l'introduction d'une paire pentagone-heptagone dans le réseau de graphène peut varier l'hélicité du tube, et ainsi, avoir une grande influence sur la structure électronique. Comme résultat, l'introduction de tels défauts induira une transition métal-métal, semi-conducteur-métal ou semi-conducteur-semi-conducteur de taille nanométrique. Récemment, des mesures de transport électrique ont été effectuées dans ce type de jonctions intramoléculaires par Yao et Collont (**Figure I-24**) [59]. Il a été révélé qu'une jonction métal-semi-conducteur présente des propriétés hautement asymétriques, et qui se comporte conséquemment comme une diode rectificatrice. Cette dernière a également été créée peu après en superposant deux SWNT se coupant perpendiculairement [59]. Assemblés dans un réseau à deux ou trois dimensions, les SWCNT peuvent être impliqués à la fois en tant que interconnexions et comme composants.

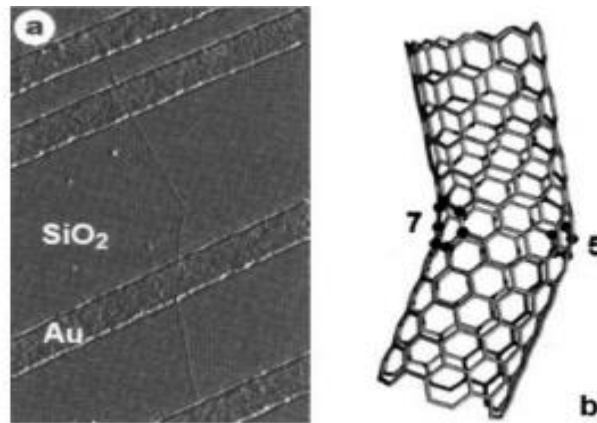


Figure I-24: une jonction intramoléculaire métal-semi-conducteur [59]. (a) Image AFM en mode tapping d'un SWNT avec un coude de 36°. (b) représentation de la structure du coude, où 5 indique un pentagone et 7 un heptagone. Il relie une section de type métallique à une section semi-conducteur.

Les CNT utilisés comme émetteurs d'électrons paraissent comme de bons candidats pour la nouvelle génération d'afficheurs à effet de champ plats [60]. Effectivement, les CNT peuvent présenter des propriétés d'émission rares (jusqu'à 1A.cm^{-2}) à faible champ d'extraction ($3\text{-}5\text{ }\mu\text{V.cm}^{-1}$). La **Figure I-25** montre un dispositif développé pour fabriquer un écran de nanotubes, celui de Kim et al. [61].

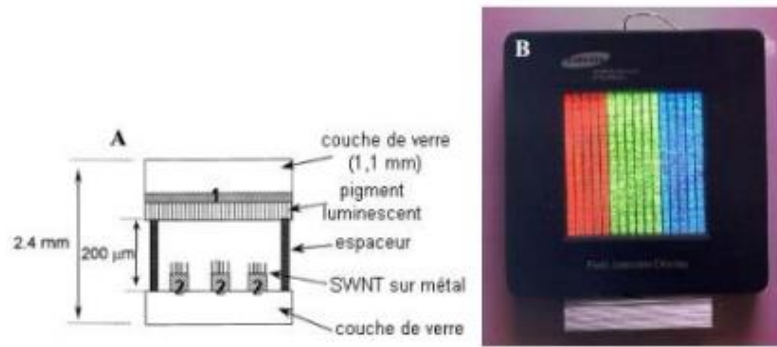


Figure I-25 : Affichage à effet de champ plat avec des SWCNTs comme émetteurs d'électrons [58]. **(A)** Schéma de la structure de l'écran où une première couche métallique (1) fait office d'anode, tandis qu'une seconde (2), au contact des SWNT, constitue la cathode. Par conséquent, les pixels sont formés à l'intersection de la cathode et de l'anode. **(B)** Photo de l'écran

I.3.4.3. Applications optiques

L'essor des sources laser intenses crée le besoin de développer des systèmes de protection des yeux, et des détecteurs optiques. Les systèmes de protection actifs portent aussi le nom de limiteurs optiques. Dans des conditions idéales, ils transmettent la lumière pour les faibles flux, tout en limitant la transmission pour les niveaux de flux élevés afin de garder l'intensité lumineuse en dessous du seuil de dommage du détecteur. Dans ce sens, des études débutent également à s'intéresser à utiliser des CNT en tant que détecteurs infrarouges [62].



Figure I-26 des CNT se trouvent dans l'hydrogel de cet échantillon, et qui peuvent détecter la présence de molécules signalant le début d'une maladie. Généralement, une partie de cet hydrogel est placée sous la peau d'un patient et servir pendant plus d'un an à surveiller l'apparition de ces molécules. l'apparition de ces molécules.

I.4. Transistors à Nanotubes de Carbone

La technologie CMOS a eu ses contraintes fondamentales et économiques, ces dernières poussé la recherche scientifique à s'investir dans la recherche de technologies alternatives [63]. Cette nécessité a conduit à l'émergence de l'électronique moléculaire à titre d'exemple, le transistor à CNT. Ce transistor à effet de champ se fabrique d'un ou plusieurs CNT jouant le rôle de canal. Pour les CNT où la longueur est inférieure au libre parcours moyen, les électrons circulant ne subissent que des collisions mineures et conservent une haute mobilité, conduisant à un transport quasi-balistique le long du canal. Cependant, cette caractéristique des CNTFET dépend intimement des paramètres technologiques et des procédés de fabrication et d'intégration des FET.

I.4.1. Les transistors FET à base de nanotubes de carbone (CNTFET)

Les premiers travaux sur la fabrication de transistors à partir d'un seul CNT ont été publiés en 1998 par deux équipes : l'une du centre de recherche IBM à Watson [64] au Etat Unis, et l'autre aux Pays Bas de l'Université de Delft [65]. Dans les deux cas, la déposition des CNT a été effectuée sur un substrat en Si avec une couche d'oxyde comme diélectrique. Des électrodes (en Pt pour l'équipe hollandaise et en Au pour l'équipe aux Etats Unis) ont d'abord été fabriquées sur un substrat oxydé avant le dépôt des nanotubes. Le substrat a été utilisé comme « back-gate » (**Figure I-27**).

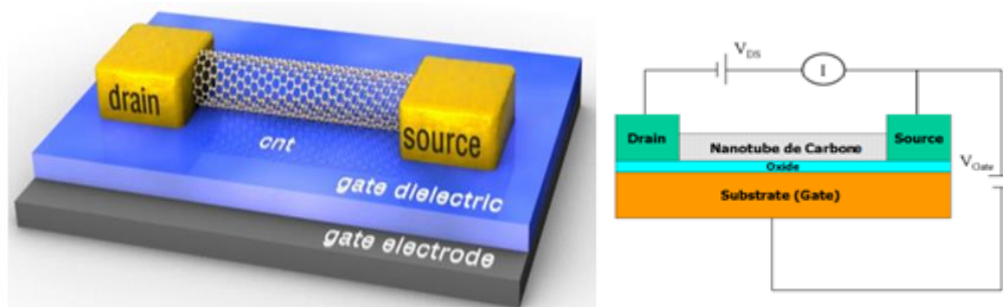


Figure I-27: transistor avec un CNT comme canal [64].

Dans les deux cas, il fut observé une modulation conductivité d'environ 5/6 ordres de grandeur, en fonction des variations de la tension de grille. À l'époque, les équipes ne disposaient pas de suffisamment de données ou de connaissances pour expliquer pleinement le phénomène de fonctionnement du dispositif.

I.4.2. Types et principe de fonctionnement des CNTFET

Différents types de transistors ont été développés depuis l'introduction du premier CNTFET sur le marché en 1998. Des améliorations ont ensuite été apportées au niveau du transport dans le canal composé par le CNT pour atteindre la meilleure efficacité. Ces types de transistors comprennent les CNTFET modulés en hauteur de barrière et les CNTFET à double grille. Nous pouvons également obtenir des phototransistors avec les CNTFET; c'est le cas du CNTFET à grille optique. Ces différents CNTFET se différencient dans la forme qui a été adoptée pour la grille, et de la nature du courant (tunnel ou thermoionique). Cette section révèle les différents types de CNTFET, tout en expliquant leurs systèmes de fonctionnement.

I.4.2.1. Principe de fonctionnement

Un CNTFET conventionnel fonctionne d'une manière similaire au transistor MOSFET (Metal-Oxide-Semi-conductor Field Effet Transistor). Compte tenu dans le CNTFET, le nanotube de carbone sert de canal conducteur pour trier partie du transport balistique. La **Figure I-28** présente le transport d'électron tout en dévoilant le vecteur d'onde dans un CNTFET de type N. Dans cette figure, le drain et la source sont prétendus être des contacts ohmiques avec le canal du CNT. Le potentiel électrique du canal est modulé par la polarisation de la grille, ce qui permet ou bloqué la circulation des électrons dans le CNT. Le transistor est majoritairement nommé CNTFET modulé de hauteur de barrière, ou MOS-like CNTFET à cause de sa similitude au niveau du comportement avec le MOSFET. Néanmoins, le transport électronique dans le CNTFET est différent de celui du MOSFET en raison du taux de balisticité élevé de plus de 80% [66,67] (conditions d'une longueur de canal inférieure ou proche du libre parcours moyen des électrons). En fait, l'injection des électrons dans les CNTFET de type N participent au courant balistique à la fois du côté drain et du côté source en fonction de la direction du vecteur d'onde longitudinal $-k$ et $+k$, respectivement. C.-à-d. que les deux participations ont la même nature mais avec un sens opposé. Le même principe de fonctionnement s'exerce dans le cas des CNTFET de type P, où le transport de trous est dans la bande de valence.

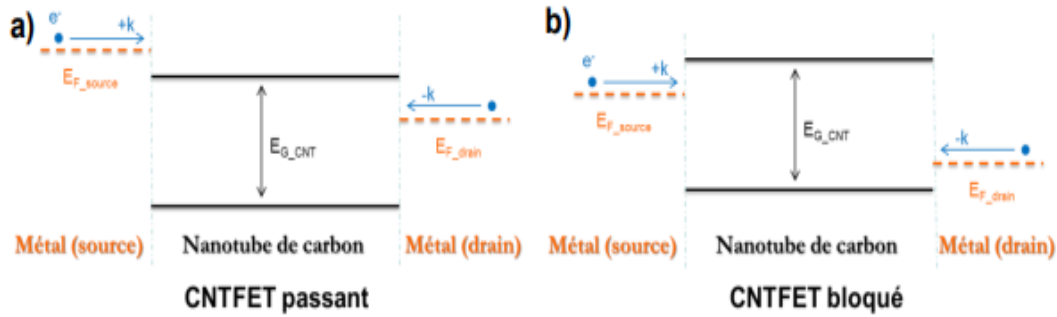


Figure I-28: diagrammes d'énergie d'un CNTFET MOS-like de type N sous deux conditions de polarisation dévoilant : l'état passant (a) et l'état bloqué (b). La polarisation V_{DS} est positive dans les deux cas. En (a), V_{GS} est hautement positif. En (b), elle est faiblement positive.

Un exemple de processus de fabrication similaire au processus planaire utilisé pour les MOSFET est illustré dans la **Figure I-29(a)** [67]. La création du canal en CNT se fait par dépôt plutôt que par l'épitaxie dans le cas du procédé CMOS (Complementary MOS) (**Figure I-29(a)1**). Après, c'est l'étape de la déposition des électrodes de drain et de source (**Figure I-29(a) 2**). Le type de contact (N ou P) est déterminé en fonction de la nature du métal, et le diamètre du CNT. Notamment, dans une conception n-FET, les électrodes sont en Al [68]. Un autre exemple, les électrodes d'un p-FET [69] sont en Au. L'auto-alignement est celui qui définit le canal après le lift-off. La déposition du diélectrique de la grille est réalisée localement par la méthode CVD (**Figure I-29 (a) 5**). Le métal de grille est ensuite déposé (**Figure I-29 (a) 6**). L'auto-alignement après le lift-off s'applique pour fabriquer l'électrode de la grille (**Figure I-29 (a) 7**). Cette méthode aboutit à la formation "grille avant". La grille arrière est majoritairement fabriquée (en Silicium extrêmement dopé en Aluminium) avant l'oxyde, qui est créé par croissance *in situ*. La simplicité de ce procédé confère au CNTFET la compatibilité avec la technologie CMOS.

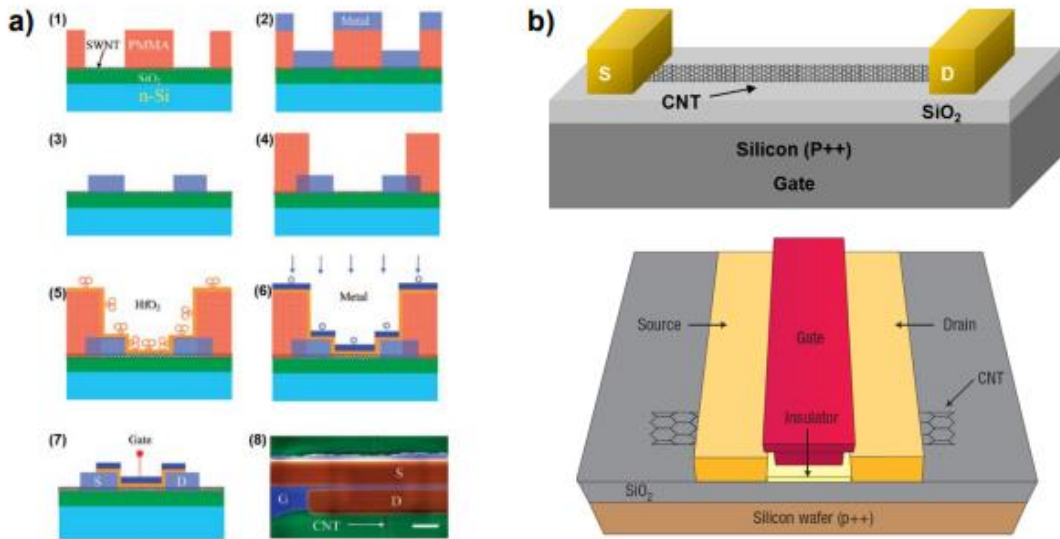


Figure I-29 : (a) processus de conception auto-aligné d'un CNTFET "top gate" en utilisant un oxyde de grille en HfO₂, (b) schéma de configuration des CNTFET avec grille arrière en haut (back gate), et avec grille avant en bas (top gate).

Afin de simplifier le procédé de conception du CNTFET et ainsi réduire son coût, le canal est majoritairement exempt de tout dopant. En addition, on souhaite qu'il soit dépourvu de dopant afin de ne pas accroître la dispersion. L'oxygène n'est pas vraiment un dopant pour les nanotubes, mais il a un effet de modification sur la nature du contact métal/semi-conducteur en favorisant le transport des trous [70]. La combinaison des métaux avec un travail de sortie supérieur à celui du CNT facilite l'obtention des CNTFET de type P (sans passivation) [69,71]. La fabrication des transistors de type N est réalisable avec élimination d'oxygène dans le canal du CNT par recuit sous vide avec passivation et sélection des métaux avec un travail de sortie inférieure à celle du CNT [71,72]. La qualité du contrôle entre le régime passant et bloqué est décrite par l'inverse de la pente sous seuil des caractéristiques $I_{DS}-V_{GS}$ du transistor FET. Plus cette valeur est faible, plus la courbe d' $I_{DS}-V_{GS}$ est abrupte, plus les niveaux ON/OFF du transistor sont bien définis et meilleure sont les performances du transistor. Le meilleur CNTFET de type P a été mesuré avec une valeur de l'inverse de la pente sous-seuil de 85 mV/décade [73]. Le temps de transition, ou la fréquence de transition du transistor se considère comme un autre avantage est. La publication d'un oscillateur en anneau avec une fréquence de résonance de 52 MHz était possible, avec un temps de transition de 1,9 ns par étage. Comme autre exemple, le CNTFET a atteint à une fréquence de coupure de 80 GHz avec un canal de réseau des SWNT non-alignés [74]. La **Figure I-30**

présente des implémentations de CNTFET, avec un seul CNT semi-conducteur. Actuellement, ce type de réalisation reste à titre de démonstration en laboratoire. Indépendamment du mode de fabrication des SWNT déposés sur un substrat par spin-coating ou par croissance localisée, aucune méthode n'a encore été développée pour fabriquer un grand nombre de transistors avec un seul nanotube en fonction de la forte densité d'intégration. La plupart du temps, le canal possède un réseau de CNT plus ou moins aligné. Cependant, ce composant a été largement étudié et de nombreux modèles compacts ont été développés pour répondre à la demande de réalisation de circuits intégrés [75–79]. De plus, des circuits simples ont été réalisés à l'aide de CNTFET conventionnel. Une porte logique, “inverseur” a été réalisée [68,69] (**Figure I-30 a**). Un oscillateur composé d'anneau à 5 étages a été développé basé sur des inverseurs en CNTFET (**Figure I-30b**).

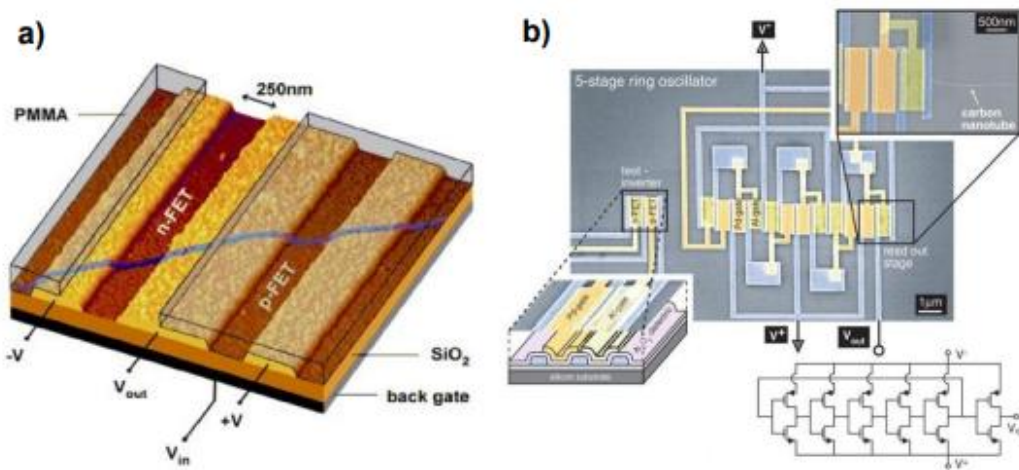


Figure I-30 : (a) illustration de l'inverseur avec les deux types de CNTFET : un p-CNTFET et un n-CNTFET. (b) image du circuit oscillateur composé d'anneau à 5 étages.

1.4.2.2. Différents types des CNTFETs

1.4.2.2.1. Transistor à effet de champ double grille (DG-CNTFET)

Les CNTFET double grille (DG-CNTFET conventionnellement Dual-Gate CNTFET ou Double-Gate CNTFET) sont particulièrement intéressants pour les inventeurs des architectures innovantes particulièrement de circuits numériques. Gogu et *al* expliquent en détail l'évolution de la quantité de charge dans le canal de CNT suivant la modulation des deux grilles [76,77]. Le fonctionnement du DG-CNTFET se base sur l'utilisation de la grille arrière (BG pour back gate ou la grande grille entre source et drain) comme polarisation du transistor (**Figure I-31**). Cette polarisation détermine le mode du transport par électrons, ou

par trous. Après, la grille avant permet de bloquer ou laisser passer les porteurs désignés. Avec ce degré de liberté supplémentaire, ce dispositif peut être utilisé dans une configuration de type N ou type P.

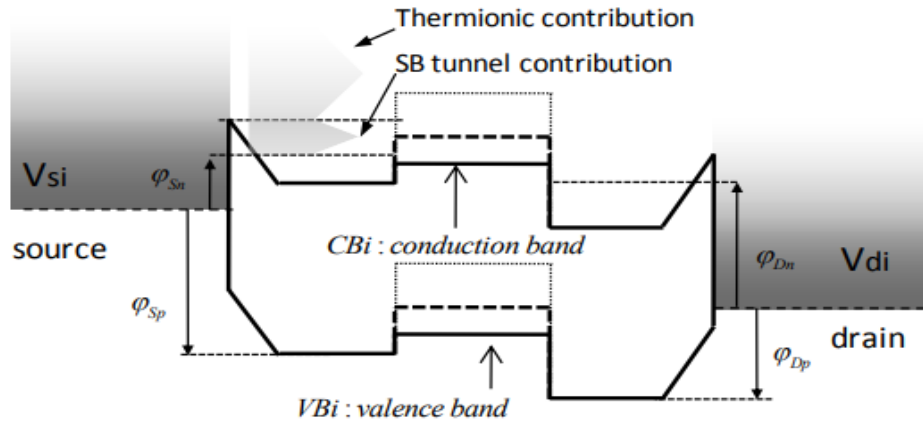


Figure I-31: Les bandes d'énergie d'un DG-CNTFET [78].

La conception du transistor à effet de champ à double grille est possible avec un canal à CNT, soit un canal en Si. Un aperçu de FET à double grille “gate all around” (ou GAA) est représenté en **Figure I-32** [80]. Néanmoins, et d'un point de vue technologique, il est difficile de concevoir des transistors en Si qui fonctionnent en régime balistique, en raison du libre parcours moyen qui est inférieur à 20 nm à température ambiante. Ici, le dépôt et la gravure la deuxième grille sont délimités par la lithographie. En revanche, le libre parcours moyen élevé du CNT rend possible de fabriquer des circuits logiques avec des CNTFET à double grille. Le développement d'un prototype ayant un canal de 100 nm et une grille avant de 40 nm a été mis en place [81]

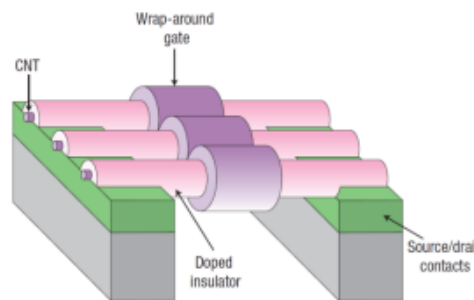


Figure I-32 : illustration d'un DG-CNTFET, avec un canal composé de trois CNT alignés [80].

4.2.2.2. Transistor à effet de champ à commande optique (OG-CNTFET)

Un transistor de CNT à commande optique OG-CNTFET (Optically-Gated CNTFET) se base sur un CNTFET conventionnel de type P, avec une grille arrière en oxyde de SiO_2 (**Figure I-33**). Une fine couche de polymère photosensible P3OT recouvre ce transistor [82]. Sous l'influence de la lumière, le polymère photosensible conduit à une modification de la conductance du canal composé d'un CNT (**Figure I-33**).

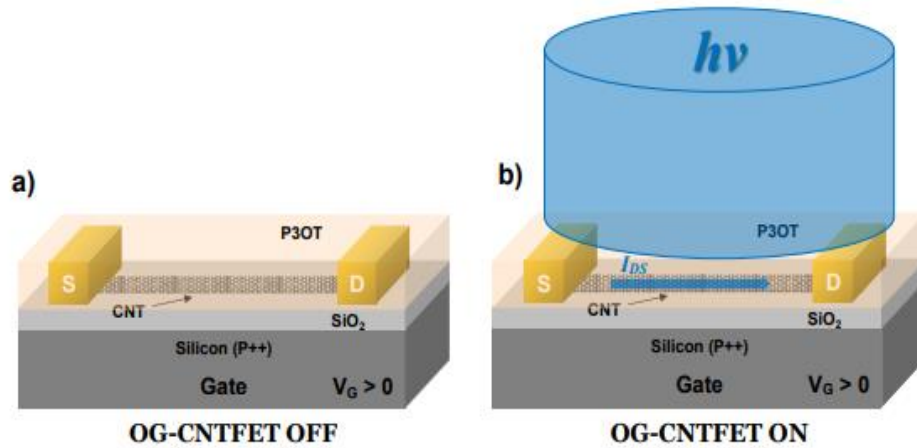


Figure I-33: schéma d'un OG-CNTFET avec une polarité de grille positive. (a) En obscurité, le transistor est en régime bloqué. (b) Sous illumination, le transistor devient passant.

1.4.2.2.3. CNTFET à barrière Schottky

En général, et à l'état "naturel", les CNTFET sont de type p: les porteurs de courant sont des trous et le dispositif est supposé commuter sur une tension de grille négative (par rapport à la tension de source). Dans le cas des CNTFET de type n, qu'on les obtient avec dopage direct du nanotube avec un élément électropositif, ou par recuit des CNTFET de type p. La **Figure I-34 a** illustre la structure de ces CNTFET. La conception de ce type de dispositif rencontre des contraintes dans leur fabrication, ce qui exige un positionnement précis du CNT et de l'électrode de la grille. Toujours dans le même type de CNTFET, la grille articule la transmission tunnel à travers la barrière Schottky entre la source (métallique) et le canal du nanotube.

Le SB-CNTFET (Schottky Barrier CNTFET) a des propriétés fortement ambipolaires. Ils sont de deux types ; n ou p en fonction de la tension de grille. Dans la mise en place des circuits logiques de type CMOS classiques, l'utilisation du SB-CNTFET est limitée à cause

de son ambipolarité [83]. En outre, le ratio I_{ON}/I_{OFF} est assez faible. Cependant, la construction de nouvelles architectures logiques peuvent être construites sur la base de ces propriétés ambipolaires.

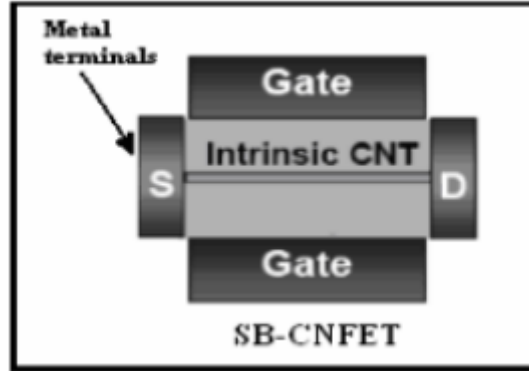


Figure I-34: CNTFET à barrière de Schottky (SB-CNTFET) [84].

I.4.2.3. Les caractéristiques spécifiques du CNTFET

Les CNTFET se définissent comme des dispositifs très prometteurs pour achever ou remplacer la technologie CMOS dans les circuits. Ensuite, on va présenter les spécificités du CNTFET.

I.4.2.3.1. Vecteur de chiralité

On a expliqué précédemment que le caractère semi-conducteur ou métallique du nanotube est se détermine essentiellement par l'orientation du réseau de type hexagonal par rapport à l'axe du nanotube. L'enroulement du feuillet de graphène se formule en utilisant le vecteur de chiralité $\vec{c}$ ayant pour fonction de relier deux sites cristallographiquement équivalents du feuillet de graphène 2D. Soit $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ les vecteurs unitaires du réseau hexagonal, alors l'expression du vecteur de chiralité est comme suivant:

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

Le vecteur de chiralité se définit généralement par le couple d'entiers n et m

I.4.2.3.2. Le Gap énergétique du CNTFET

La deuxième caractéristique des CNT est leur énergie de la bande interdite. L'espacement des CNTFET est contrôlé par le diamètre du transistor. Par exemple, en ce qui concerne les nanotubes de type semi-conducteurs, la variation du diamètre est inversement proportionnelle à la bande interdite et à la largeur du gap.

1.4.2.3.3. Mobilité

Parmi les caractéristiques clés des CNTFET, on a la mobilité. Le transport des porteurs dans les transistors CNTFET à long canal est effectué par diffusion. Par conséquent, la valeur mesurée de cette mobilité intrinsèque à une température de 300°k est de 79 000cm²/Vs. Ici, on voit clairement que cette mobilité présente une valeur plus élevée que celle des semi-conducteurs. De ce fait, il devient important d'utiliser ces nanotubes de carbone à haute mobilité pour la fabrication de transistors à haute fréquence.

1.4.2.4. Classification électrique des CNTFET

La classification des CNTFET se base sur l'effet tunnel, ou bien sur les phénomènes électrostatiques, dont le mouvement des électrons détermine leur fonctionnement.

1.4.2.4.1. Effet tunnel

Les CNTFET à effet tunnel se basent dans leur fonctionnement sur l'entrée d'électrons à travers une barrière. Aux bornes de ce dispositif, le nombre d'électrons est proportionnel à la tension de polarisation V. A savoir que plus la tension de polarisation V est élevée, plus le nombre d'électrons "n" est élevé. Donc, ceci va augmenter la probabilité du passage du tunnel à travers la barrière tout en permettant la circulation d'un courant plus élevé.

1.4.2.4.2. Phénomènes électrostatiques

Les nano dispositifs électrostatiques fonctionnent en imposant une force sur les électrons à interagir les uns avec les autres en présence d'un champ électrique. Ces forces sont décrites dans la loi de Coulomb. Principalement, lorsque les particules (à la fois les électrons et les protons) sont en proximité, elles tendent à se repousser. De l'autre côté, les particules opposées s'attirent.

1.4.2.4.3. Ambipolarité

Les SB-CNTFET et les DG-CNTFET se caractérisent par une propriété très particulière qui s'appelle l'ambipolarité. Ils sont ainsi capables de changer d'état. Cette propriété rend leur exploitation très compliquée. Pour expliquer l'ambipolarité, dans le cas d'un DG-CNTFET, une électrode supplémentaire en aluminium est placée sous le nanotube entre les contacts du drain et de la source par rapport au CNTFET à barrière Schottky. Le substrat de silicium dans ce dispositif CNTFET à double grille joue le rôle de la grille arrière pour déterminer le type de porteur majoritaire et donc, le courant ionique du CNTFET:

- Lorsque le $V_{GS} \ll 0$, le dispositif travaille comme un P-FET enrichi avec une tension de seuil négative.
- Lorsque le $V_{GS} \gg 0$, le dispositif travaille comme un N-FET avec une tension de seuil positive.

Dans le cas du SB-CNTFET, ce dispositif change son état qui se détermine par l'évolution de la barrière de Schottky formée à l'interface du CNT et du contact métallique.

Ce comportement ambivalent du SB-CNTFET s'explique par ce schéma de la **Figure I-35** ci-dessous.

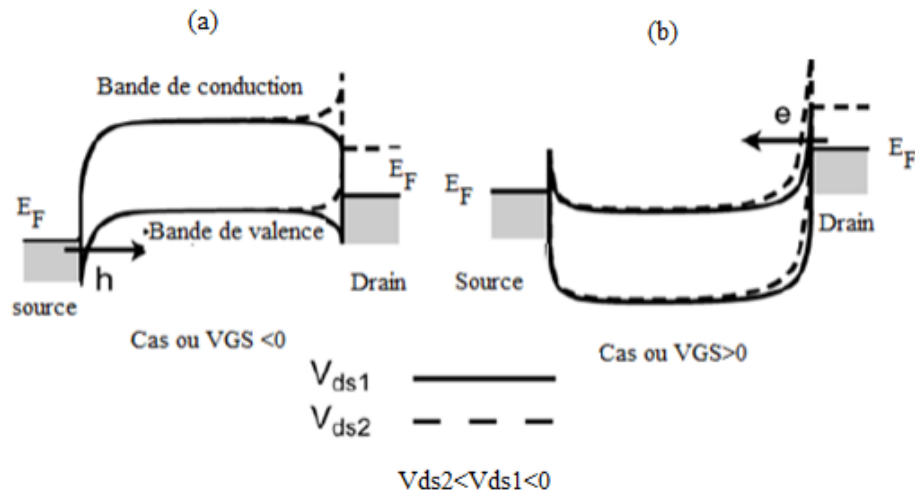


Figure I-35: Diagramme des bandes d'énergie à une tension (a) $V_{GS} < 0$ et (b) $V_{GS} > 0$.

La barrière Schottky est assez étroite à une tension V_{GS} négative, comme le montre la **figure 1-35 (a)** ce qui permet le passage des trous de la source dans le nanotube.

De même, dans le cas d'une tension V_{GS} positive, comme le montre la **figure 1-35(b)**, la barrière Schottky va être logiquement étroite, permettant aux électrons de passer du drain dans le nanotube.

I.4.2.5. Fabrication de CNTFET (exploration expérimentale)

Les CNTFET peuvent être conçus avec des dimensions de l'ordre de la longueur d'onde quantique des électrons.

Par conséquent, des considérations quantiques et le transport balistique ont une influence sur les propriétés de transport. Étant donné que les CNT peuvent être dopés avec des impuretés de type n ou p. Les CNTFET et les MOSFET ont une structure similaire en ce qui concerne le SWNT, qui est responsable de la formation d'un canal entre deux électrodes. Ces dernières jouent le rôle de source et de drain du transistor. Ainsi, la construction de la

structure est faite sur une couche isolante, plus d'un substrat de Silicium comme étant une grille arrière. Des études d'une grande importance sur les CNTFET de type n et de type p ont indiqué que leur conception a été réalisé avec succès. Les caractéristiques I-V des premiers CNTFET construits ont mis en place un comportement de type p, qui indique un CNT dopé de type P.

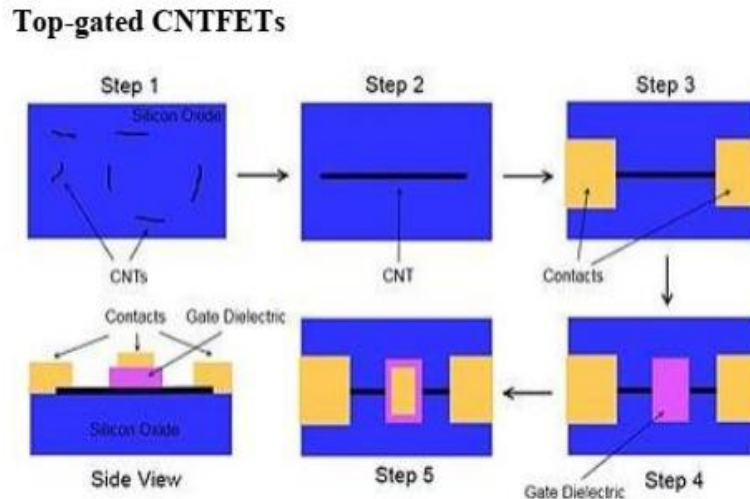


Figure I-36: : les différentes étapes de conception d'un CNTFET à grille supérieure [85].

La définition et la modélisation des contacts de source et de drain des CNTFET sont réalisées par la technique de la lithographie par faisceau d'électrons à haute résolution. Ensuite, la réduction de la résistance de contact et l'amélioration de l'adhérence entre les contacts et le nanotube de carbone nécessite une étape de recuit à haute température. Par la suite, les méthodes d'évaporation et le dépôt de couche atomique ont été utilisées pour déposer un mince diélectrique de grille supérieure sur le CNT. A la fin, c'est l'étape de la déposition du contact de grille supérieur sur le diélectrique de grille.

1.4.2.6. Paramètres physiques du CNTFET

Le transistor à base de CNT possède des paramètres physiques et qui sont répertoriés comme suit:

- Le diamètre et la longueur du nanotube représentent les dimensions du canal du transistor.
- La grille a une capacité C_{GS} , et qui est exprimée en fonction de la variation selon laquelle la grille soit planaire ou coaxiale.

I.4.2.6.1. Tension de seuil (V_{th}) du CNFET

Il est très important de concevoir un circuit avec les meilleures performances selon la vitesse, et la puissance moyenne, pour la détermination de la tension de seuil qui a un effet sur la vitesse de commutation, et le courant de fuite. La tension de seuil active électrostatiquement le dispositif à travers la grille. La possibilité d'ajuster la tension de seuil du CNFET en modifiant son diamètre se considère comme l'un de des avantages de ce dispositif. Cette fonctionnalité pratique donne au CNFET plus de flexibilité que le MOSFET pour la conception de circuits numériques et de l'adaptation à la fabrication de circuits à plusieurs seuils. La tension de seuil d'un CNTFET est quasiment la moitié de la bande interdite, et peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$V_{th} = \frac{E_g}{2 \cdot e} = \frac{\sqrt{3}a \cdot V_{\pi}}{3e \cdot D_{CNT}} = \frac{0.43}{D_{CNT}(nm)} \quad (I.8)$$

La tension de seuil des CNTFET dont les CNT du canal semi-conducteur sont proportionnelles au diamètre et qui peut être approchée au premier ordre dans la demi-bande interdite (inversement proportionnelle au diamètre).

I.4.2.6.2. Pente sous le seuil (SS)

La pente du sous-seuil (SS) est un paramètre crucial du CNTFET, où elle est impliquée dans la détermination de la relation entre le courant de fuite sous-seuil et la tension de grille. Elle se définit par la quantité de V_{GS} nécessaire pour modifier le courant du sous-seuil d'un ordre de grandeur.

La valeur de la pente du sous-seuil devrait être aussi petite que possible. Le meilleur P-CNTFET a montré un inverse de la pente sous le seuil de 85 mV/décade. L'inverse de la pente enregistrée pour un n-CNTFET était de 100 mV/décade sans dopage, et avec des contacts Sc [86].

I.4.2.6.3. Rapport du courant I_{ON} / I_{OFF}

Le rapport de courant ON-OFF (I_{ON}/I_{OFF}) est un paramètre important. Il permet essentiellement la détermination de la perte de puissance du dispositif. I_{OFF} est le courant de fuite sous $V_{GS} = 0V$ et $V_{DS} = V_{DD}$. Un rapport I_{ON}/I_{OFF} approprié est requis afin d'avoir de meilleures performances.

I.4.2.7. Comparaison entre le CNTFET et le MOSFET

Dans cette section, on propose comparaison très brève entre les performances des CNTFET et des MOSFET [87,88].

En cas de Si-MOSFET, la commutation est produite par modification de la résistivité de canal, tandis que les CNTFET commutent en modulant la résistance de contact.

- Le CNTFET peut fournir des courants d'entraînement trois à quatre fois supérieure à celle du Si-MOSFET à une surmultiplication de 1V.
- CNTFET possède une transconductance environ quatre fois supérieure à celle MOSFET.
- La vitesse moyenne du porteur dans le CNFET est presque deux fois plus élevée.

Les performances courant I_{ON} du CNTFET présentent un avantage qui peut être expliqué par la capacité élevée de la grille, ou à l'amélioration du transport dans le canal. Cette dernière au niveau du canal de CNTFET est liée à l'augmentation de la mobilité et de la structure de bande de ce dispositif [87,89]. Certaines caractéristiques des transistors CNTFET et des MOSFET sont présentés dans le **tableau I-2** ci-dessous :

	CNTFET 1 μ m	CNTFET 1.4 μ m	CNTFET 3 μ m	MOSFET 100nm	MOSFET 1.4nm
Longueur de grille (nm)	1030	1400	2000	130	14
Courant I_{ON} (mA/ μ m)	7	3	3.5	1.4	0.4
Courant I_{OFF} (mA/ μ m)	7	7	1	3	100
Transconductance (μ S/ μ m)	200	6700	6000	1000	360
Pente sous le seuil (mV/decade)		80	70	90	70
Résistance (Ω / μ m)	1400	360	340	2600	4200

Tableau I-2 : comparaison entre les CNTFET et MOSFET pour de nombreuses longueurs des nanotubes[3,89].

I.5. Conclusion

L'une des nanostructures les plus connues est sans aucun doute les CNT. Les CNT ont été découverts en 1991, et depuis, ils sont devenus des éléments incontournables ces dernières années. Ses propriétés physiques en font l'un des matériaux les plus polyvalents au monde, en partie grâce à sa haute résistivité et son excellente conductivité électrique ; et avec un énorme potentiel pour les années à venir.

En première partie de ce chapitre, on a pu voir que les SWCNT ou MWCNT suscitent un grand intérêt au sein de la communauté scientifique internationale depuis leur découverte, où l'objectif est de mettre en place les propriétés spécifiques de ce matériau et les applications possibles dans lesquelles ils pourraient être utilisés.

Ainsi, nous avons vu que les techniques de synthèse de CNT par CVD sont plus prometteuses que les techniques de synthèse à l'arc électrique, ou par ablation laser pour la production industrielle de CNT. En effet, nous avons présenté des propriétés mécaniques, électroniques, optiques et thermiques qui surpassent les matériaux existants et peuvent ainsi les bouleverser grâce à leurs applications dans de plusieurs domaines existants.

Dans la seconde partie, nous introduisons et décrivons brièvement les CNTFET avec les différentes polarisations. Puis, nous mentionnons des exemples des différents types de transistors CNTFET, à titre exemple le SB-CNTFET et le C-CNTFET, tout en résumant le principe de fonctionnement de chaque composant.

Plus particulièrement, on a exposé à travers ce chapitre des propriétés et des caractéristiques physiques spécifiques de CNTFET, et leurs potentielles applications prometteuses par rapport à d'autres composants les plus couramment connus.

Références bibliographiques

- [1] H. Fanet, Micro et nanoélectronique : Bases • Composants • Circuits, Dunod, Paris, France, 2006.
- [2] G. Wilde, “Nano-structured Materials”, frontiers of nanoscience Series, The University of Birmingham, UK, 2009.
- [3] R. Thibault, “Etude de nano- systèmes électro-mécaniques (NEMS) à base de nanotubes de carbone pour applications hyperfréquences”, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2008.
- [4] J. Buchoux, Nanotubes de carbone comme sondes en microscopie à force atomique, thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2011.
- [5] N. Izard, Nanotubes de carbone : Systèmes pour la limitation optique, thèse de doctorat, Université de MontpellierII, 2004.
- [6] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature. 354 (1991) 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [7] I.V.G. and A.A.F. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science. 306 (2004) 666–669.
- [8] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics, Physical Chemistry B. 108 (2004) 19912–19916.
- [9] P.K. Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene, Nature. 438 (2005) 201–204.
- [10] E.R. T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, Controlling the electronic structure of bilayer graphene, Science. 313 (2006) 951–954.
- [11] B. Lassagne, Transport électronique dans les nanotubes de carbone: étude sous champs magnétique, thèse de doctorat, l’Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.
- [12] P. Marcoux, Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en oeuvre comme agent structurant, thèse de doctorat, Université d’Angers, 2002.
- [13] C. Bernard, Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2007.
- [14] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, Nature. 318 (1985) 162–163.
- [15] S. Enouz, étude de nanotubes de carbone dopés à l’azote par Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution et Spectroscopie de Pertes d’Energie, Stage de DEA Matière et Rayonnement, Université de Rennes1, 2003.

- [16] Geim, A. K.; Novoselov, K. S.; *Nature Materials* 2007, 6, 183–191.
- [17] M. Reibold, P. Pauer, A.A. Levin, W. Kochmann, N. Patzke and D.C. Meyer, *Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre*, *Nature*. 444 (2006) 286.
- [18] S. Iijima and T. Ishibashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, *Nature*. 363 (1993) 603–605.
- [19] R.E. Franklin, *The structure of graphitic carbons*, *Acta Crystallographica*. 4 (1951) 253–261.
- [20] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer wall*, *Nature*. 363 (1993) 605–607.
- [21] K. Saint-aubin, *Etude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymères pour l'élaboration de composites conducteurs et structurés*, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2010.
- [22] C.K.P. S.H. Jung, M.R. Kim, S.H. Jeong, S.U. Kim, O.J. Lee, K.H. Lee, J.H. Suh, *Highyield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen*, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 76 (2003) 285–286.
- [23] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*, *Nature*. 358 (1992) 220–222.
- [24] P. Sébastien, *étude de potentialité des Nanotubes de Carbone dans le domaine hyper-fréquence: application à l'élaboration de matériaux nano-composites et contribution à la miniaturisation de composants électromécaniques (NEMS)*, thèse de doctorat, Université toulouse III, 2008.
- [25] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique*, *Nature*. 388 (1997) 756–758.
- [26] S. Haufler, R.E.; Chai, Y; Chibante, L.P.F; Conceicao, J; Jin, C; Wang, L. S; Maruyama, *Special Session on Buckminster fullerene*, in: *Symposium on Clusters and Cluster Assembled Materials*, 1990: pp. 627–637.
- [27] T. Guo, P. Nicolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Catalytic growth of single walled nanotubes by laser vaporization*, *Chemical Physics Letters*. 243 (1995) 49–54.
- [28] R.E. Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*, *Science*. 273 (1996) 483–487.
- [29] N. Inami, M. Ambri Mohamed, E. Shikoh, A. Fujwara, *Synthesis-condition dependence of carbon nanotube growth by alcohol catalytic chemical vapor deposition method*, *Science and Technology of Advanced Materials*. 8 (2007) 292–295.
- [30] N.M. Ishigami, H. Ago, K. Imamoto, M. Tsuji, K. Iakoubovskii, N. Minami, *Crystal Plane Dependent Growth of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes on Sapphire*,

- Journal of American Chemical Society. 130 (2008) 9918–9924.
- [31] W. Song, C. Jeon, Y.S. Kim, Y.T. Kwon, D.S. Jung, S.W. Jang, W.C. Choi, J.S. Park, R. Saito, C.Y. Park, Synthesis of Bandgap-Controlled Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Nano*. 4 (2010) 1012–1018.
- [32] R.E. Smalley, L. Yubao, V.C. Moore, B. Katherine Price, R. Colorado, H.K. Schmidt, R.H. Hauge, A.R. Barron, J. M. Tour, Single Wall Carbon Nanotube Amplification: En Route to a Type-Specific Growth Mechanism, *Journal of American Chemical Society*. 128 (2006) 15824–15829.
- [33] D. Ogrin, R.E. Anderson, R. Colorado, B. Maruyama, M. J. Pender, V.C. Moore, S.T. Pheasant, L. McJilton, H. K. Schmidt, R. H. Hauge, W. E. Billups, J.M. Tour, R. E. Smalley, A. R. Barron, Amplification of Single-Walled Carbon Nanotubes from Designed Seeds: Separation of Nucleation and Growth, 111 (2007) 17804–17806.
- [34] A. Gohier, Cinétique de Croissance de Nanotubes de Carbone Mono-Parois et Multi-Parois Orientés par Procédé Plasma, thèse de doctorat, Université de Nantes (Sciences des Matériaux), 2007.
- [35] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R. E. Smalley, Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide, *Chemical Physics Letters*. 313 (1999) 91–97.
- [36] www.cnanotech.com, (n.d.). www.cnanotech.com.
- [37] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J. M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*. 381 (1996) 678–680.
- [38] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, Structural flexibility of carbon nanotubes, *Nature*. 104 (1996) 2089–2092.
- [39] K.H. L. Forro, J.P. Salvetat, J.M. Bonard, R. Bacsá, N.H. Thomson, S. Garaj, L. Thien-Nga, R. Gaál, A. Kulik, B. Ruzicka, L. Degiorgi, A. Bachtold, C. Schönenberger, S. Pekker, K. Hernadi, Electronic and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes, *Science and Application of Nanotubes*. (2002) 297–320.
- [40] T. Yu, Y. Gong, T. Lu, L. Wei, Y. Li, Y. Mu, Y. Chen, K. Liao, Recognition of carbon nanotube chirality by phage display, *RSC Advances*. 2 (2012) 1466–1476.
- [41] R. S. Ruoff, D. C. Lorents, Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes, *Carbon*. 33 (1995) 925–930.
- [42] J. Hone, M. Whitney, A. Zettl, Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes, *Synthetic Metals*. 103 (1999) 2498–2499.
- [43] S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tomanek, Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, *Physical Review Letters*. 84 (2000) 4613–4616.
- [44] R.B. Weisman, Optical spectroscopy of single-walled carbon nanotubes, in: *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, S. Saito, 2008: pp. 109–133.
- [45] S.G.L. C.D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L.X. Benedict, Excitonic Effects and Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*. 92 (2004).

- [46] R. V. Seidel, A. P. Graham, G. S. Duesberg, M. Liebau, E. Unger, F. Kreupl, W. Hoenlein, Faster and smaller with carbon nanotubes? in Conference proceedings of GAAS, Amsterdam, Pays-Bas, 2004: pp. 5–8.
 - [47] S. Y. Liao, Caractérisation électrique et électro-optique de transistor à base de nanotube de carbone en vue de leur modélisation compacte, thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011.
 - [48] <http://mailhost.ccs.uky.edu/~ernst/carbontubes/tubes/structure.html>, Arm-chair type nanotube, (n.d.). <http://mailhost.ccs.uky.edu/~ernst/carbontubes/tubes/structure.html>.
 - [49] Les Nanotubes de Carbone, n.d. https://iramis.cea.fr/spcsi/cbarreteau/physique_du_solide/exposes/nanotubes.pdf.
 - [50] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Electronic structure of chiral graphene tubules, *Applied Physics Letters*. 60 (1992) 2204–2206.
 - [51] S. Louie, Carbon Nanotubes, in: P. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris (Ed.), Berlin, 2001.
 - [52] D.A. Tomalia, In quest of a systematic framework for unifying and defining
 - [53] S. Iijima P. M. Ajayan, Capillarity-induced filling of carbon nanotubes, *Nature*. (1993) 333–361.
 - [54] N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, M. Terrones, H. Terrones, Ph. Redlich, M. Rühle, R. Escudero, F. Morales, Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires, *Applied Physics Letters*. 75 (1999) 3363–3365.
 - [55] K. Suenaga, M. Tencé, C. Mory, C. Colliex, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, Element-Selective Single Atom Imaging, *Science*. 290 (2000) 2280–2282.
 - [56] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, Encapsulated C60 in carbon nanotubes, *Nature*. 396 (1998) 323–324.
 - [57] K. Suenaga, E. Sandré, C. Colliex, C. J. Pickard, H. Kataura, S. Iijima, Electron energy-loss spectroscopy of electron states in isolated carbon nanostructures, *Physical Review B*. 63 (2001).
- nanoscience, *Journal of Nanoparticle Research*. 11 (2009) 1251–1310.
- [58] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy, *Nature*. 384 (1996) 147–150.
 - [59] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, C. Dekker, Carbon nanotube intramolecular junctions, *Nature*. 402 (1999) 273–276.
 - [60] J.-M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli, L.-O. Nilsson, Field emission from carbon nanotubes: the first five years, *Solid-State Electronics*. 45 (2001) 893.
 - [61] J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, Field emission from carbon nanotubes for displays, *Diamond and Related Materials*. 9 (2009) 1184–1189.
 - [62] J.M. Xu, Highly ordered carbon nanotubes arrays and IR detection, *Infrared Physics &*

- Technology. 42 (2001) 485–491.
- [63] 2009 International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), (n.d.). <https://www.semiconductors.org/resources/2009-international-technology-roadmap-for-semiconductors-itsr/>.
- [64] R.Martel, T.Schimdt, H.R.Shea, T.Hertel, and Ph. Avouris, Single and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors, *Applied Physics Letters*. 73 (1998) 2447.
- [65] S.J.Tans, A.R.M.Verschueren, C. Dekker, Room temperature transistor based on single carbon nanotube, *Nature*. 393 (1998).
- [66] P. Avouris, J. Appenzeller, R. Martel, and S. Wind, “Carbon nanotube electronics”, *Proceedings of the IEEE*, vol. 9, no. 11, in: 2003: pp. 1772–1784.
- [67] B.H. Chen, J.H. Wei, P.Y.Lo, H.H. Wang, M.J. Lai, M.J. Tsai, T.S. Chao, H.C. Lin, and T. Y. Huang, “A carbon nanotube field effect transistor with tunable conduction-type by electrostatic effects,” *Solid-State Electronics*. 50 (2006) 1341–1348.
- [68] J. Chen, C. Klinke, A. Afzali, and P. Avouris, “Self-aligned carbon nanotube transistors with charge transfer doping,” *Applied Physics Letters*. 86 (2005) 123108.
- [69] Z. Chen, J. Appenzeller, Y.M. Lin, J.S. Oakley, A.G. Rinzler, J. Tang, S. J. Wind, P. Avouris, An Integrated Logic Circuit Assembled on a Single Carbon Nanotube, *Science*. 311 (2006) 1735.
- [70] L. Nougaret, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, J. -P. Bourgoin, A.A. Green, and M. C. Hersam, 80 GHz field-effect transistors produced using high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*. 94 (2009) 243505.
- [71] H.Wong, and J. Deng, A Compact SPICE Model for Carbon-Nanotube Field-Effect Transistors Including Nonidealities and Its Application—Part II: Full Device Model and Circuit Performance Benchmarking, *IEEE Transactions on Electron Devices*. 54 (2007) *IEEE Transactions on Electron Devices*.
- [72] S. Fregonese, H. Cazin d’Honincthun, J. Goguet, C. Maneux, T. Zimmer, J.-P. Bourgoin, P. Dollfus, S. Galdin-Retailleau, Computationally Efficient Physics-Based Compact CNTFET Model for Circuit Design, *IEEE Transactions on Electron Devices*. 55 (2008) 1317–1327.
- [73] S. Fregonese, J. Goguet, C. Maneux, and T. Zimmer, Implementation of Electron-Phonon Scattering in a CNTFET Compact Model, *IEEE Transactions on Electron Devices*. 56 (2009) 1184–1190.
- [74] S. Sinha, A. Balijepalli, and Y. Cao, Compact Model of Carbon Nanotube Transistor and Interconnect, *IEEE Transactions on Electron Devices*. 56 (2009) 2232–2242.
- [75] T. J. Kazmierski, D. Zhou, B. M. Al-Hashimi, and P; Ashburn, Numerically Efficient Modeling of CNT Transistors With Ballistic and Nonballistic Effects for Circuit

- Simulation, IEEE Transactions on Nanotechnology. 9 (2010) 99–107.
- [76] J. Goguet, S. Fregonese, C. Maneux, and T. Zimmer, “A charge approach for a compact model of Dual Gate CNTFET”, in 2008 3rd International Conference on Design and Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era, in: 2008: pp. 1–5.
- [77] J. Goguet, S. Fregonese, C. Maneux, and T. Zimmer, “A Compact Model of a Dual Gate CNTFET: Description and Circuit Application”, in 2008 8th IEEE Conference on Nanotechnology, in: 2008: pp. 388–389.
- [78] S. Fregonese, C. Maneux, and T. Zimmer, A Compact Model for Dual-Gate One Dimensional FET: Application to Carbon-Nanotube FETs, IEEE Transactions on Electron Devices. 58 (2011) 206–215.
- [79] J. Liu, I. O'Connor, D. Navarro, and F. Gaffiot, “Design of a Novel CNTFET-based Reconfigurable Logic Gate”, in VLSI, IEEE Computer Society Annual Symposium, in: 2007: pp. 285–290.
- [80] P. Avouris, Z. Chen, and V. Perebeinos, “Carbon-based electronics,” Nature Nanotechnology. 2 (2007) 605–615.
- [81] Y. Lin, J. Appenzeller, J. Knoch, and P. Avouris, High-Performance Carbon Nanotube Field-Effect Transistor With Tunable Polarities, IEEE Transactions On Nanotechnology. 4 (2005) 481–489.
- [82] J. Borghetti, V. Derycke, S. Lenfant, P. Chenevier, A. Filoramo, M. Goffman, D. Vuillaume, and J.-P. Bourgoin, Optoelectronic Switch and Memory Devices Based on Polymer Functionalized Carbon Nanotube Transistors, Advanced Materials. 18 (2006).
- [83] R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, S. Wind, and P. Avouris, “Carbon Nanotube Field Effect Transistors and Logic Circuits”, in Proc. DAC 2002, in: 2002: pp. 94–98.
- [84] T. Dang T, L. Anghel, and R. Laveugle, "CNTFET Basics and Simulation", International Conference on Design and Test of Integrated Systems in Nanoscale Technology, IEEE, in: 2006.
- [85] Z. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, and A. P. A. Yu-Ming Lin The Role of Metal Nanotube Contact in the Performance of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors, Nano Letters. 5 (2005) 1497–1502.
- [86] Z. Zhang, S. Wang, L. Ding, X. Liang, T. Pei, J. Shen, H. Xu, Q. Chen, R. Cui, Y. Li, and Li.-M. Peng, Self-Aligned Ballistic n-Type Single-Walled Carbon Nanotube Field Effect Transistors with Adjustable Threshold Voltage, Nano Letters. 8 (2008) 3696–3701.
- [87] R. Sahoo, R.R. Mishra, Simulations of Carbon Nanotube Field Effect Transistors,

International Journal of Electronic Engineering Research ISSN. (2009).

- [88] J.S. and M.T. K. Niranjana, S. Srivastava, Comparative Study :MOSFET and CNTFET and the Effect of Length Modulation, International Journal of Recent Technology and Engineering (IJRTE). 1 (2012) 74–78.
- [89] H.-S.Philip Wong and D.Akinwande, Carbon Nanotube and Graphene Device Physics, Cambridge University Press, 2011.

II.1. Introduction

L'étude du transport électronique dans les matériaux solides est un sujet complexe car il consiste à décrire la réaction du gaz d'électrons qui interagit à la fois avec les atomes du réseau cristallin et entre eux. C'est un problème hors équilibre impliquant N particules chargées et mobiles.

L'étude des caractéristiques intrinsèques du transport électronique dans les nanotubes de carbone est l'objectif de ce deuxième chapitre. Les longueurs caractéristiques de transport électronique sont discutées, elles permettent de définir les différents modes de transport et les limites de validité de chaque approche théorique. Pour le transport balistique dans les systèmes mésoscopiques, le modèle de Landauer/Büttiker est généralement prendre en considération [1]. Une brève description du courant dans le cas du régime balistique est présenté au cours ce chapitre, ainsi qu'un modèle mathématique de l'expression de la résistance électrique en fonction des paramètres géométriques et technologiques des nanotubes de carbone. Enfin, un calcul basé sur le modèle de liaisons fortes de la densité d'états, de la conductivité électrique et de la résistivité des électrons dans les nanotubes de carbone est élaboré et présenté à la fin du chapitre.

II.2. Propriétés de transport intrinsèques

II.2.1. Longueurs caractéristiques

La description des régimes de transport électronique est basée sur certaines longueurs caractéristiques, ce qui permet de définir l'allure des différents régimes de conduction et les limites de validité des différentes approches théoriques.

II.2.1.1. Longueur d'onde électronique

Les électrons de conduction sont décrits par la théorie de la bande d'un électron dans lequel les interactions électron-électron (corrélations) sont simplement négligées au début. La fonction d'onde de Schrödinger est résolue pour un électron se déplaçant dans un potentiel qui varie périodiquement avec la distance. L'état de Bloch avec une largeur de bande de quelques électronvolts se propage à travers tout le cristal. Les électrons de conduction sont ainsi bien décrits dans l'espace caractérisé par le vecteur d'onde (k). Les électrons de conduction avoir des énergies jusqu'à une énergie de Fermi $E(k)$ qui s'exprime simplement par : [46].

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \Rightarrow E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m^*} \Rightarrow v_f = \frac{\hbar k_f}{m^*} \quad (\text{II.1})$$

Avec : $m^* = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ et $k_f = \frac{2\pi}{\lambda_f}$

II.2.1.2. Libre parcours moyen

Lorsque les particules traversent un matériau, elles subissent des collisions qui peuvent changer leur direction de mouvement. La distance moyenne entre ces collisions est donc une mesure de la probabilité d'une interaction particulière. La distance moyenne parcourue par une particule entre les collisions est appelée le libre parcours moyen

Pour ces différents types de collisions on définit deux temps caractéristiques τ_e et τ_i ainsi que les probabilités de collision associées par unité de temps, P_{col-el} et P_{col-in} . On appelle τ_e : temps de collision élastique, et τ_i : temps de collision inélastique

En définissant les deux longueurs de transport caractéristiques, le libre parcours moyen élastique, $L_m = \tau_e v_f$ et le libre parcours moyen inélastique, $L_i = \tau_i v_f$ représentent la distance (parcourt balistiquement) qui fait par un électron avant de faire une collision élastique ou inélastique [2].

II.3. Transport balistique

Un système est qualifié de balistique si ses électrons ne subissent aucune collision. Ils traversent le conducteur sans dissiper d'énergie. La condition pour observer ce régime est la suivante :

Considérons un canal qui relierait deux réservoirs thermodynamiques à une différence constante de potentiel (pas d'énergie potentielle) V , comme indiqué dans (**Figure II-1**). Nous considérons également que le système est à température nulle. Outre la probabilité de transmission est nulle [3]. Les électrons ne sont pas réfléchis dans la direction du conducteur/réservoir. Les électrons se propageant de μ_1 vers μ_2 rentrent dans le système avec le potentiel μ_1 sans subir de collisions, ils traversent le système sans dissipation d'énergie et gardent le potentiel μ_1 . On peut identifier les électrons se propageant de 1 à 2 caractérisés par le potentiel μ_1 sans réfléchir à l'interface conducteur contact. Cela s'applique également aux électrons qui se propagent de 2 vers 1, caractérisés par le potentiel μ_2 . Comme le transport classique l'explique, une dissymétrie dans la distribution d'énergie est observée.

Lorsque les électrons se déplacent dans une direction, un courant électrique est généré, ce qui peut être écrit comme [4]:

$$I = \int_{\mu_2}^{\mu_1} v(E) D(E) dE \quad (\text{II.2})$$

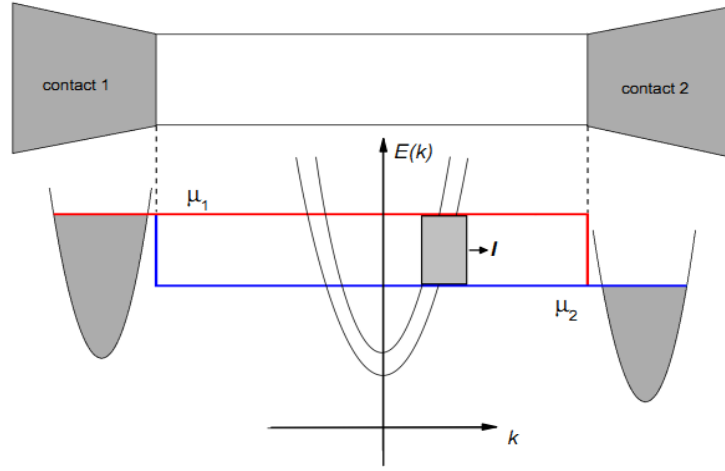


Figure II-1: Schéma fonctionnel d'un système balistique à deux bandes de conduction [2].

Avec $D(E)$: la densité d'état en énergie à une dimension, les expressions $D(E)$ et $v(E)$ sont données comme suit :

$$D(E) = \frac{N}{\pi} \frac{\partial k}{\partial E}, v(E) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (\text{II.3})$$

Après une simple intégration, l'expression du courant est la suivante :

$$I = \frac{2eN}{h} (\mu_1 - \mu_2) = \frac{2e^2 N}{h} V \quad (\text{II.4})$$

II.3.1. Calcul de la résistance du nanotube

L'expression de la résistance d'un nanotube de carbone est donnée par C. Caillier [5] comme suit :

$$R = R_Q + R_{nc} + R_{int} \quad (\text{II.5})$$

Le premier terme représente R_Q est la résistance quantique de contact qui est constante et donnée comme suite :

$$R_Q = \frac{1}{NG_0} \quad (\text{II.6})$$

Avec $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ est le quantum de conductance, et N est le nombre d'états électroniques au niveau de Fermi.

Considérant un nanotube de carbone correspond deux sous bandes dégénérées, cette considération implique qu'une résistance quantique minimale de $\frac{h}{4e^2}$ ($= 6,5 \text{ K}\Omega$).

La résistance de contact non quantique R_{nc} est liée à la qualité des contacts qui varie en fonction de la structure du nanotube/métal du contact. Elle est peut être négligeable devant R_Q lors l'utilisation des contacts en palladium [6] ou en titane [7].

Tandis que le deuxième terme indique la résistance intrinsèque R_i qui s'écrit :

$$R_{int} = R_Q \frac{L}{L_m} \quad (\text{II.7})$$

Lorsque la longueur de canal est suffisamment faible, les électrons ne subissent plus de diffusion et $R_{int} = 0$. Le mode de conduction est alors dit balistique, puisque les électrons traversent le matériau sans aucune interaction.

$$R = R_Q \left(\frac{L}{L_m} + 1 \right) = \frac{h}{2e^2 N} (L/L_m + 1) \quad (\text{II.8})$$

Avec : $L_m = \tau_e v_f$ et $\tau_e = \frac{d}{\alpha T}$

À partir de l'équation (II.7), on constate que la valeur de longueur de parcours moyen (MFP) est importante pour la détermination de la résistance des nanotubes de carbone. Il est clair que le MFP des nanotubes est proportionnel au diamètre pour les nanotubes métalliques et semi-conducteurs.

Pour les nanotubes métalliques, L_m est donné par [8] :

$$L_m = d \cdot \sqrt{3} \pi \psi^2 / (2\sigma_\varepsilon^2 + 9\sigma_\psi^2) \quad (\text{II.9})$$

Où ψ est le plus proche voisin serrés-paramètre

ε est la sur-site, énergies et σ_ψ sont les variances de ε et ψ , respectivement.

$\sigma_\psi, \sigma_\varepsilon$ et ψ sont des constantes.

Pour les nanotubes semi-conducteurs, L_m est donné par [9]:

$$L_m = v_f \cdot d / (\alpha \cdot T) \quad (\text{II.10})$$

II.3.2. Calcul de la densité d'état électronique

La densité d'état électronique est un facteur très important pour l'étude des propriétés électroniques. Elle indique le nombre d'électrons d'un matériau pour un intervalle d'énergie spécifique.

La méthode la plus simple pour déterminer la structure des bandes d'un nanotube est de calculer d'abord la structure des bandes d'un plan infini de graphène, qui est en deux dimensions [10]. La condition périodique appropriée est utilisée pour dériver le nanotube. En utilisant la méthode des liaisons fortes pour calculer la structure des bandes de graphène.

La méthode des liaisons fortes (*Tight-Binding Methode*), connue sous le nom de combinaison linéaire d'orbitales atomiques LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbital*) considère les atomes dans leur ensemble et différentes orbitales atomiques interagissent les unes avec les autres. Par conséquent, nous considérons les électrons situés dans les orbitales atomiques des atomes du réseau et leur délocalisation liée aux atomes voisins les plus proches. Cette approche permet de traiter les cas où la superposition des fonctions d'onde atomiques est suffisante pour nécessiter une correction dans la représentation des atomes isolés, mais insuffisante pour rendre la description atomique totalement inappropriée. Cela est fréquemment utilisé. Pour des couches partiellement remplies de métaux de transition ou pour la construction électronique d'isolants, par exemple.

Cette méthode utilise des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques pour créer les fonctions d'onde du cristal, Conformément au théorème de Bloch, les fonctions d'onde du cristal doivent obéir. Cela fonctionne très bien pour les électrons de conduction lorsque les orbitales atomiques sont très localisées autour des noyaux.

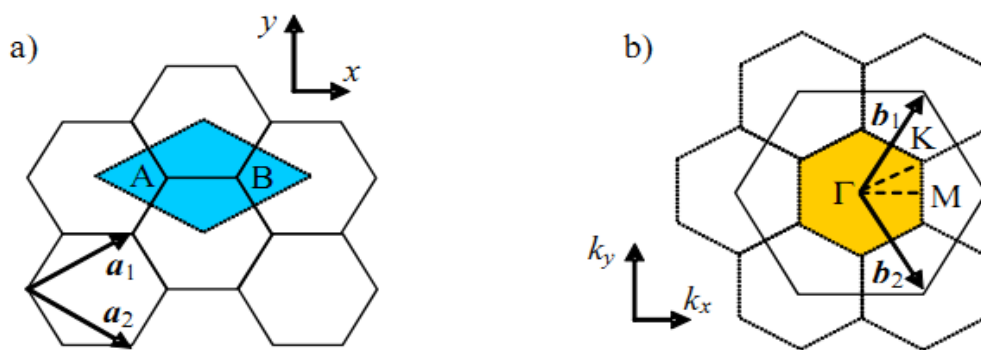


Figure II-2: a) Maille unitaire dans l'espace réel ;
b) Zone de Brillouin d'une couche de graphite.

La cellule unitaire du graphène est illustrée à la **Figure II-2**, où a_1 et a_2 sont les vecteurs des unitaires où :

$$a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right), \quad a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right) \quad (\text{II.11})$$

On a $|a_1| = |a_2| = a = a_{cc}\sqrt{3} = 2,46\text{\AA}$. Les vecteurs b_1 et b_2 forment le réseau réciproque et vérifient la condition $a_i b_j = 2\pi\delta_{ij}$

$$b_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad b_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (\text{II.12})$$

Où $|b_1| = |b_2| = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$.

La première zone de Brillouin est l'aire formée par les médiatrices des vecteurs de réseau réciproque comme indiqué dans l'hexagone coloré dans la **Figure II-2**.

Il y a quatre orbitaux (s , p_x , p_y , p_z), pour chaque atome de carbone. L'orbitale p_z est suffisante car la bande d'énergie concernant à cet orbitale (appelée la bande π) est covalente et largement séparée des bandes relatives aux autres orbitales. Les bandes a qui découlent des orbitales s , p_x , p_y (elles sont appelées bandes a) sont en bas ou bien en haut par rapport au niveau de Fermi ne sont donc pas importantes pour le transport des porteurs.

Nous ne considérons que les bandes d'énergie π pour le graphite 2D. Chaque cellule unitaire contient 2 atomes A et B et chaque atome a un électron π . Dans la théorie de la liaison forte, les fonctions de Bloch qui sont construites à partir des orbitales atomiques des atomes de la cellule unitaire, forment les fonctions de base du réseau.

$$\varphi_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R^N e^{iKR} \varphi_j(r - R) \quad (j = 1, \dots, n) \quad (\text{II.13})$$

Où, φ_j désigne la fonction d'onde atomique à l'état j dans la cellule unitaire, n est le nombre de fonctions d'onde atomiques dans la cellule unitaire. R est le vecteur de réseau réel de l'atome d'état j . N est le nombre de cellules unitaires. La somme est formée sur tous les vecteurs de réseau R qui correspondent à l'atome d'état j d'un système complet. Il est clair que les fonctions d'équation (II.13) satisfont le théorème de Bloch :

$$\begin{aligned} T_{a_i} \varphi_j(K, r) &= \varphi_j(K, r + a_i) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R^N e^{iKR} \varphi_j(r + a_i - R) \\ &= e^{iKa_i} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R^N e^{iK(R-a_i)} \varphi_j(r + a_i - R) \\ &= e^{iKa_i} \varphi_j(K, r) \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

Où a_i est le vecteur de réseau. Les fonctions propres du système sont la combinaison linéaire des fonctions de Bloch indiqué ci-dessous :

$$\psi(K, r) = \sum_j^n C_j \varphi_j(K, r) \quad (\text{II.15})$$

Pour calculer les fonctions propres (c'est-à-dire les coefficients C_j dans l'équation (II.15) et les valeurs propres de l'Hamiltonien H , depuis l'équation de Schrödinger, on utilise la représentation de Bra-ket de Dirac :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{II.16})$$

$$\sum_j^n C_j H|\psi\rangle = E \sum_j^n C_j |\varphi_j\rangle$$

Maintenant, chaque fonction de Bloch est multipliée par deux membres de l'équation (II.16):

$$\begin{aligned} \sum_j^n C_j \langle \varphi_{j'} | H | \varphi_j \rangle - E \sum_j^n C_j \langle \varphi_{j'} | \varphi_j \rangle &= 0 \\ \sum_{j=1}^n (H_{j'j} - E S_{j'j}) C_j &= 0 \quad ; j' = 1, \dots, n \end{aligned} \quad (\text{II.17})$$

$H_{j'j} = \langle j' | H | j \rangle$ sont les matrices d'interaction et $S_{j'j} = \langle j' | j \rangle$ les matrices de recouvrement.

Pour une valeur du vecteur d'onde donnée k , on a une équation de matrice $n \times n$:

$$(H - ES).C = 0 \quad (\text{II.18})$$

Les fonctions spécifiques du système n'existent que dans la condition suivante :

$$\det[H - ES] = 0 \quad (\text{II.19})$$

Où : (II.19) est connu sous le nom d'équation séculaire. Pour un vecteur d'onde k spécifique, la solution de l'équation (II.19) donne n valeurs propres de E .

Dans le graphène, la fonction d'onde de l'orbitale pz de chaque atome est φ_j , et n est égal à 2 ce qui correspond à deux atomes de carbone A et B dans la cellule unitaire.

Calculant Maintenant la matrice $H_{jj'}$ pour le cas de graphene

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \frac{1}{N} \sum_{R, R'} e^{iK(R-R')} \langle \varphi_A(r - R') | H | \varphi_A(r - R) \rangle \\ H_{AA} &= \frac{1}{N} \sum_{R=R'} \langle \varphi_A(r - R') | H | \varphi_A(r - R) \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

$$+ \frac{1}{N} \sum_{R=R' \pm a} e^{\pm iKa} \langle \varphi_A(r - R \pm a) | H | \varphi_A(r - R) \rangle$$

$$\approx \varepsilon_{2p}$$

Dans cette équation, la contribution maximale à l'élément de la matrice H_{AA} vient de $R = R'$ et cela donne l'énergie orbitale du niveau $2p$, ε_{2p} .

$$H_{BB} = \varepsilon_{2p} \quad (\text{II.21})$$

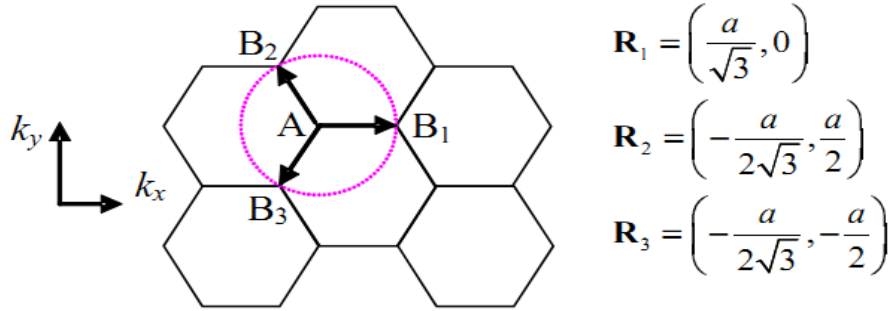


Figure II-3: Atomes les plus proches de l'atome A dans le graphène.

Calculant l'élément de la matrice H_{AB} . La plus grande contribution se produit lorsque les atomes A et B sont les plus proches voisins. Par exemple, considérons les trois atomes B les plus proches d'un atome A, représentés par les vecteurs R_1, R_2, R_3 (**Figure II-3**).

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{R,R'} e^{iK(R-R')} \langle \varphi_A(r - R') | H | \varphi_B(r - R) \rangle$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{R=R_1+R'} e^{iKR_1} \langle \varphi_A(r - R') | H | \varphi_B(r - R' + R_1) \rangle \quad (\text{II.22})$$

$$+ \frac{1}{N} \sum_{R=R_2+R'} e^{iKR_2} \langle \varphi_A(r - R') | H | \varphi_B(r - R' + R_2) \rangle$$

$$+ \frac{1}{N} \sum_{R=R_3+R'} e^{iKR_3} \langle \varphi_A(r - R') | H | \varphi_B(r - R' + R_3) \rangle$$

$$= t(e^{iKR_1} + e^{iKR_2} + e^{iKR_3})$$

$$= t \cdot g(K)$$

Où t est défini comme:

$$t = \langle \varphi_A(r - R) | H | \varphi_B(r - R + R_i) \rangle \quad (\text{II.23})$$

On constate que t ne dépend pas de la direction de vecteur R_i . $g(k)$ est la fonction de la somme des facteurs de phase. En utilisant les coordonnées r et k dans la **Figure II-3**, on a :

$$\begin{aligned} g(K) &= \left(e^{ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} + e^{i(k_x \frac{a}{\sqrt{3}} + k_y \frac{a}{2})} + e^{i(-k_x \frac{a}{\sqrt{3}} - k_y \frac{a}{2})} \right) \\ &= e^{ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-ik_x \frac{a}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

Lorsque $g(k)$ est une fonction complexe et l'Hamiltonien forme une matrice Hermitien on a :

$$H_{BA} = H_{AB}^* = t \cdot g^*(K) \quad (\text{II.25})$$

En utilisant l'équation (II.25), la matrice de couvrement est donnée par :

$$\begin{aligned} S_{AA} &= S_{BB} = 1 \\ S_{AB} &= S_{BA}^* = s \cdot g(K) \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

Où s est déterminé par :

$$s = \langle \varphi_A(r - R) | \varphi_B(r - R + R_i) \rangle, i = 1, 2, 3 \quad (\text{II.27})$$

La forme explicite de H et S peut s'écrire :

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & t \cdot g(K) \\ t \cdot g^*(K) & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} ; \quad S = \begin{pmatrix} 1 & s \cdot g(K) \\ s \cdot g^*(K) & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.28})$$

Résoudre l'équation séculaire $\det[H - ES] = 0$, la valeur propre $E(k)$ résulte en fonction de k_x, k_y :

$$E(K) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm t \cdot \omega(K)}{1 \pm s \cdot \omega(K)} \quad (\text{II.29})$$

La relation de dispersion dans le cas $s = 0$ est utilisée comme simple approximation simple pour la structure électronique d'une couche de graphène.

$$\omega(K) = \sqrt{|g(K)|^2} = E_{2D}(k_x, k_y) = \mp t \sqrt{1 + \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (\text{II.30})$$

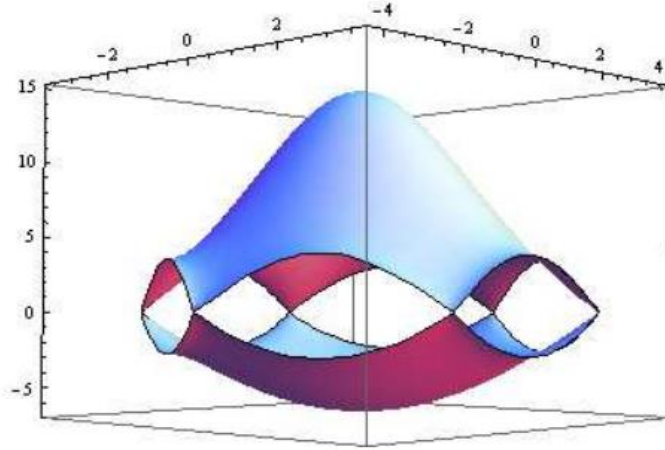


Figure II-4 : La structure de contour de la dispersion d'énergie dans le graphène, comme indiqué par l'équation (II.30). Notez que six points K ont un écart de bande zéro.

Nous nous intéressons ici uniquement aux nanotubes de type $(n, 0)$, dits « zigzag »

Le vecteur $\vec{C}$ des nanotubes zigzag $(n, 0)$ a la forme :

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 \quad (\text{II.31})$$

La circonférence du cylindre est simplement :

$$|\vec{C}| = |n \cdot a_1| = n \cdot a \quad (\text{II.32})$$

Le vecteur de translation T forme avec le vecteur C une cellule unitaire du CNT $(n, 0)$

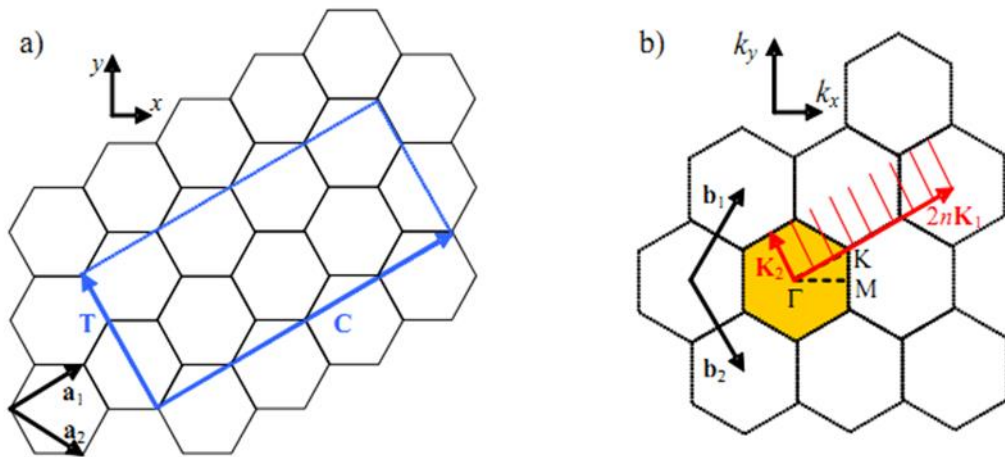


Figure II-5: Le réseau réel **(a)** et le réseau réciproque **(b)** pour le CNT $(n, 0)$. La longueur du vecteur C et le nombre de traits rouges en **b)** s'appliquent à CNT $(4,0)$ [11].

Nous déterminons maintenant la zone de Brillouin du CNT (n, 0). Les vecteurs du réseau réciproque K_1 (sur le périmètre) et K_2 (le long de l'axe du CNT) résultent des relations suivantes :

$$C.K_1 = 2\pi ; C.K_2 = 0 \quad (\text{II.33})$$

$$T.K_1 = 0 ; T.K_2 = 2\pi \quad (\text{II.34})$$

A partir de ces équations et des conditions : $a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$, on peut trouver

$$K_1 = \frac{1}{2n} (2b_1 + b_2) = \frac{2\pi}{a \cdot 2n} (\sqrt{3}, 1) \quad (\text{II.35})$$

$$K_2 = -\frac{1}{2}b_2 = \left(\frac{-\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{\pi}{a} \right) \quad (\text{II.36})$$

Ainsi, K_1 est orienté selon la direction ΓK et K_2 a la même direction que b_2 (**Figure II-2 b**). La longueur du vecteur $2nK_1$, dont les deux extrémités sont deux points du réseau réciproque est fixe et égale à :

$$|2nK_1| = |2b_1 + b_2| = \frac{4\pi}{a} \quad (\text{II.37})$$

Et celle du vecteur K_2 est égale à :

$$K_2 = \left| \frac{1}{2}b_2 \right| = \frac{1}{2}|b_2| = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} = \frac{2\pi}{|T|} \quad (\text{II.38})$$

Appliquant les conditions aux limites périodiques le long de la circonférence

$$C.K = \mu 2\pi, \text{ c'est-à-dire } k_{\perp} = \mu \frac{2\pi}{na} = \mu K_1 \quad (\text{II.39})$$

Où μ est un nombre entier. La direction de la circonférence est utilisée pour quantifier les vecteurs k . Le pas des valeurs quantifiées est exactement la longueur du vecteur K_1 . Lorsque $2n$ fois le vecteur K_1 donne un autre point du réseau réciproque. Selon la direction du cercle, seules $2n$ valeurs de la composante du vecteur d'onde sont prises en compte.

Pour un nanotube de longueur infinie, les vecteurs d'onde prennent des valeurs continues dans la direction de l'axe du nanotube (K_2). La composante du vecteur d'onde d'un tube de longueur L est quantifiée selon l'axe du tube et espacée de $2\pi/L$. Le vecteur d'ondes s'écrit finalement pour le NTC (n,0) :

$$K = k \frac{\vec{K_2}}{|\vec{K_2}|} + \mu K_1 \quad (\text{II.40})$$

Le principe de la méthode "Zone-Folding" (ZF) est que la structure de bande d'un nanotube peut être obtenue à partir d'une série de tranches de la structure de bande de graphène réalisées selon les différentes valeurs admissibles du vecteur d'onde k d'un nanotube. En fin, à partir de la relation $E(k)$ du graphène, on obtient $2n$ sous-bandes pour le nanotube zigzag tel que [12]:

$$\begin{aligned}
 E_{\mu}^{CNT}(k) &= E_{2D} \left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu K_1 \right); \mu = 0, \dots, 2n-1; \frac{-\pi}{\sqrt{3}a} < k \leq \frac{\pi}{\sqrt{3}a} \\
 &= E_{2D} \left(k_x = -\frac{k}{2} + \frac{\mu 2\pi\sqrt{3}}{2na}, k_y = \frac{k\sqrt{3}}{2} + \frac{\mu 2\pi}{2na} \right) \\
 &= \pm t \sqrt{3 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}ka}{2} \cos \frac{\mu\pi}{n} + 2 \cos \frac{2\mu\pi}{n}} \quad (41)
 \end{aligned}$$

La structure de bandes pour CNT (5,0) calculée selon la formule (II.41) est illustrée dans la figure (II-6). Pour le CNT (5,0) on voit que les bandes correspondant à $\mu = n + 1, \dots, 2n - 1$ sont dégénérées avec les bandes correspondant à $\mu = n - 1, \dots, 1$. Au final on a $2n$ sous-bandes de valence et $2n$ sous-bandes de conduction dont $n-1$ sont doublement dégénérées pour un CNT ($n, 0$).

Les orbitales π_z ne sont pas parallèles, donc la courbure du CNT doit être prise en compte si son diamètre est très petit (moins de 1 nm). La technique de liaison forte qui a été utilisée auparavant doit être modifiée pour tenir compte de la courbure. [13,14].

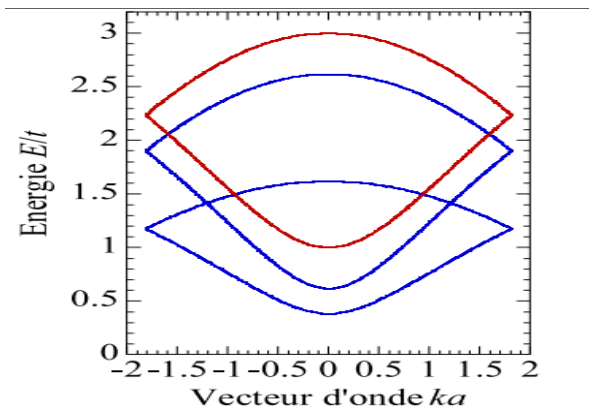


Figure II-6 : Les bandes de conduction du CNT (5 ,0) [15].

Pour un nanotube donné, une des lignes de la zone de Brillouin du nanotube passe par un point K de la zone de Brillouin 2D du graphène, la structure de bande est à gap nul. Le nanotube est métallique. Si aucun ne passe par point K , on a alors une bande interdite non nulle, donc le nanotube de carbone est un semi-conducteur.

Le point K est situé à $2n/3K_1$ du point Γ (**Figure II-2b**). De l'équation (2.38) nous obtenons les minima des sous-bandes CNT($k = 0$) :

$$E_{min}^{\mu} = t \sqrt{3 + 4 \cos \frac{\mu\pi}{n} + 2 \cos \frac{2\mu\pi}{n}} = t \left| 1 + 2 \cos \frac{\mu\pi}{n} \right| \quad (\text{II.42})$$

L'indice de sous- bande le plus bas qui détermine la valeur de la bande interdite est l'entier le plus proche de $2n/3$. C'est la condition $3\mu - 2n = \pm 1$ (le signe détermine l'entier μ). Si nous développons l'équation (2.42) en une série de Taylor en fonction de $1/n$, nous pouvons obtenir la formule de la bande interdite (d'ordre 2).

$$E_1 = t \left| 1 + \cos \left[\frac{\pi}{3n} (2n \pm 1) \right] \right| \quad (\text{II.43})$$

Avec une petite simplification E_1 devient :

$$E_1 = \frac{t\pi}{\sqrt{3}n} \left(1 \pm \frac{\pi}{6\sqrt{3}n} \right) \quad (\text{II.44})$$

La largeur de la bande interdite (le gap) est toujours estimée en utilisant le premier terme (d'ordre 1) :

$$E_g^{CNT} = \frac{2t\pi}{\sqrt{3}n} = \frac{2ta_{cc}}{d_t} \quad (\text{II.45})$$

Où $d_t = n.a/\pi$ est le diamètre du nanotube et $a_{cc} = a/\sqrt{3}$ est la distance entre deux atomes successifs de carbone.

Pour deux atomes de carbone adjacents. La valeur de t est fixée à $2,7 \pm 0.1$ par la formule II.25 dans [11], 2.45 eV dans [14] et à $t = 2.53 \text{ eV}$ dans [12].

Nous allons maintenant déterminer la densité d'états (DOS) du CNT. Pour le système 1D, le nombre total d'états $N(k)$ de vecteur d'onde est inférieur à une valeur maximale k donnée par :

$$N(k) = \frac{2k}{2\pi/L} = \frac{kL}{\pi} \quad (\text{II.46})$$

En utilisant la relation de dispersion, nous pouvons convertir $N(k)$ en $N(E)$ en $N(E)$, ce qui donne le nombre d'états avec une énergie inférieure à E . La dérivée de cette fonction est ensuite calculée par rapport à l'énergie, ce qui donne la densité d'états à l'énergie E :

$$DOS(E) = \frac{d}{dE} N(E) = \frac{dN}{dk} \frac{dk}{dE} \quad (\text{II.47})$$

En posant $b = t^2 \left(3 + 2 \cos 2\mu \frac{\pi}{n} \right)$ en utilisant les équations (II. 23) et (II. 24).

L'expression de la densité d'états de CNT devient [17]:

$$DOS(E) = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{dE^\mu} = \frac{4L}{\pi\sqrt{3}a} \frac{E^\mu}{\sqrt{\left((E_{min}^\mu)^2 - b\right)^2 - ((E^\mu)^2 - b)^2}} \quad (\text{II.48})$$

II.3.3. Calcul de la conductivité électrique

Drude et Lorentz ont interprété la conductivité électrique d'un matériau en utilisant un modèle d'électrons libres bien avant l'avènement de la mécanique quantique. Cependant, en raison d'un problème de chaleur spécifique, sa théorie a échoué. Cependant, l'idée d'un électron libre a été lancée et reprise dans le cadre de la mécanique quantique, formant le point de départ de la physique du solide.

II.3.3.1. Équation de Boltzmann

Il existe de nombreux effets supposés superposables qui peuvent perturber la fonction de distribution $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ des électrons de conduction d'un matériau.

Donc on écrit :

$$\frac{df}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{diff} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{ch} \quad (\text{II.49})$$

Où :

$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll}$: explique l'effet des collisions sur les électrons.

$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{diff}$: rend compte des effets de diffusion.

$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{ch}$: représente le champ électrique E ou le champ magnétique B.

En calculant les différentiels totales exactes à $\vec{k} = cte$ ($\vec{k}$ est le vecteur d'onde) ou à $\vec{r} = cte$ ($\vec{r}$ La position géométrique), on écrit:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{diff} = - \frac{d\vec{r}}{dt} \nabla_r f \quad (\text{II.50})$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{ch} = - \frac{d\vec{k}}{dt} \nabla_k f \quad (\text{II.51})$$

De sorte que la résultante $\vec{F}$ des forces extérieures est égale à:

$$\vec{F} = \hbar \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} \quad (\text{II.52})$$

$$\frac{df}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} - \vec{v} \nabla_r f - \frac{\vec{F}}{\hbar} \nabla_k f \quad (\text{II.53})$$

Avec :

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} \quad (\text{II.54})$$

En régime stationnaire :

$$\frac{dF}{dt} = 0 \quad (\text{II.55})$$

Et l'équation de Boltzmann s'écrit:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = \vec{v} \nabla_r f + \frac{\vec{F}}{\hbar} \nabla_k f \quad (\text{II.56})$$

On écrit, dans l'expression du temps de relaxation:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = - \frac{f(\vec{k}, \vec{r}, t) - f_0(\vec{k})}{\tau} \quad (\text{II.57})$$

Où f_0 représente la fonction de distribution non perturbée, ou alternativement:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = - \frac{f(\vec{k}, \vec{r}, t) - f_0(\vec{k})}{\tau} = \frac{\Phi}{\tau} \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \quad (\text{II.58})$$

Où f_1 est l'écart par rapport à l'équilibre et E est l'énergie de l'électron.

II.3.3.2. Solution générale

$$\nabla_r f \approx \nabla_r f_0 \quad (\text{II.59})$$

Avec un gradient de température ΔT dans le système, ce qui suit s'applique :

$$\nabla_r f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla_r T \quad (\text{II.60})$$

Calculons maintenant $\frac{\partial f_0}{\partial T}$

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E_0}{\partial Q} \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (\text{II.61})$$

$$Q = \frac{E - E_f}{k_B T} \quad (\text{II.62})$$

Où K_B est la constante de Boltzmann.

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{\partial f_0}{\partial E} k_B \left[-\frac{1}{k_B T} \frac{\partial E_F}{\partial T} - \frac{E-E_F}{k_B T} \right] = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \left[\frac{\partial E_F}{\partial T} + \frac{E-E_F}{T} \right] \quad (\text{II.63})$$

Alors:

$$\nabla_r f \approx -\frac{\partial f_0}{\partial E} \left[\nabla_r E_F + \frac{E-E_F}{T} \nabla_r T \right] \quad (\text{II.64})$$

L'expression suivante donne la fonction de distribution f :

$$f = f_0 + f_1 \quad (\text{II.65})$$

$$\nabla_k f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial k} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_k E \quad (\text{II.66})$$

$$\nabla_k f = \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_k E + \nabla_k f_1 \quad (\text{II.67})$$

Si le terme $\frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_k E$ n'entraîne pas une contribution identiquement nulle dans l'expression où il se trouve, ∇f peut être ignoré. Une énergie pour un électron de masse m :

$$E = \frac{P^2}{2m} \quad (\text{II.68})$$

Où P est sa quantité de mouvement.

$$P = \hbar k \quad (\text{II.69})$$

$$P = mv \quad (\text{II.70})$$

On tire :

$$v_k E = \frac{\hbar^2 k^2}{m} \quad (\text{II.71})$$

Utilisant (II.41) pour écrire l'équation suivante:

$$\nabla_k E = \hbar v \quad (\text{II.72})$$

$$\nabla_k f = \hbar v \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (\text{II.73})$$

Nous obtenons:

$$\frac{\Phi}{\tau} \frac{\partial f_0}{\partial E} = -\vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial E} \left[\frac{E-E_F}{T} \nabla_r T + \nabla_r E_F \right] + \vec{F} \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{\vec{F}}{\hbar} \nabla_k f_1 \quad (\text{II.74})$$

La résultante des forces F en présence d'un champ électrique $\vec{E}$ et d'un champ magnétique $\vec{B}$ s'écrit ainsi :

$$\vec{F} = e[\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}] \quad (\text{II.75})$$

Le produit $\vec{F} \cdot \vec{v}$ se réduit à:

$$\vec{F} \cdot \vec{v} = e\vec{E} \cdot \vec{v} \quad (\text{II.76})$$

Puisque :

$$[\vec{v} \wedge \vec{B}] \cdot \vec{v} = 0 \quad (\text{II.77})$$

De plus:

$$\vec{F} \cdot \nabla_k f_1 = e[\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}] \cdot \nabla_k f_1 = e \cdot \vec{E} \cdot \nabla_k f_1 + e(\vec{v} \wedge \vec{B}) \cdot \nabla_k f_1 \quad (\text{II.78})$$

$e \cdot \vec{E} \cdot \nabla_k f_1$ est un terme qui correspond à l'écart de la loi d'Ohm, il est donc il n'a pas d'importance pour notre calcul.

$$[\vec{v} \wedge \vec{B}] \cdot \nabla_k f_1 = -\vec{B} \cdot \left[\frac{1}{\hbar} \nabla_k E \wedge \nabla_k f_1 \right] \quad (\text{II.79})$$

$$\nabla_k f_1 = -\nabla_k \Phi \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (\text{II.80})$$

$$\vec{F} \cdot \nabla_k f_1 = \frac{e\vec{B}}{\hbar} [\nabla_k E \wedge \nabla_k \Phi] \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (\text{II.81})$$

$$\frac{\phi}{\tau} = \vec{v} \{ e\vec{E} - [E - E_F] \nabla_r \log T \} + \frac{e\tau\vec{B}}{\hbar^2} \{ \nabla_k E \wedge \nabla_k \Phi \} \quad (\text{II.82})$$

La solution pour la fonction Φ est donc:

$$\Phi = \vec{v} \tau \{ e\vec{E} - [E - E_F] \nabla_r \log T \} + \frac{e\tau\vec{B}}{\hbar^2} \{ \nabla_k E \wedge \nabla_k \Phi \} \quad (\text{II.83})$$

Parce que

$$\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \quad (\text{II.84})$$

$$\text{Et :} \quad \nabla_k E = \hbar v \quad (\text{II.85})$$

On peut écrire Φ sous la forme:

$$\Phi = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \tau \{ e\vec{E} - [E - E_F] \nabla_r \log T \} + \frac{e\tau\vec{B}}{m} \{ \vec{B} \wedge \nabla_k \Phi \} \quad (\text{II.86})$$

En posant:

$$\Phi = \vec{k} \cdot \vec{\Phi}_1 \quad (\text{II.87})$$

Où $\vec{\Phi}_1$ ne dépend pas de k , c'est-à-dire:

$$\vec{\Phi}_1 = \vec{\Phi}_1(\vec{E}, \vec{B}, \nabla T, E) \quad (\text{II.88})$$

On obtient une équation en Φ_1 :

$$\vec{\Phi}_1 = \frac{\hbar\tau}{m} \{e\vec{E} - [E - E_F] \nabla_r \log T\} + \frac{e\tau}{m} \{\vec{B} \wedge \vec{\Phi}_1\} \quad (\text{II.89})$$

Si nous demandons:

$$\vec{E}_1 = \vec{E} - \frac{E - E_F}{T} \nabla_r \log T \quad (\text{II.90})$$

$$\vec{\Phi}_1 = \frac{e\tau}{m} \{\hbar\vec{E}_1 - \vec{B} \wedge \vec{\Phi}_1\} \quad (\text{II.91})$$

La solution de cette équation est:

$$\Phi_1 = \frac{e\hbar\tau}{m} \frac{\vec{E}_1 - \left(\frac{e\tau}{m}\right)^2 \vec{B}(\vec{B} \cdot \vec{E}_1) - \frac{e\tau}{m} \vec{B} \wedge \vec{E}_1}{1 + \left(\frac{e\tau}{m}\right)^2 B^2} \quad (\text{II.92})$$

Si on remplace $\vec{E}_1$ par sa valeur, on obtient:

$$\Phi_1 = \frac{e\hbar\tau}{m} \left[1 + \left(\frac{e\tau}{m}\right)^2 B^2 \right]^{-1} \left\{ -\frac{E - E_F}{T} \nabla_r - \left(\frac{e\tau}{m}\right)^2 \vec{B} \left[\vec{B} \cdot \left(\vec{E} - \frac{E - E_F}{T} \nabla_r \log T \right) \right] \right\} - \left(\frac{E - E_F}{T} \nabla_r \log T \right) \quad (\text{II.93})$$

Si le champ magnétique B est dans la même direction que le champ électrique E:

$$\Phi = \frac{e\hbar\tau}{m} k \left(\vec{E} - \frac{E - E_F}{T} \nabla_r \log T \right) \quad (\text{II.94})$$

Si le matériau est indépendant au gradient de température, Φ s'écrit :

$$\Phi = \frac{e\hbar\tau}{m} k \vec{E} \quad (\text{II.95})$$

On peut écrire l'écart à l'équilibre f_1 comme suite :

$$f_1 = \frac{e\hbar k\tau}{m} E \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (\text{II.96})$$

Nous pouvons calculer la conductivité électrique à partir de l'équation de Boltzmann présentée ci-dessus.

La fonction de distribution $f(k, r, t)$, qui mesure la concentration d'électrons n dans l'état k dans une longueur élémentaire, est généralement utilisée pour calculer la conductivité électrique.

$$f_0(\vec{k}, \vec{r}, t) = \left(\frac{1}{\pi} \right) \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (\text{II.97})$$

Où : μ est le potentiel chimique du gaz d'électrons libres.

En l'absence de champ magnétique B, l'équation de Boltzmann pour un solide homogène se réduit à :

$$\frac{-e\vec{E}}{\hbar} \nabla_k f = -\frac{f-f_0}{\tau} \quad (\text{II.98})$$

Où : τ est le temps de relaxation. Il est exprimé dans la relation suivante en fonction de libre parcours moyen et la vitesse de l'électron $L_m = \tau \cdot v$

Avec : v la vitesse de l'électron.

Pour les nanotubes semi-conducteurs [9]:

$$L_m = v_f \cdot d / (\alpha \cdot T)$$

La distribution f_0 ne produit aucun courant en l'absence de champ électrique. Cependant, la distribution f indique loi d'ohm locale :

$$\vec{J} = -ne\vec{v} \quad (\text{II.99})$$

En règle générale, le calcul de la densité de courant J et, par conséquent, de la conductivité électrique ($\vec{J} = \sigma \vec{E}$) nécessite que la distribution f soit prise en compte dans l'équation de Boltzmann. Le calcul dans ce cas est simple et est fourni par :

$$f = f_0 + \frac{e\tau\vec{E}}{\hbar} \nabla_k f_0 \quad (\text{II.100})$$

Rappelant :

$$v = \frac{\hbar k}{m} \text{ et } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Enfin, après le calcul, on arrive à l'expression de la conductivité comme suit :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_F}{m} \quad (\text{II.101})$$

Où : τ_F est le temps de relaxation au niveau de Fermi.

À température ambiante, les nanotubes de carbone ont une conductivité électrique record, selon des chercheurs de l'Université de Maryland aux États-Unis. Elle aurait une taille soixante-dix fois supérieure à celle du silicium utilisé dans les mémoires et les processeurs d'ordinateurs [18].

Ainsi, cette découverte confirme que les objets de taille nanométrique ont un potentiel exceptionnel pour l'industrie électronique. En générale la résistivité ρ est donnée par :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (\text{II.102})$$

Alors :

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau_F} \quad (\text{II.103})$$

$$\text{Ou bien: } \rho = \frac{mv_F}{ne^2L_m} \quad (\text{II.104})$$

2.4. Résultats et discussion

Après avoir étudié les caractéristiques électroniques des nanotubes de Carbone (CNT), nous avons développé un programme de simulation écrit en FORTRAN 90, basé sur le modèle mathématique que nous avons décrit précédemment. Ce programme permet de calculer :

- L'impact de la température T sur la conductivité, la résistivité et la résistance du nanotube mono paroi.
- Les variations d'énergie de la bande interdite selon le diamètre du nanotube.
- La structure de bande du matériau (relation énergie-vecteur d'onde $E(k)$).
- Les variations de la densité d'état en fonction de l'énergie du graphène.
- L'effet des paramètres géométriques (diamètre d et longueur, L) sur la conductivité, la résistivité et la résistance d'un nanotube mono paroi.

II.4.1. La résistance

Les expressions (II.5), (II.6) et (II.8) établies dans ce chapitre sont utilisées pour simuler numériquement la résistance en fonction de la température " T ". La figure (II-7) montre les changements de résistance avec la température. Cette figure montre l'augmentation de la résistance avec de la température.

En raison de la structure électronique unidimensionnelle des nanotubes de carbone, le transport d'électrons à longue distance dans les CNT est de type balistique : l'électron traverse le CNT (selon l'axe) sans collisions et sans dissipation d'énergie. Mais même dans ce cas le nanotube de carbone aurait une résistance aussi minimale de $h/4e^2$ soit 6,5 K Ω . Si la température augmente, le mouvement thermique des électrons et par conséquent la résistance du nanotube augmentent également.

La résistance mesurée par un nanotube de carbone parfait connecté à des électrodes est causée par le contact entre le métal et le nanotube. Les électrodes métalliques ont un très grand nombre de modes, par rapport à celles du tube. Lorsque le courant porté par ce nombre de modes traverse le contact, il se redistribue sur les modes des vecteurs d'onde k , qui peuvent se propager dans le nanotube. Cette "redistribution" du courant crée une résistance aux

interfaces métal/nanotube, ce qui réduit la conductivité mesurée et provoque une augmentation de la résistance.

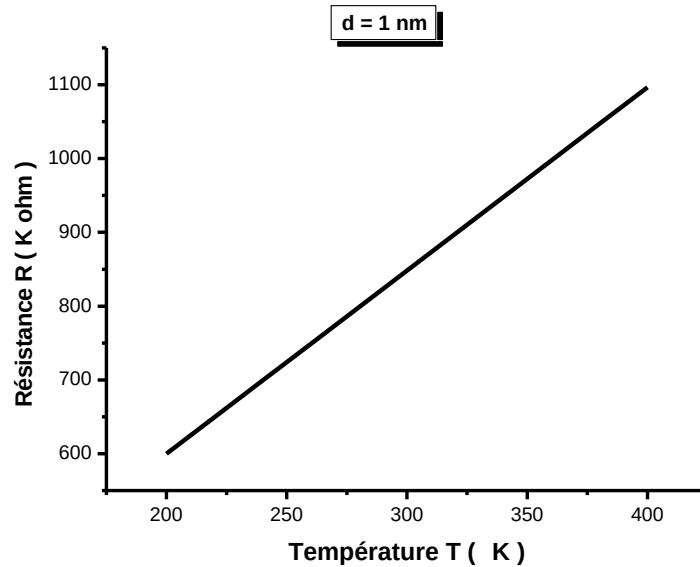


Figure II-7 : les variations de la résistance R en fonction de la température T pour un CNT de diamètre $d=1\text{nm}$.

II.4.1.1. Influence du diamètre sur la résistance

L'expression de la résistance du nanotube mono parois pour un système balistique est directement proportionnelle au diamètre du nanotube. La **figure II-8** illustre l'impact du diamètre sur la résistance du nanotube. La simulation porte sur trois échantillons de nanotube de carbone à parois unique de différents diamètres ($d = 0.83 ; 1 \text{ et } 3\text{nm}$) et d'une longueur uniforme $L=2\mu\text{m}$. D'après cette figure, on peut conclure que la résistance augmente avec la diminution du diamètre du nanotube, et devient plus significative pour les nanotubes de petit diamètre.

II.4.2. L'énergie du gap

Les nanotubes semi-conducteurs ont une énergie du gap au niveau de Fermi, celle-ci est inversement proportionnelle au diamètre du CNT, le seul paramètre géométrique ayant un impact sur la valeur du gap. Sur la **Figure II-9**, nous traçons les valeurs du gap en énergie obtenues par la méthode «zone-folding» présentée ci-dessus pour des nanotubes de conformation zigzag $(n, 0)$. On constate que la bande interdite en énergie décroît en $1/d_t$

comme le prédit l'approximation de «zone-folding». Dans tous les résultats obtenus l'énergie de la bande interdite diminue légèrement à faible diamètre avant de converger à fort diamètre (d_t) où les effets de courbure s'amoindrissent.

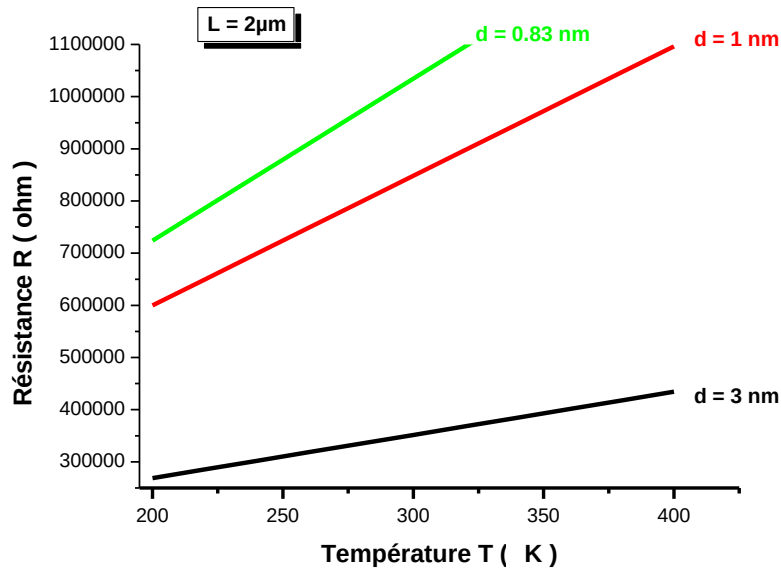


Figure II-8: Caractéristiques résistance-diamètre pour différentes températures.

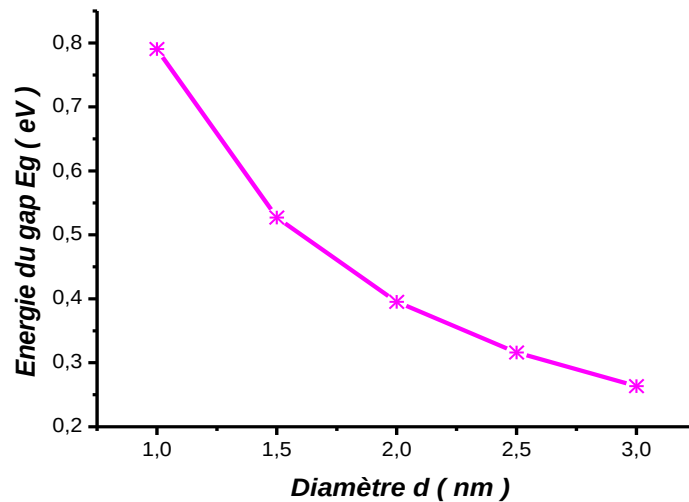


Figure II-9: Variations de l'énergie de la bande interdite en fonction du diamètre de nanotube.

II.4.3. Structure de bande

La densité d'états du nanotube de carbone est dérivée de la relation de dispersion illustrée sur la **Figure II-10**. Pour un nanotube de carbone semi-conducteur de chiralité (10, 0) on peut voir sur cette illustration qu'une bande interdite directe sépare les bandes de valence et de conduction. On note également les singularités de Van Hove dans chaque sous-bande confirmant ainsi la quasi-unidimensionnalité du nanotube de carbone.

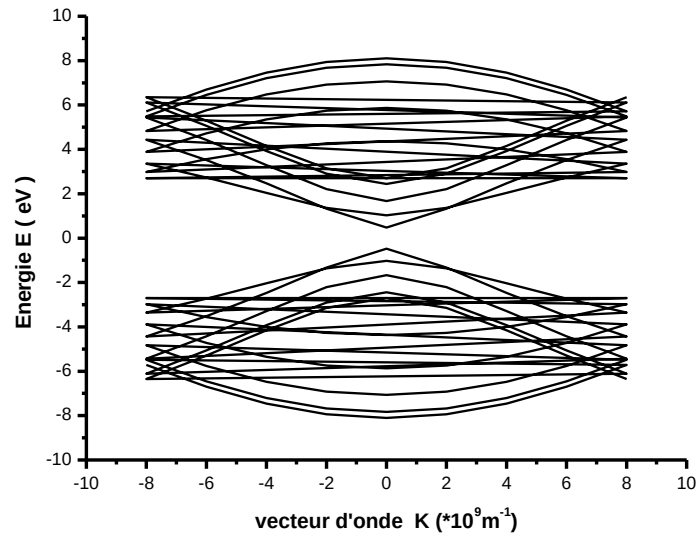


Figure II-10: Structure de bande d'un nanotube (10,0) avec $t = 2.7\text{eV}$.

La **Figure II-11** représente les densités d'états des trois premières sous-bandes des structures des nanotubes (9,0) et (10,0) décrites ci-dessus. Elle présente un aspect particulier dû à la présence de singularités au niveau des bas de bande. Dans ces singularités de Van Hove, la densité d'états diverge en fonction de l'énergie avec une dépendance de $1/\sqrt{E}$.

A la position $E = 0\text{ eV}$, on constate que la densité d'états n'est pas nulle ce qui signifie que le nanotube (9,0) est de type métallique alors que la présence d'un gap en énergie pour le nanotube (10,0) confirme son caractère semi-conducteur.

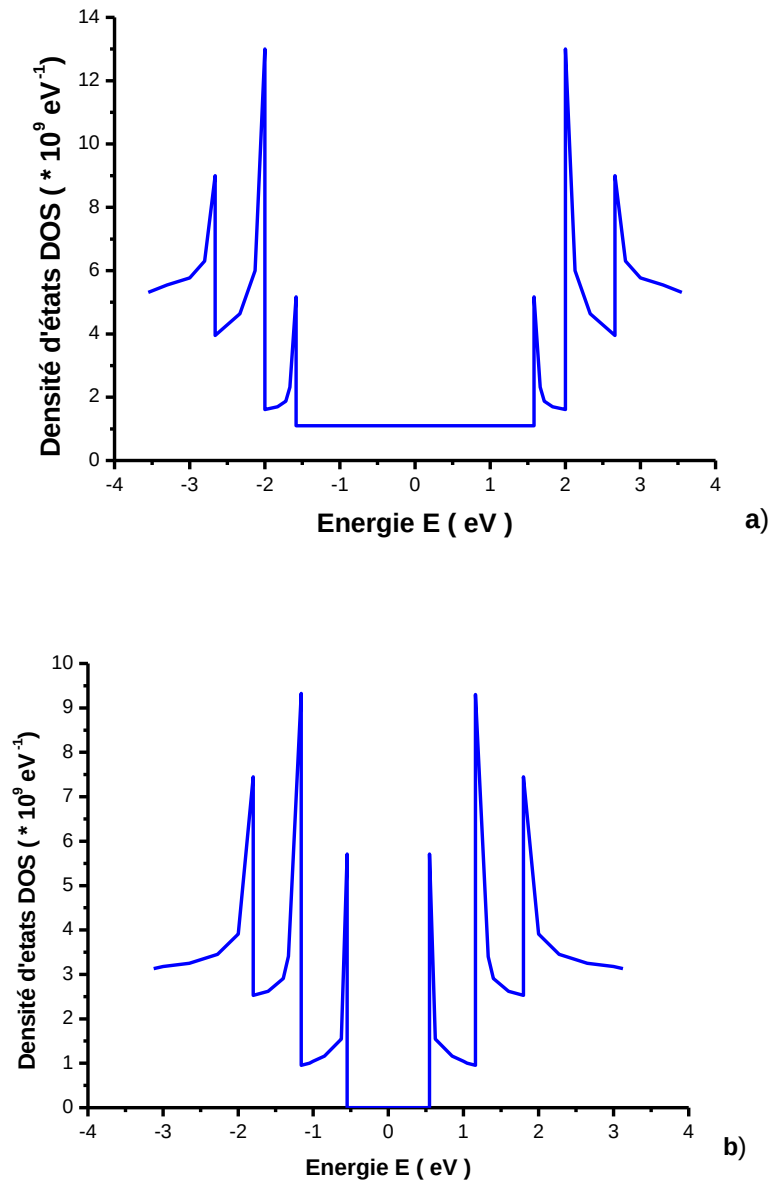


Figure II-11 : Évolution du DOS selon l'énergie calculée à partir de la relation de dispersion d'un nanotube (9.0) et (10.0).

II.4.4. La conductivité électrique

L'expression (II.101) détermine l'aptitude d'un nanotube à permettre les charges électriques de se déplacer librement. La **Figure II-12** illustre la relation entre la conductivité d'un nanotube et la température. Sur cette figure, nous voyons que la conductivité diminue avec la température. Lorsque la température augmente, la conductivité diminue considérablement. La perte de conductivité est plus importante lorsque le diamètre du tube est petit (**Figure II-13**). La conductivité des nanotubes de carbones est influencée par de

nombreux paramètres, y compris la température, le régime de conduction [19], le type de contact [20] et le type de nanotube.

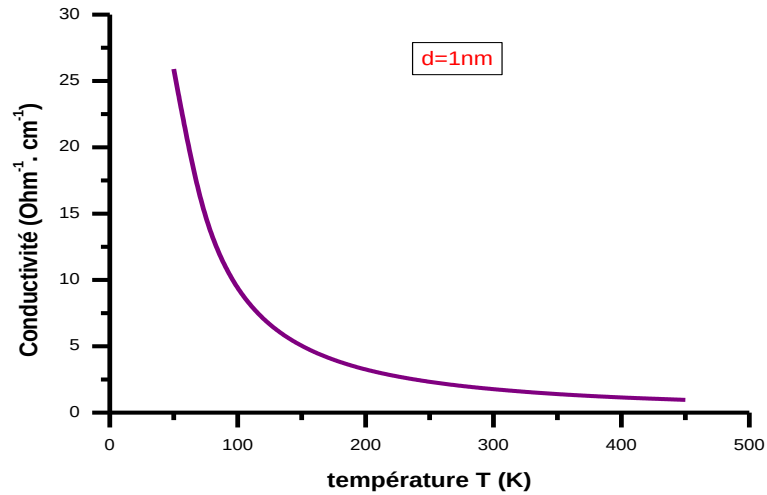


Figure II-12 : Variations de la conductivité en fonction de la température.

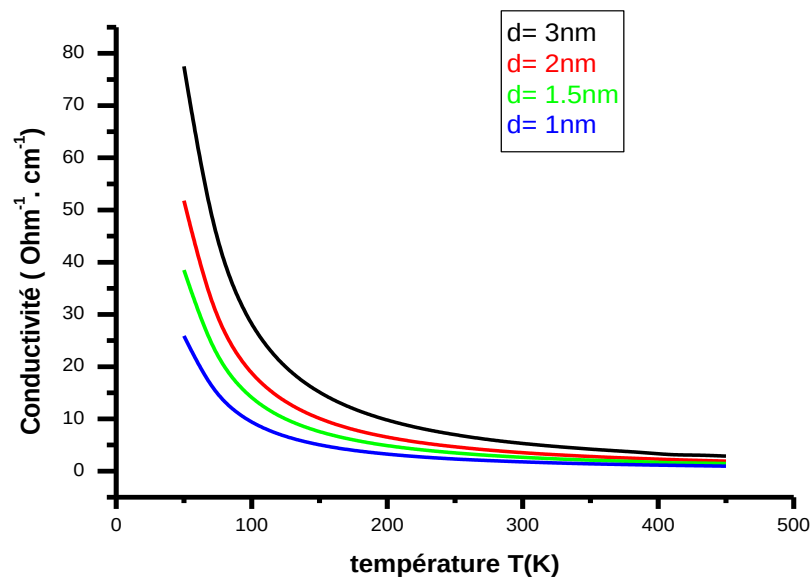


Figure II-13 : Effet du diamètre sur la conductivité électrique d'un nanotube.

II.4.5. La résistivité électrique

En raison de leur géométrie nanométrique, les nanotubes de carbone ont une surface spécifique extrêmement élevée. Les SWCNT ont tous les atomes à la surface. Cela entraîne une extrême sensibilité de ses propriétés à leur environnement. L'espèce qui entre en contact avec le tube influence la résistance [22].

Dans la **Figure II-14**, nous avons tracé les variations de résistivité selon la température, pour un diamètre de $d = 1$ nm. Selon cette illustration, il y a une augmentation de la résistivité avec l'augmentation de la température, due à la vibration des atomes du nanotube qui augmente à son tour le nombre de collisions avec les électrons de conduction ce qui entraîne une augmentation de la résistivité.

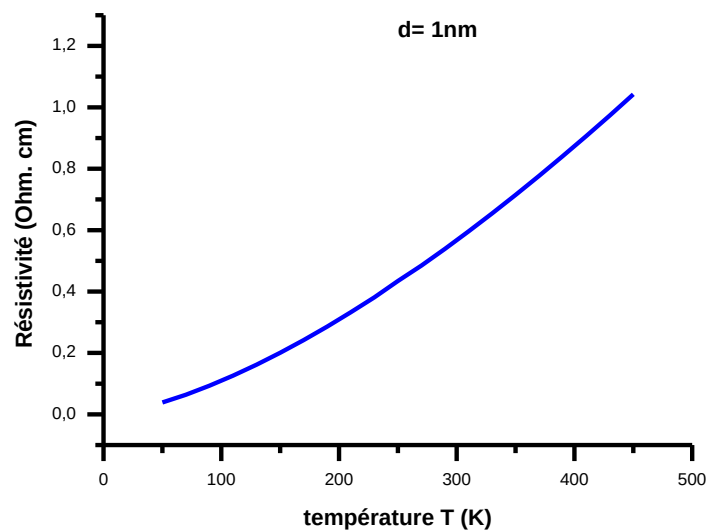


Figure II-14: Variations de la résistivité en fonction de la température.

II.5. Conclusion

Ce chapitre est concerné à l'étude des caractéristiques intrinsèques du transport d'électrons dans les nanotubes de carbone. Tout d'abord, nous avons développé un modèle mathématique pour calculer la résistance électrique à partir des paramètres géométriques et technologiques des nanotubes de carbone. Ensuite, la densité d'états électroniques, la conductivité électrique et la mobilité des électrons dans le CNT sont également calculées et déterminées avec précision. La simulation des résultats se fait à l'aide d'un programme de calcul que nous avons mise en place, ce qui nous a permis de déterminer :

- L'effet de la température sur la conductivité, la résistivité et la résistance d'un nanotube à paroi unique.
- Les variations d'énergie de la bande interdite en fonction du diamètre du nanotube.
- Les variations de la densité d'états en fonction de l'énergie du graphène.
- L'effet des paramètres géométriques (d , L) sur la conductivité, la résistivité et la résistance d'un nanotube mono parois.

Les résultats obtenus montrent une augmentation de la largeur de la bande interdite avec le diamètre des nanotubes de carbone, ce qui entraîne une diminution de la conductivité et une augmentation de la résistivité. Cette étude présente un intérêt théorique pour comprendre le comportement de ces nanomatériaux.

Références

- [1] http://www.toulouse.lncmi.cnrs.fr/IMG/pdf/these_Lassagne_2006, (n.d.).
- [2] B. Dlubak, Transport dépendant du spin dans le graphène, Université Paris 11, 2011.
- [3] S. Datta. Electronic transport in mesoscopic system. 1998.
- [4] R.E. Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science*. 273 (1996) 483–487.
- [5] Christophe CAILLIER, « Transport électronique dans les nanotubes de carbone individuels sous conditions extrêmes », physique et astrophysique. 11 dec .2009.
- [6] D.H. Mann D, Javey A, Kong J, Wang Q, Ballistic Transport in Metallic Nanotubes with Reliable Pd Ohmic Contacts, *Nano Letters*. 3 (2003) 1541–1544.
- [7] Kong J. , Yenilmez E. , Tomblor T.W. , Kim W. , Dai H. , Laughlin R.B. ,Liu L. , Jayanthi C.S., and W.S.Y. Quantum Interference and Ballistic Transmission in Nanotube Electron Wave-guides, *Physical Review Letters*. 87 (2001) 106–801.
- [8] Jiang J , Dong J , Yang H.T and X.D, Universal expression for localization length in metallic carbon nanotubes, *Physical Review B*. 64 (2001) 045409.
- [9] X. Zhou, J.Y. Park, S. Huang, J. Liu, P.L. McEuen, Band structure, phonon scattering, and the performance limit of single-walled carbon nanotube transistors, *Physical Review Letters*. (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.146805>.
- [10] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*. 354 (1991) 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [11] <http://www.nano-tek.org>, <http://www.nano-tek.org>, (n.d.).
- [12] Kleiner A and Eggert S, Curvature, hybridization, and STM images of carbon nanotubes, *Physical Review B*. 64 (2001) 113402.
- [13] Y.X.H. and C.J.X. Ding J. W, Analytical relation of band gaps to both chirality and diameter of single- wall carbon nanotubes, *Physical Review B*. 66 (2002) 073401.
- [14] S. and C.D. Jeroen W.G Wilder, Liesbeth C.Venema, Andrew G. Rinzler , Richard E, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, *Nature*. 391 (1998) 59.
- [15] Http://www.ief.u-psud.fr/~bournel/PDF/These_Hugues-Cazin, http://www.ief.u-psud.fr/~bournel/PDF/These_Hugues-Cazin, (n.d.).
- [16] K.P. and L.C.M. Odom T.W, Huang J.L, Atomic structure and electronic properties of single- walled carbon nanotubes, *Nature*. 391 (1998) 62–64.
- [17] S. L. Liao, Caractérisation électrique et électro-optique de transistor à base de

nanotube de carbone en vue de leur modélisation compacte, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011.

- [18] <http://www.zdnet.fr/actualites/les-nanotubes-de-carbone-decrochent-un-nouveau-record-de-conductivite-electrique-39134328.htm>.
- [19] Mbtsi H, Synthèse de nanotubes de carbone pour l'obtention de vias d'interconnexions électriques et de drains thermiques, Université d'Orleans, France, 2010.
- [20] D.U. W. D. de Heer, A. Châtelain, A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source, *Science*. 270 (1999) 1179–1180.
- [21] M.B. H-Y Chiu, V V Deshpande, H W Ch Postma, C N Lau, C Mikó, L Forró, Ballistic phonon thermal transport in multiwalled carbon nanotubes, *Physical Review Letters*. 95 (2005).
- [22] Seichepine F, Réalisation d'interconnexions de faible résistivité à base de nanotubes de Carbone bi-parois pour la microélectronique, Université Paul Sabatier - Toulouse III, France, 2001.

III.1.Introduction

Les caractéristiques exceptionnelles des nanotubes de carbone promettent de nombreuses applications en nanoélectronique. En tête de ces applications, on trouve l'utilisation des CNT au cœur de nouveaux transistors à effet de champ dites CNTFET. Pour améliorer la performance de ces transistors, il est important de comprendre le mécanisme du transport électronique dans ces nano-objets. Lorsque les dimensions du composant deviennent plus petites, toute la physique du système est discrétisée. L'étude des caractéristiques (I-V) des transistors CNTFET a pris une importance primordiale par la communauté scientifique, et par conséquent de nouvelles méthodes et techniques théoriques et technologiques liées de ce sujet sont apparues et développées.

De même notre objectif -dans cette partie de la thèse- est de développer une étude des caractéristiques (I-V) d'un transistor à effet de champ à base de nanotubes de carbone de type zigzag (10.0). Au début, nous avons commencé par présenter un modèle semi-empirique de mobilité des porteurs de charge dans le nanotube de carbone qui constitue le canal conducteur du transistor. Ensuite, nous avons développé un modèle analytique de type «source virtuelle » basé sur des approximations semi-classiques dans le but de calculer en détail l'expression du courant de drain en fonction des tensions de polarisation de grille et de drain. Enfin, nous avons introduit l'expression du DIBL et l'effet des résistances des contacts de source et de drain dans le calcul des caractéristiques (I-V) du transistor.

Un programme basé sur le modèle analytique écrit en Fortran 90 est développé. Une simulation des caractéristiques (I-V) du transistor CNTFET est réalisée, ainsi que l'impact de quelques paramètres physiques et technologiques sur la performance du transistor, les résultats de simulation sont bien présentés et interprétés au cours de ce chapitre.

III.2. Structure du dispositif étudié

La figure III.1 illustre un schéma représentatif de la structure du dispositif étudié. Le transistor à effet de champ à base de nanotube de carbone est similaire au MOSFET, il est constitué d'un nanotube semi-conducteur déposé sur un substrat dopé, formant un canal conducteur entre les deux électrodes métalliques de la source (S) et du drain (D). Le principe de fonctionnement du CNFET est similaire à celui du MOSFET, il repose sur le contrôle du courant traversant le canal à l'aide d'une troisième électrode appelée grille (G), une couche d'oxyde diélectrique sépare le nanotube de carbone et l'électrode de la grille.

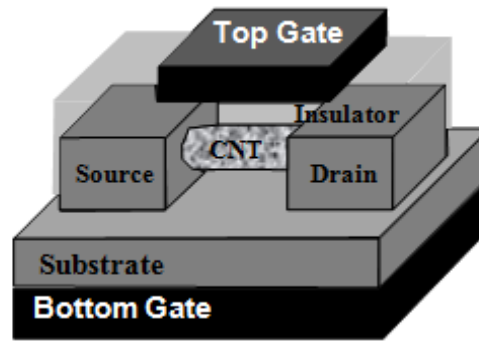


Figure III-1: Structure du transistor CNTFET étudiée [1].

III.3. Modélisation analytique des caractéristiques statiques du transistor CNTFET

Dans ce paragraphe, nous avons présenté un modèle physique des caractéristiques statiques d'un transistor à base de NTC mono-feuillet SW-CNTFET. Plusieurs études et modèles sont exposés dans la littérature, l'un des modèles qui s'intéresse à la physique du composant est le modèle de source virtuelle «VS ». C. Lee et son équipe [3] ont présenté un modèle VS des caractéristiques (I-V) du CNTFET, ils se sont basé sur une modélisation du transport quasi balistique afin de calculer les caractéristiques I-V, mais ils ont gardé la mobilité des électrons dans le CNT proche à celui du silicium ($\mu_0 \sim 1250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Dans notre modèle, nous nous sommes également basé sur le transport quasi-balistique mais avec une mobilité électronique correspondante à celui du CNT, $\mu_{0(\text{CNT})} = 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [4] et nous avons pris en compte le coefficient de réflexion, le modèle prenant également en considération l'impact des différents paramètres géométriques et technologiques ainsi que l'effet des résistances parasites sur le fonctionnement du transistor, de sorte que la conception s'est rapprochée de la physique du composant.

III.3.1. Caractéristiques générales du modèle (VS-CNTFET)

Le modèle de source virtuelle des transistors à effet de champ à base de nanotubes de Carbone (VS-CNTFET) est un modèle semi-empirique qui décrit les caractéristiques (v - E , et I - V) dans les transistors à canal court. Les caractéristiques principales du modèle sont directement attachées aux paramètres physiques et technologiques du composant. C'est dans ce cadre que nous avons développé notre modèle (VS-CNTFET) qui basé sur les articulations suivantes.

- Notre démarche de modélisation consiste d'abord à exprimer la loi de mobilité et de vitesse des porteurs en fonction du champ électrique. Par la suite, l'expression

générale du courant de drain « I_{DS} » en fonction des tensions de polarisation V_{GS} et V_{DS} est déterminée dans les différents régimes de fonctionnement. Plusieurs étapes intermédiaires de calcul sont alors nécessaires.

- La formule de courant de Landauer en prenant en compte l'effet de coefficient de réflexion est utilisé pour résoudre le système d'équations mathématiques, on parle alors du transport quasi-balistique [4]. Cette formule décrit le transport semi-empirique des porteurs de charge dans le CNTFET.
- Pour calculer l'expression du courant de drain en fonction des tensions de polarisation, nous avons utilisé un modèle de mobilité satisfaisant.
- La résolution du système d'équations mathématiques se fait dans le canal, tandis que les autres régions du transistor seront modélisées comme des éléments parasites.

III.3.2. Transport balistique et diffusif

D'un point de vue transport électronique, les électrons se déplacent de manière balistique lorsqu'ils n'ont aucune interaction avec le réseau. En conséquence, ils ne rencontrent aucune résistance et aucune dissipation d'énergie ne se produit dans le canal de conduction. D'une autre manière, Le transport balistique est observé lorsque le libre parcours moyen, qui caractérise la distance entre deux collisions est beaucoup plus long que la dimension du milieu traversé par l'électron. L'opposée du transport balistique est le transport diffusif qui se caractérise par certaines interactions entre l'électron et le nanotube.

En d'autres termes, la vitesse des électrons en fonction du champ électrique peut être décrite par l'expression suivante :

$$v(E) = \mu \cdot E \quad (\text{III.1})$$

III.3.3. Loi de mobilité

La mobilité et la vitesse des porteurs de charges représentent deux quantités physiques très intéressantes caractérisant les matériaux semiconducteurs.

La mobilité dans un semi-conducteur décrit la vitesse de déplacement des porteurs de charge en fonction du champ électrique. Pour une meilleure exploitation des composants à semi-conducteurs, principalement en termes de haute fréquence et de vitesse de transport, une grande mobilité et un canal conducteur court sont nécessaires. Ce qui fait des nanotubes de carbone considérés comme des candidats très prometteurs pour former le matériau principal dans les nouvelles générations de transistors à effet de champ. Ces semi-conducteurs ont généralement de petits diamètres, ce qui permet un bon contrôle électrostatique du canal sans

subir une dégradation de la mobilité [5].

La mobilité intrinsèque dans des nanotubes de carbone de type semi-conducteurs d'une longueur de quelques micromètres a été mesurée à température ambiante à $79000 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$ [6]. Cette valeur dépasse toutes les mobilités connues des semi-conducteurs et ouvre la voie à une utilisation prometteuse de ces nanomatériaux dans les transistors à haute fréquence ainsi que dans certains types de capteurs chimiques et biologiques (où ils agissent en tant que canaux de détection de différentes molécules) [7].

Dans notre travail, la mobilité des électrons en fonction du champ électrique dans les nanotubes de carbone est exprimée comme suit :

- Pour les faibles champs électriques où « $E \leq E_C$ », les électrons sont en équilibre thermodynamique avec le réseau, et leur mobilité est considérée indépendante du champ électrique.

$$\mu = \mu_0$$

$$\text{Où : } \mu_0 = \frac{q\tau}{m^*} \quad (\text{III.2})$$

Avec : τ : est le temps de relaxation ;

et m^* : la masse effective de l'électron

$$m^* = \frac{2\hbar^2}{3v_f d} \quad (\text{III.3})$$

➤ v_f : est la vitesse de Fermi ($v_f = 8 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

➤ d : le diamètre de CNT

L'expression de temps de relaxation s'écrit comme suit [8–10] :

$$\tau = \frac{d}{\alpha T} \quad (\text{III.4})$$

- Lorsque le champ électrique devient important « $E > E_C$ », la mobilité des électrons peut diminuer, les électrons peuvent connaître plus de collisions avec les atomes du CNT, ce qui peut entraver leurs mobilité. Cela entraîner une diminution de la mobilité globale et de la vitesse moyenne des électrons. Ce qui traduire par une variation non linéaire de la vitesse de dérive des électrons. La relation empirique de la mobilité pour les fort champs électriques s'écrit comme suit [11–13] :

$$\mu = \frac{\mu_0}{(1 + (E/E_C)^\gamma)^{1/\gamma}} \quad (\text{III.5})$$

Avec E_C : le champ critique

$$E_C = \frac{\mu_0}{v_{sat}} \quad (\text{III.6})$$

- v_{sat} : la vitesse de saturation
- γ : est un constant $\gamma = 1 - 2.8$ [14]

$\mu_{0(CNT)} = 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [15]. (C'est la valeur que nous utiliserons dans notre étude).

La **Figure III-1** représente la vitesse des électrons en fonction du champ électrique appliqué pour un nanotube de Carbone (10.0). Au domaine de faibles champs électriques, nous pouvons vérifier la proportionnalité linéaire entre la vitesse des électrons et le champ électrique. Alors, pour les forts champs électriques, la vitesse n'augmente plus de manière linéaire et atteint sa valeur maximale pour des champs électriques plus intenses.

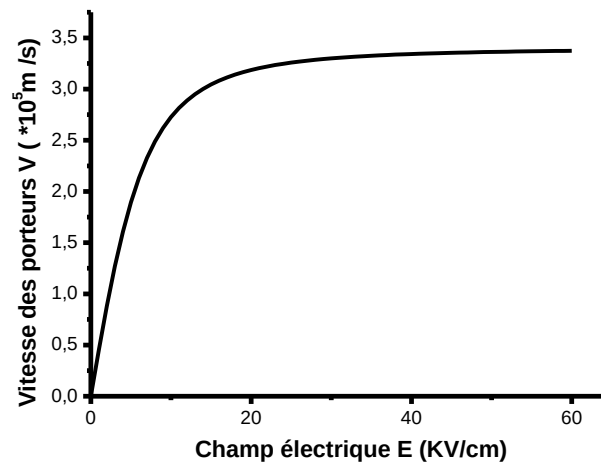


Figure III-2: Caractéristiques vitesse - champ électrique pour CNT (10.0) à 300 K.

III.3.4. Modélisation analytique du transport quasi-balistique

Dans les transistors conventionnels, les électrons subissent des collisions avec les atomes du matériau, ce qui entraîne une perte d'énergie et une dispersion du courant. Cependant, dans les transistors à l'échelle nanométrique, le chemin parcouru par les électrons est si court que la probabilité de collision est considérablement réduite, permettant ainsi un transport balistique. Théoriquement, un transistor balistique a une résistance nulle, mais en réalité c'est différent. Les travaux expérimentaux présentés par B.J. Van Wees et al [16] et la théorie émise par R. Landauer [17] ont démontré que la résistance dépendait du nombre de modes permettant aux porteurs. Ces modes de transmissions représentent des opportunités pour les électrons d'être organisés en niveaux d'énergie lorsqu'ils se déplacent de la source au canal à travers la continuité d'énergie. En supposant que les contacts thermalisent complètement les électrons en les absorbant sans qu'il n'y ait d'interactions, le courant dans le

canal (ou la formule généralisée de Landauer) est la somme des contributions du drain et de la source pondérées par un nombre de modes de transmission et par un coefficient de transmission [18–19]:

$$I = -\frac{q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} M(E) \cdot Tr(E) \cdot (f_F(E - E_{FS}) - f_F(E - E_{FS} - q \cdot V_{DS})) \cdot dE \quad (\text{III.7})$$

Où : E représente l'énergie, E_{FS} : le niveau de Fermi de la source, f_F : la fonction de Fermi, M : le nombre de modes, et Tr : le coefficient de transmission.

Les détails du théorème de Landauer et les formulations actuelles pertinentes sont présentés par S. Datta [18], M.L. C. Delerue [20] et M. Lundstrom [21].

Du point de vue de la modélisation des dispositifs, à partir du formalisme initié par Landauer, Natori a développé son propre modèle et créé un modèle analytique des courants balistiques dans les transistors MOSFET. Ce modèle est basé sur le concept de «sources virtuelles» [22]. Cette désignation est directement liée au comportement de transport électronique dans le canal, car les porteurs de charge (électrons ou trous) traversant cette barrière contribuent au flux de courant. En raison du placement à la source virtuelle dans l'espace réciproque (**Figure III-3**).

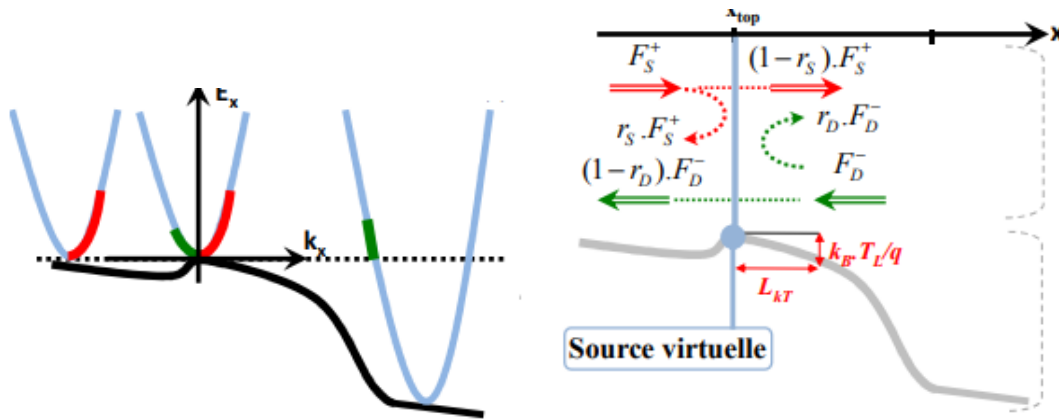


Figure III-3 : Peuplement des états au niveau de la source virtuelle lors de l'application d'un champ électrique. Définition graphique de « source virtuelle » [22].

Les porteurs avec $k_x > 0$ représentent la contribution de la source, alors que les porteurs avec $k_x < 0$ représentent la contribution du drain [22].

Nous pouvons introduire la notion de réflexion comme le rapport du flux de porteurs rétrodiffusés et du flux de porteurs injectés dans le canal. Néanmoins, l'emplacement exact de la « source virtuelle » et les conditions d'injection dépendent fortement du profil de la jonction

source/drain ce qui, ce qui est un problème ouvert en modélisation analytique à ce jour non résolu.

III.3.5. Modèle en courant

Natori a développé le premier modèle analytique du transport balistique, tandis que Lundstrom a généralisé le transport quasi-balistique en introduisant le terme de rétrodiffusion [22,24].

Dans le modèle de la «source virtuelle», nous pouvons écrire que le débit total des contributions du drain et de la source est [22,25-30].

$$F_S^- = R \cdot F_S^+ + (1 - R) \cdot F_d^+ \quad (\text{III.8})$$

Où: F_S^+ est le flux injecté par la source F_d^+ est le flux injecté par le drain.

En considérant les approximations suivantes :

- Les contacts sont parfaits ;
- Les vitesses moyennes du gaz de porteurs venant de la source ou du drain sont identiques
- Les résistances côté source et côté drain sont égaux $r_S = r_D$

L'expression de la charge d'inversion sera :

$$Q_{inv} = \frac{q}{v_{th}} (F_S^- - F_S^+) \quad (\text{III.9})$$

$$Q_{inv} = C_{OX} (V_G - V_t) \quad (\text{III.10})$$

$$C_{OX} = \frac{2\pi\epsilon}{\log(2t_{ox}/d)} \quad (\text{III.11})$$

Où : V_G est la tension de grille, V_t : la tension thermique et C_{OX} : la capacité d'oxyde

La vitesse thermique est donnée par la relation suivante:

$$v_{th} = v_{sat} F_S \quad (\text{III.12})$$

$$F_S = \frac{(V_{DS}/V_{DSat})}{(1+(V_{DS}/V_{DSat})^\beta)^{1/\beta}} \quad (\text{III.13})$$

β est un constant ($\beta = 1.8$) [31]

En supposant que la vitesse moyenne des porteurs provenant de la source ou du drain est identique, l'expression du courant devient :

$$I_D = qW (F_S^- + F_S^+) \quad (\text{III.14})$$

Dans le cas non dégénéré [22,32] (statistique de Boltzmann), le flux de porteurs provenant du drain est égal à :

$$F_D^+ = F_S^+ e^{\frac{-qV_D}{k_B T}} \quad (\text{III.15})$$

En utilisant donc les équations (III.4) (III.6) et (III.14), nous pouvons exprimer le courant comme :

$$I_D = Q_{inv} v_{th} W \frac{(1-R)}{(1+R)} \left(\frac{(1-\exp(-qV_D/k_B T))}{1 + \left(\frac{(1-R)}{(1+R)} (1-\exp(-qV_D/k_B T)) \right)} \right) \quad (\text{III.16})$$

Avec : k_B Constante de Boltzmann et R coefficient de réflexion.

$$Q_{inv} = C_{ox} (V_G - V_T) \quad (\text{III.17})$$

Cette expression de la charge d'inversion est très utile car nous permet de relier le transport balistique au transport diffusif avec un seul paramètre de transport qui est le coefficient de réflexion. Le concept de source virtuelle implique certaines limitations, concernant la notion de vitesse d'injection et sa variation en fonction du coefficient de réflexion [25,33]. Où les hypothèses d'injection dépendent des barrières d'accès ou plus précisément du profil de la jonction source-drain. En Outre de nombreuses études menées par Lundstrom et son équipe, de nombreux travaux récents sur la modélisation analytique du transport balistique/quasi-balistique basés sur l'approche actuelle de l'équation (III.7), développent de nouvelles fonctions pour décrire de nouveaux phénomènes physiques.

III.3.6. Modélisation du coefficient de réflexion

La modélisation du coefficient de réflexion fait partie intégrante de la modélisation du transport quasi-balistique, de nombreuses études cherchent pour l'extraire par caractérisation électrique ou à le modéliser par simulation numérique ou analytique [22,25–28,34]. Cependant, le socle commun de tous ces travaux est l'idée sur la notion de distance critique. Cette dernière repose sur une hypothèse forte concernant le comportement du flux des électrons dans le canal : Il est supposé que la plupart des interactions se produisent sur une distance correspondant à une chute de potentiel de $(k_B T/q)$ à partir du haut de la barrière de potentiel. Cette méthode est basée sur les conditions de Bethe [35] et qui a été partiellement vérifiée dans de nombreux travaux [22,27].

La définition ou modélisation habituelle du coefficient de réflexion aux champs électriques faibles et élevés selon Lundstrom et al [22] puis démontré à nouveau par Clerc et al [28]:

$$R = \frac{L}{(L+\lambda)} \quad (\text{III.18})$$

Où : L est la longueur du canal, λ représente le libre parcours moyen. En ce qui concerne le libre parcours moyen, les modélisations sont très diverses, certains jugent possible comme constant [36], d'autres le rapportent à la valeur de la mobilité à faible champ [32,37].

III.3.7. DIBL (Drain Induced Barrier Lowering)

Le DIBL signifie une baisse de la barrière induite par le drain et c'est un phénomène qui se produit dans les transistors à effet de champ (FET), y compris les transistors à effet de champ de nanotube de carbone (CNTFET). Lorsque la tension de drain augmente, et le transistor fonctionne en régime sous seuil (ou faible inversion), la barrière au niveau de la jonction source-drain est abaissée, permettant une augmentation du flux d'électrons et provoquant une diminution de la tension de seuil du transistor. Cet effet peut entraîner une perte de contrôle du courant de drain par la tension de grille et une diminution des performances du transistor, par conséquent, ce phénomène est constitué une considération importante dans la conception et le fonctionnement du transistor. Le DIBL est d'autant plus remarqué lorsque la tension du drain augmente et que la longueur du canal est courte [38].

Le DIBL est exprimé par la relation suivante [28]

$$DIBL = e^{-\eta} \quad (\text{III.19})$$

Avec: $\eta = \frac{L+2L_{of}}{2\lambda} \quad (\text{III.20})$

Et : $L_{of} = t_{ox}/3 \quad (\text{III.21})$

III.3.8. Résistance de contact

Les résistances des contacts dans les CNTFET -comme dans tous les composants à semiconducteurs- font référence aux contacts ohmiques entre les nanotubes de carbone et les électrodes métalliques de source et de drain dans le dispositif. Ces résistances peuvent être causées par des imperfections au niveau de l'interface entre les nanotubes de carbone et les électrodes, des phénomènes de diffusion de charge, des barrières de potentiel, ou d'autres facteurs liés à la nature des matériaux et des interfaces. Les résistances des contacts peuvent limiter les performances des CNTFET et entraîner une diminution principalement de la tension et du courant de drain.

Les caractéristiques du courant de drain exprimées sont celles des grandeurs intrinsèques (I_D , V_D , V_G). Pour obtenir les grandeurs extrinsèques du composant (I_{DS} , V_{DS} , V_{GS}), il suffit de tenir compte de l'effet des résistances des contacts côté source et côté drain [39].

Afin d'accomplir cela, les modifications suivantes ont été apportées à l'expression précédente (III.16).

$$\left. \begin{aligned} V_{GS} &= V_G + R_s \cdot I_D \\ V_{DS} &= V_D + (R_s + R_d) \cdot I_D \\ I_{DS} &= I_D \end{aligned} \right\} \quad (III.22)$$

Avec R_s et R_d sont les résistances des contacts ohmiques côté source et côté drain respectivement.

III.4. Résultats et discussion

Dans un premier temps, et afin de valider le modèle analytique établi précédemment, une étude de simulation est réalisée sur un transistor CNTFET à base de nanotube de carbone de type zigzag (10,0). Un logiciel de simulation utilisant les diverses formules et équations mathématiques est employé, et les résultats obtenus sont discutés.

III.4.1. Logiciel de simulation

À partir de l'étude analytique, nous avons développé un logiciel de simulation en langage "FORTRAN 90", dont l'algorithme de calcul est illustré dans la figure (III-4). Ce logiciel permet de fournir les résultats de la simulation sous forme de tableaux de chiffres regroupées et stockées dans des fichiers spécifiques.

Avec ce logiciel, nous sommes en mesure d'offrir :

- Les caractéristiques I-V.
- La variation de la vitesse et de la mobilité en fonction du champ électrique.
- L'impact des résistances des contacts sur les caractéristiques I-V.
- L'impact des paramètres géométriques et technologiques sur les caractéristiques I-V.

Avec le logiciel « ORIGIN, version 6.0 », nous avons utilisé les tableaux de chiffres pour tracer les courbes nécessaires.

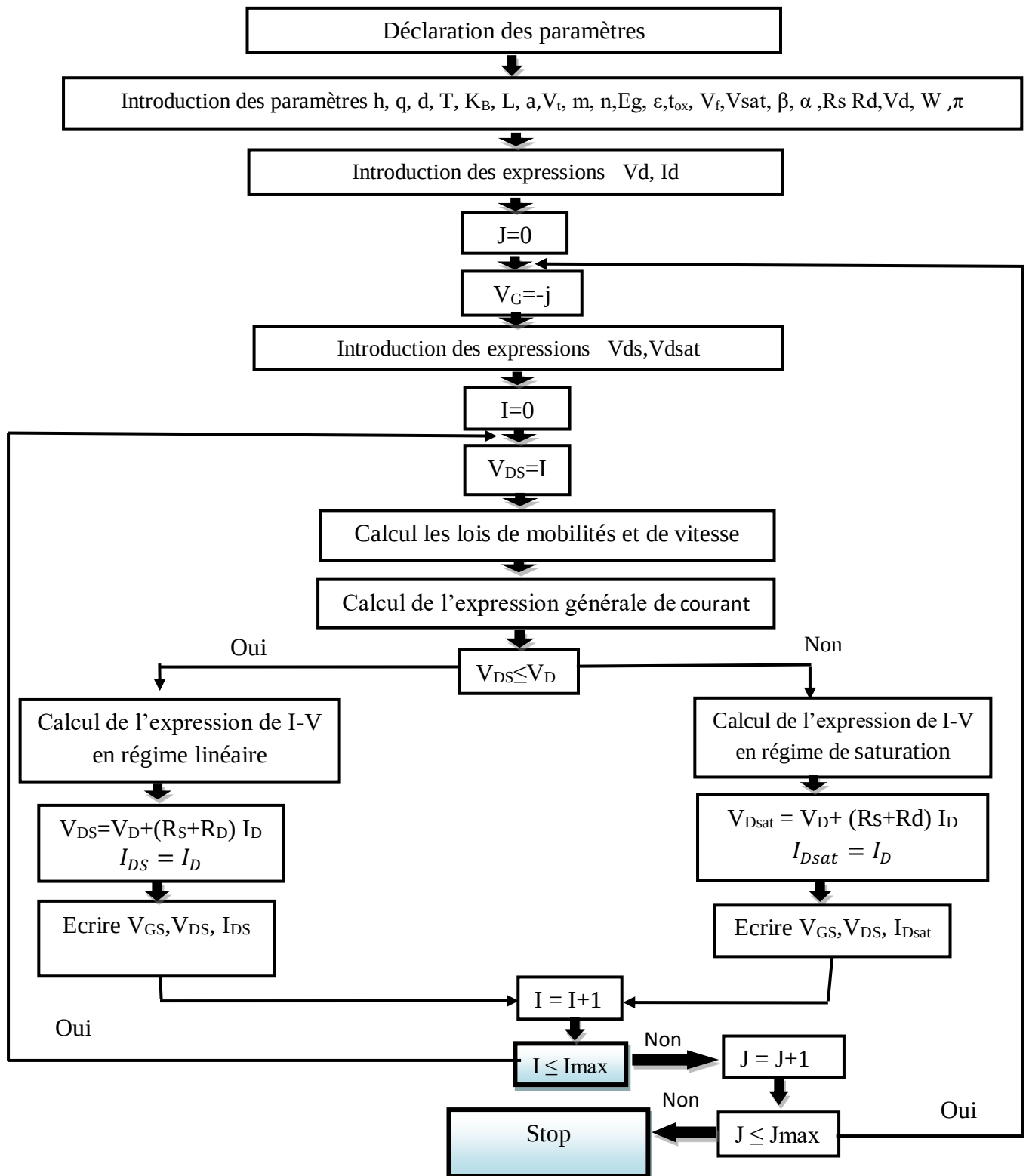


Figure III-4 : Organigramme de calcul des caractéristiques statiques

III.4.2. Caractéristiques courant tension I-V

Dans les paragraphes, nous allons présenter la simulation numérique du courant de drain « I_{DS} » en fonction des tensions de polarisations « V_{GS} et V_{DS} » dans les différents régimes de fonctionnement. L'étude a été réalisée sur un transistor SW-CNTFET de type zigzag (10,0) avec l'approche quasi-balistique. Pour s'assurer de cela, il est nécessaire de tenir compte du coefficient de réflexion dans le nanotube intrinsèque de type (10,0), par ailleurs, les porteurs de charge traversant le canal du drain à la source ne retournent pas en arrière vers la source.

Les paramètres du transistor étudié sont regroupés dans le tableau suivant :

Longueur du canal L (nm)	80
Diamètre de CNT d (nm)	0.78
Température T (K)	300
Tension thermique V_t (V)	0.1
Permittivité d'oxyde ϵ_r	2.4
L'épaisseur d'oxyde t_{ox} (nm)	1.5
Mobilité des porteurs μ_0 (cm^2/Vs)	10000
λ (nm)	66.2
γ	2

Tableau III-1: Paramètres géométriques et technologiques de transistor SW-CNTFET.

Les paramètres qui influent sur les caractéristiques de notre dispositif et sur lesquels nous nous sommes penchés dans ce travail sont l'épaisseur de l'oxyde de grille, la permittivité de l'oxyde de grille et le diamètre du nanotube de Carbone.

Sur la **figure III-5 (a et b)**, nous avons présenté la variation du courant de drain « I_{DS} » en fonction de la tension de drain « V_{DS} » pour différentes valeurs de la tension de grille « V_{GS} » pour deux transistors (CNTFET 1 et CNTFET 2) de longueurs du canal différentes $L=50$ nm et $L=80$ nm respectivement.

L'analyse du réseau des caractéristiques I-V selon ces deux figures permet de distinguer trois zones de fonctionnement du transistor. Une zone ohmique dans laquelle le courant de drain " I_{DS} " varie quasi linéairement en fonction de la tension de drain " V_{DS} ", correspondant au régime de fonctionnement aux faibles champs électriques. Ensuite, une

deuxième zone intermédiaire dans laquelle le courant " I_{DS} " augmente, mais pas de la même manière que la zone linéaire, il augmente graduellement jusqu'au régime de fonctionnement quasi saturé, où le courant de drain ne varie pratiquement pas avec la tension de drain " V_{DS} ".

De plus, le courant dans le transistor avec $L = 50$ nm était plus important que dans le second avec $L=80$ nm pour toutes les valeurs de V_{DS} et V_{GS} . Cela explique l'importance de réduire la longueur de grille plus que possible pour avoir de meilleures caractéristiques I-V pour tous les dispositifs FET.

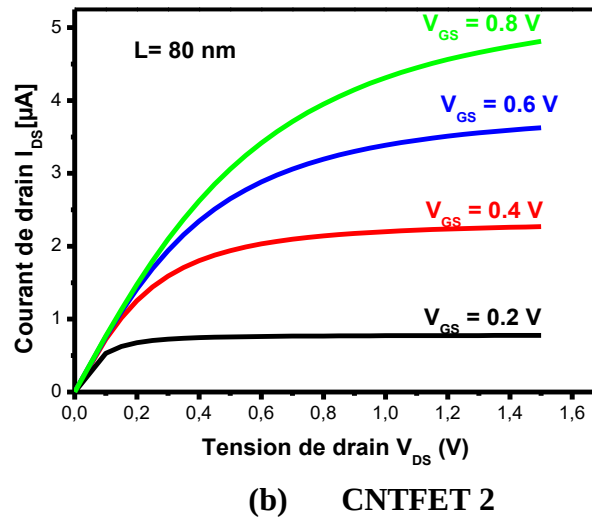
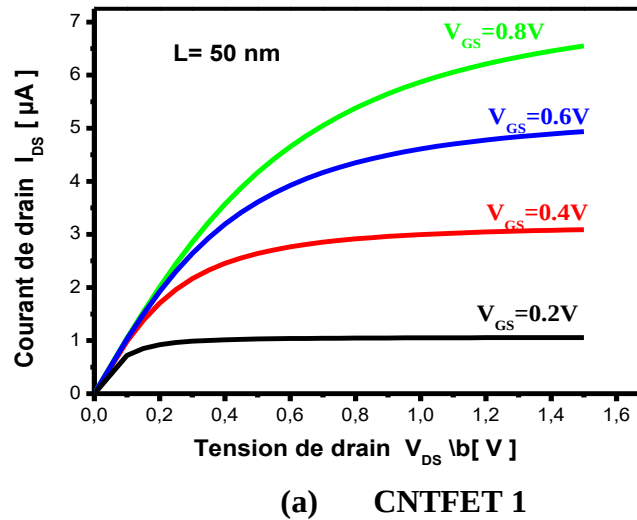


Figure III-5: Variation du courant de drain « I_{DS} » en fonction de la tension de drain « V_{DS} » pour différentes valeurs de la tension de grille « V_{GS} » pour les deux transistors : (a) CNTFET 1 avec longueur du canal $L=50$ nm et (b) CNTFET 2 avec $L=80$ nm.

La **figure III-6** représente la variation du courant de drain en fonction de la tension de grille pour trois valeurs de tension de drain ($V_{DS} = 0.6$ V, 1.2 V et 1.8 V) pour le premier

dispositif (CNTFET 1) avec $L=50$ nm. D'après cette figure, le courant de drain est apparait à partir d'une valeur de tension de grille ($V_{GS} = 0.1$ V) pour les trois valeurs de la tension de drain, cette valeur représentait la tension de seuil pour ce dispositif, puis augmente avec l'augmentation de la tension de grille.

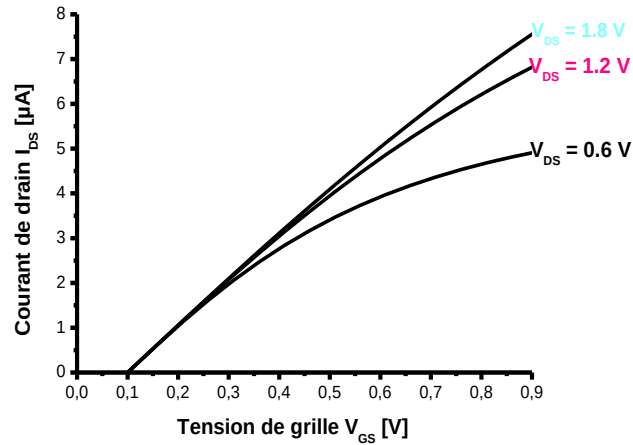


Figure III-6: Caractéristiques $I_{DS}-V_{GS}$ pour $V_{DS}=0.6$ V, $V_{DS}=0.8$ V et $V_{DS}=1.2$ V pour une longueur de canal $L=80$ nm.

La **figure III-7** représente la variation du courant de drain en fonction de la tension de drain pour différentes longueurs de grille. On constate que le courant de saturation diminue avec l'augmentation de la longueur de grille. Ceci montre l'importance de réduire la longueur de grille pour améliorer le courant de drain dans les composants CNTFET.

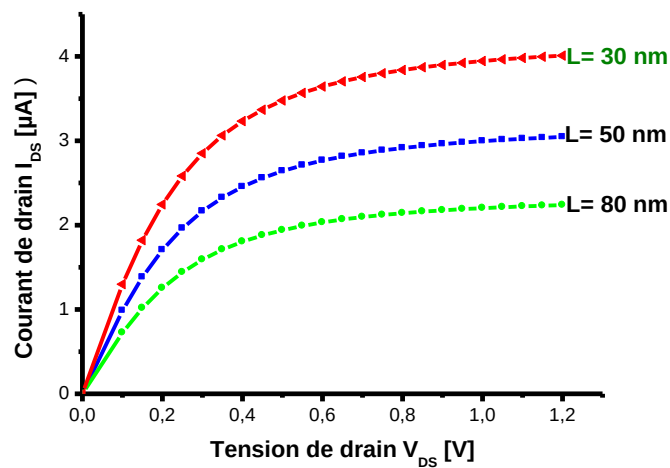


Figure III-7: Influence de la longueur de grille «L» sur les caractéristiques I-V du transistor CNTFET.

La **figure III-8** montre les caractéristiques I-V du CNTFET 1 avec des tensions de drain variant de 0 à 1V. L'augmentation de la tension de polarisation entraîne une amélioration des performances en raison d'un meilleur contrôle du canal par la grille. À des polarisations élevées, le courant peut atteindre des valeurs maximales d'environ 15 μA .

La figure III-8 montre que si l'on augmente le nombre de chiralité c'est-à-dire le diamètre du nanotube, le courant de drain augmente également.

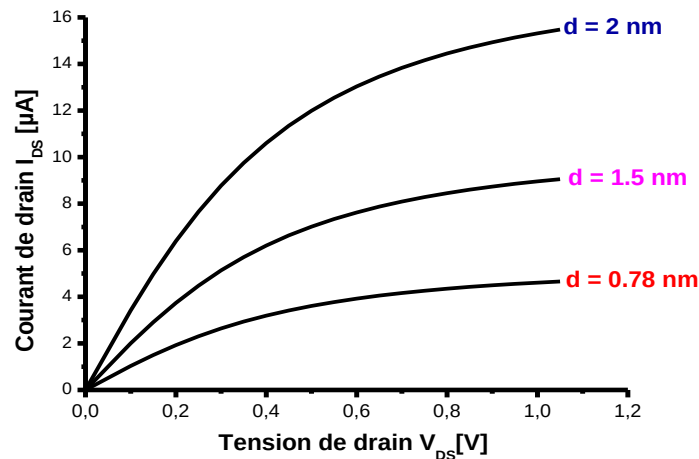


Figure III-8: Caractéristiques I_{DS} – V_{DS} pour différents diamètres du CNT ($d= 0.78$ nm, $d=1.5$ nm et 2 nm).

III.4.3. Effet des résistances parasites

Afin de mettre en évidence l'effet des résistances des contacts de source « R_s » et de drain « R_d » sur les caractéristiques I-V du SW-CNTFET [expression (III.22)] (avec $V_{GS} = 0.4$ et 0.8 V) [36], nous présentons sur la **Figure III-9**, les variations du courant de drain en fonctions des tensions de polarisations avec et sans les résistances parasites.

Il est clair que l'effet de ces résistances ne peut être négligé, car l'effet essentiel des résistances parasites diminue le potentiel appliqué sur les côtés de la zone active. Cette différence est d'environ 20% de la valeur intrinsèque et il a une influence plus évidente lorsque le courant de drain " I_{DS} " est élevé.

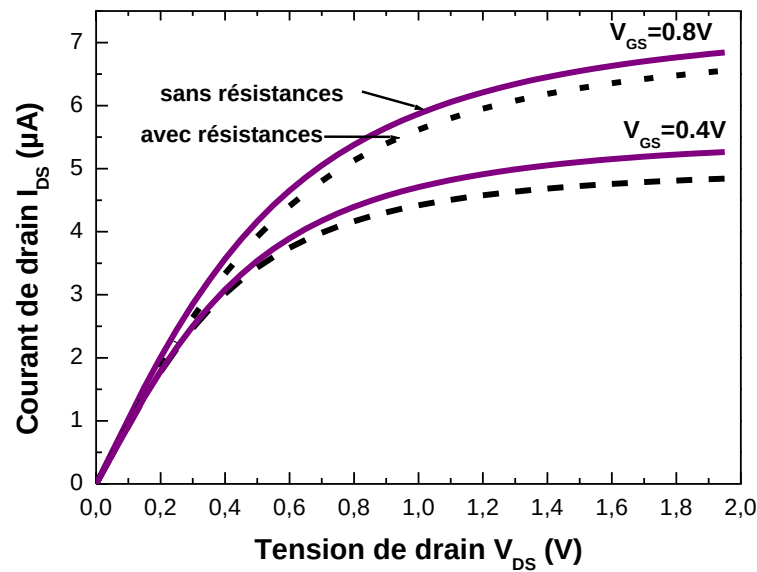


Figure III-9: Caractéristiques I_{DS} – V_{DS} avec et sans résistances parasites.

III.4.4. Variation du DIBL en fonction de la longueur du canal.

Dans les CNTFET, DIBL fait référence à la réduction de la barrière énergétique entre le CNT et l'électrode de grille. Ce phénomène peut entraîner une diminution de la tension de seuil et peut avoir un impact sur les performances du transistor, Particulièrement en ce qui concerne la dégradation du contrôle global du flux électrique dans le canal.

La **figure III-10** illustre la variation de DIBL en fonction de la tension de grille (L variait de 20 à 140 nm) pour différentes valeurs d'épaisseur de la couche d'oxyde ($t_{ox} = 1.5$; 6 et 10 nm), sur cette figure nous remarquons que le DIBL augmente à mesure que la longueur du canal diminue. Ceci montre que lorsque la longueur du canal devient très courte et atteint l'échelle nanométrique, de nombreux effets quantiques indésirables tels que la tension de seuil et le DIBL deviennent plus apparents. Ces effets malfaisants provoquent une déviation de la performance idéale des CNTFET.

La **figure III-11** montre les variations de pente sous-seuil (SS) en fonction de la longueur de grille pour différentes épaisseurs d'oxyde ($t_{ox} = 2$ nm, $t_{ox} = 5$ nm et $t_{ox} = 7$ nm). Il a été mis en évidence que la SS variait avec l'épaisseur de l'oxyde, où elle augmentait avec l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde et diminuait avec l'augmentation de la longueur de grille.

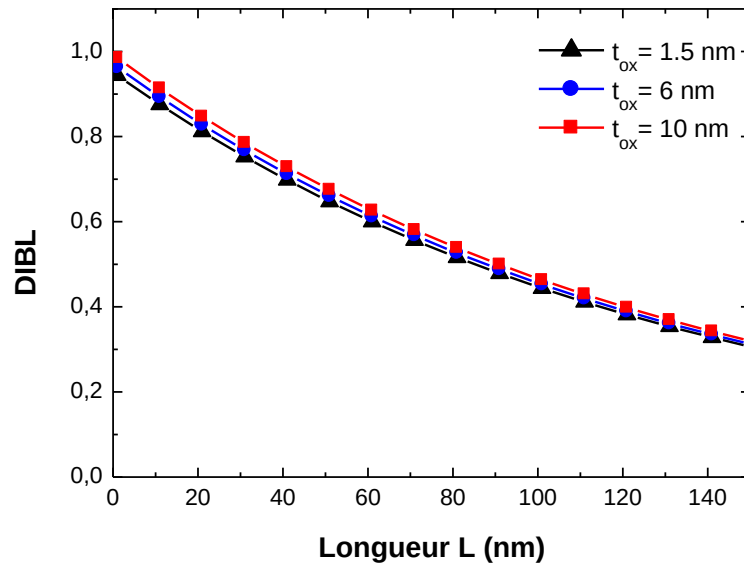


Figure III-10 : Abaissement de la barrière induite par le drain (DIBL) en fonction de la longueur du canal avec différentes épaisseurs d'oxyde $t_{ox} = 1.5$ nm, $t_{ox} = 6$ nm et $t_{ox} = 10$ nm.

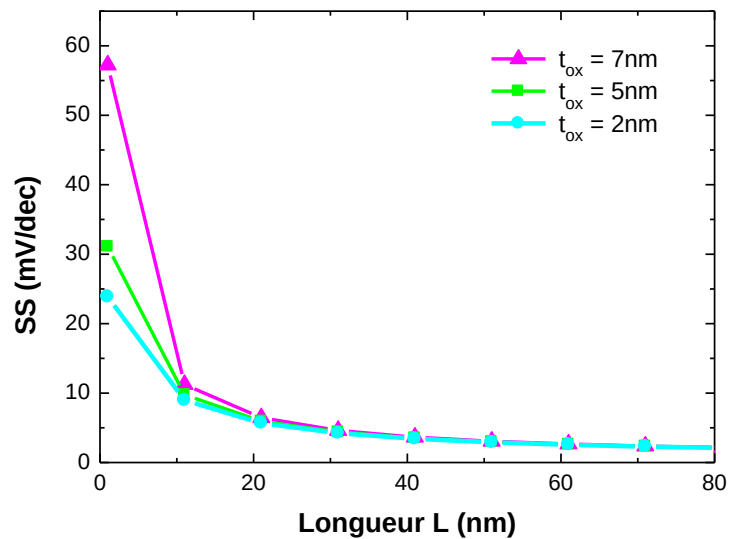


Figure III-11 : Pente sous le seuil (SS) en fonction de la longueur (L) du CNT avec différentes épaisseurs d'oxyde $t_{ox} = 2$ nm, $t_{ox} = 5$ nm et $t_{ox} = 7$ nm.

Afin d'examiner la validité du modèle présenté dans ce chapitre, la **Figure III-12** représente une comparaison des caractéristiques I-V de notre modèle (petits triangles en rouge) avec les résultats expérimentaux publiés par Lee et al (petits cercles) [3]. Nous pouvons observer sur cette figure un accord satisfaisant entre les deux résultats, ce qui confirme la validité du modèle proposé.

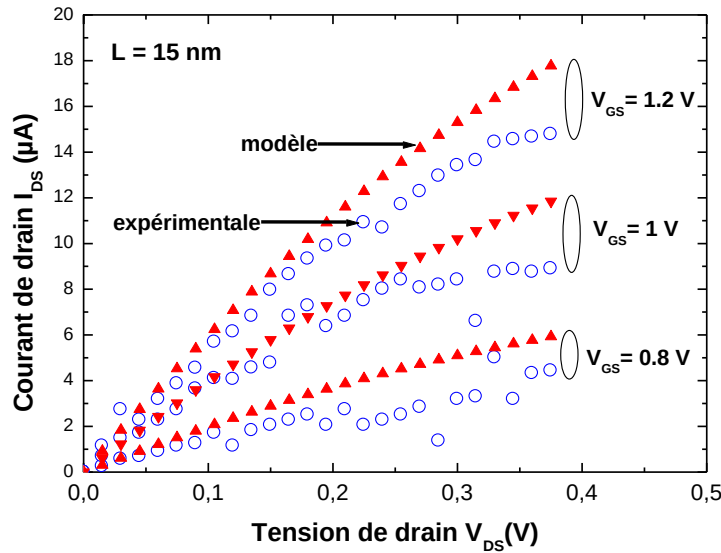


Figure III-12: Comparaison des caractéristiques I_{DS} - V_{DS} mesurées par Lee et al (cercles en bleu) [3] et simulées par notre modèle (triangles en rouge).

III.5. Conclusion

Un modèle semi-empirique de type source virtuelle (VS-CNTFET) a été présenté pour la description des caractéristiques I-V d'un transistor de nanotubes de carbone mono-feuillets (SW-CNT) de type zig-zag (10,0) avec un diamètre $d = 0,78$ nm. Le modèle de type source virtuelle basé sur le coefficient de réflexion comme le rapport du flux de porteurs rétrodiffusés des porteurs injectés dans le canal. La mobilité électronique utilisée dans ce modèle est celle des CNT à faibles champs électriques ($\mu_0 = 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$), contrairement à la plupart des autres modèles utilisant la mobilité électronique proche à celle du silicium ($\mu_0 = 1250 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$). De plus, l'impact des résistances de contact R_S et R_D sur les côtés source et drain du CNT n'a pas été négligé.

Les résultats de simulation ont été établis pour un transistor SW-CNT et montrent que : (i) l'importance de réduire la longueur de grille (mieux avec $L = 50$ nm) plus que possible pour tous les dispositifs FET. (ii) la tension de seuil du composant est 0,1V, (iii) la longueur

de grille et le diamètre des nanotubes de carbone ont un impact très important sur la performance du composant. (iv), les résistances parasites ont un effet non négligeable. (vi) le DIBL diminuait lorsque la longueur de grille augmentait. Enfin, la pente sous-seuil (SS) variait avec l'épaisseur d'oxyde et la variation de la longueur de grille. La comparaison des caractéristiques I-V de notre modèle avec les résultats expérimentaux existant dans la littérature montre un bon accord et ceci conduit à confirmer la validité du modèle présenté dans ce travail.

Références

- [1] J. Luo, L. Wei, C.S. Lee, A.D. Franklin, X. Guan, E. Pop, D.A. Antoniadis, H.S. Philip Wong, Compact model for carbon nanotube field-effect transistors including nonidealities and calibrated with experimental data down to 9-nm gate length, IEEE Transactions on Electron Devices. (2013). <https://doi.org/10.1109/TED.2013.2258023>.
- [2] S.B. and F.T. S. Roche, T. Poiroux, G. Lecarval, Simulation, modelling and characterization of quasi-ballistic transport in nanometer sized field effect transistors: from TCAD to atomistic simulation, Int. J. Nanotechnol. 7 (2010) 348–366.
- [3] C.S. Lee, E. Pop, A.D. Franklin, W. Haensch, H.S.P. Wong, A Compact Virtual-Source Model for Carbon Nanotube FETs in the Sub-10-nm Regime-Part I: Intrinsic Elements, IEEE Transactions on Electron Devices. (2015). <https://doi.org/10.1109/TED.2015.2457453>.
- [4] J. Cao, Q. Wang, H. Dai, Electromechanical Properties of Metallic, Quasimetallic, and Semiconducting Carbon Nanotubes under Stretching, Physical Review Letters. (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.157601>.
- [5] A.A. and M.J. N. M. Ismail, Thermal stability and electrical conductivity of multi walled carbone nanotube (MWCNT) /polymethyl Methacrylite (PMMA) Nanocomposite prepared via the Coagulation Method, 2nd ASEAN - APCTP Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, AIP Conf, in: 2012: pp. 212–215.
- [6] M.S.F. T. Dürkop, E.Cobas, High-Mobility Semiconducting Nanotubes, AIP Conf.Proc., in: 2003: p. 524.
- [7] R. Thibault, “Etude de nano- systèmes électro-mécaniques (NEMS) à base de nanotubes de carbone pour applications hyperfréquences”,thèse de doctorat, Université Paul Sabatier,Toulouse III, 2008.
- [8] H. Suzuura and T. Ando, Phonons and electron-phonon scattering in carbon nanotubes, Physical Review B. 65 (2002).
- [9] G. Pennington, N. Goldsman, Semiclassical transport and phonon scattering of electrons in semiconducting carbon nanotubes, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 68 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.045426>.
- [10] J.T. and P.A. V.Perebeinos, Electron-phonon interaction and transport in semiconducting carbon nanotubes, Physical Review Letters. (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.086802>.
- [11] J.L.M. C.G. Sodini, P.K. Ko, The Effect of High Fields on MOS Device and Circuit Performance, IEEE Trans. Electron Devices. 31 (1984) 1386–1393.
- [12] G.O. and A.A.-Q. C. Canali, C. Jacoboni, F. Nava, Electron drift velocity in silicon, Physical Review B. 12 (1975) 2265–2284.
- [13] A.S. and M.V. C. Lombardi, S. Manzani, A physically based mobility for numerical simulation of non-planar devices, IEEE Trans. on CAD. 7 (1988) 1164–1171.

- [14] D.C.Y. Chek, M.L.P. Tan, M.T. Ahmadi, R. Ismail, V.K. Arora, Analytical modeling of high performance single-walled carbon nanotube field-effect-transistor, *Microelectronics Journal*. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2010.05.008>.
- [15] M. Dürkop, T. Getty, S. A. Cobas, Enrique, M. S. Fuhrer, Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes, *Nano Letters*. (2004). <https://doi.org/10.1021/nl034841q>.
- [16] B.J. Van Wees, Quantized conductance of point contacts in a two dimensional electron gas, *Physical Review Letters*. 60 (1988) 848.
- [17] R. Landauer, Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction, *IBM Journal of Research and Development*. 1 (1957).
- [18] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K, 1995.
- [19] M. Bescond, *Modelisation et simulation du transport quantique dans les transistors MOS nanometrique*, thèse de Doctorat, Université de Provence, 2004.
- [20] S. Soliveres, *Caracterisation de la conduction et du bruit basse frequence dans des macro et nano structures a base de nanotube de carbone*, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 2006.
- [21] M.L. C. Delerue, *Nanostructures Theory and Modelling*, Springer, 2004.
- [22] M. Lundstrom, *Fundamentals of Carrier Transport*, 2nd ed, Cambridge University Press, 2000. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511618611>.
- [23] Z. Ren, *Nanoscale MOSFETS: physics, simulation and design*, thèse de Doctorat, Université de Purdue, 2001.
- [24] A. Rahman and M. Lundstrom, A Compact Scattering Model for the Nanoscale Double-Gate MOSFET, *IEEE Trans. Electron Devices*. 49 (2002) 481–489.
- [25] V. Barral, *Etude, simulation et caracterisation du transport quasi-balistique dans les dispositifs nanometrique*, Thèse de Doctorat, Université de Provence, 2008.
- [26] L.F.M. and J.P. D. Jimenez, J. J. Saenz, B. Iniguez, J. Sune, A unified compact model for the ballistic quantum wire and quantum well MOSFET, *Journal of Applied Physics*. 94 (2003) 1061–1068.
- [27] E.S. and L.S. P. Palestri, D. Esseni, S. Eminent, C. Fiegna, Understanding Quasi-Ballistic Transport in Nano-MOSFETs: Part I-Scattering in the Channel and in the Drain, *IEEE Trans. Electron Devices*. 52 (2005) 2727–2735.
- [28] L.S. R. Clerc, P. Palestri, On the Physical Understanding of the kT-layer Concept in Quasi-Ballistic Regime of Transport in Nanoscale Devices, *IEEE Trans. Electron Devices*. 53 (2006).
- [29] G. Gildenblat, One-flux theory of a nonabsorbing barrier, *Journal of Applied Physics*. 91 (2002) 9883–9886.
- [30] G.G. H. Wang, Scattering Matrix Based Compact MOSFET Model, in: *IEDM*

Technical Digest, 2002: pp. 125–128.

- [31] A. Khakifirooz, O.M. Nayfeh, D. Antoniadis, A simple semiempirical short-channel MOSFET current-voltage model continuous across all regions of operation and employing only physical parameters, IEEE Transactions on Electron Devices. 56 (2009) 1674–1680. <https://doi.org/10.1109/TED.2009.2024022>.
- [32] J.L.A. S.Martinie, S. Vedraïne, D. Munteanu, G. Le Carval, V. Barral, Numerical simulation of quasi-ballistic transport in fully-depleted SOI and double-gate MOSFETs: application to the analysis of circuit performances, in: Fringe-ESSDERC (Ed.), Fringe-ESSDERC, Edinburgh, Scotland, 2008.
- [33] T.M. H. Tsuchiya, K. Fujii, A quantum-Corrected Monte Carlo Study on Quasi-Ballistic Transport in Nanoscale MOSFETs, IEEE Trans. Electron Devices. 53 (2006) 2965–2971.
- [34] P.. C. and C.. C. M.J. Chen, H.T Huang, K.C Huang, Temperature dependent channel backscattering coefficients in nanoscale MOSFETs, IEDM Technical Digest. (2002) 39–42.
- [35] F. Bertz, the Bethe condition for thermionic emission near an absorbing boundary, Solid-State Electronics. 28 (1985) 1007–1013.
- [36] M.S.L. M. A. Alam, S. Tanaka, A Small-Signal, One-Flux Analysis of Short- Base Transport, Solid-State Electronics. 38 (1995) 177–182.
- [37] L.S. M. Zilli, P. Palestri, D. Esseni, On the experimental determination of channel back-scattering in nanoMOSFETs, IEDM Technical Digest. 28 (2007) 105–108.
- [38] M. Stockinger, Optimization of Ultra-Low-Power CMOS Transistors, Université de Wien, Autriche, 2000.
- [39] S. Khemissi, Modélisation Non Linéaire des Composants à Effet de Champ, Université de Constantine, 2009.

Conclusion générale

La recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs et des nouveaux dispositifs pour remplacer le silicium et le MOSFET devrait conduire à une nouvelle révolution dans l'industrie électronique. La nanotechnologie est un secteur innovant et prometteur qui offre de nombreuses perspectives d'applications. Pour que les attentes placées en eux deviennent réalité, de gros efforts sont nécessaires en recherche fondamentale et appliquée. Le nanotube de carbone (CNT) est l'un des candidats les plus prometteurs à ce jour pour amener le transistor à effet de champ (FET) à l'échelle nanométrique. Les transistors à effet de champ à nanotubes de carbone (CNTFET) font aujourd'hui partie des dispositifs susceptibles de remplacer la technologie CMOS. De nombreuses recherches sont en cours pour déterminer les propriétés des transistors à nanotubes de carbone (CNTFET).

Au cours de ce travail nous avons présenté :

Un état de l'art des nanotubes de carbone ainsi que des transistors CNTFET, nous avons commencé par une recherche bibliographique détaillée sur les CNT, nous avons décrit leurs structures et leurs propriétés ainsi que leurs importance tant dans le domaine des nanosciences que du point de vue de leurs applications, nous avons expliqué aussi les processus de fabrication de ces nano-objets et montré quelques propriétés électriques importantes avec le domaines d'utilisation. Ensuite, Nous avons assemblé notre étude sur l'utilisation des nanotubes de carbone dans le domaine de nanoélectronique, où nous avons cité les transistors à effet de champ à base de nanotube de carbone dites CNTFET, Dans ce contexte, nous avons présenté leurs structures de base ainsi que leurs propriétés et caractéristiques physiques spécifiques, ce qui ouvrent de nouvelles perspectives et la possibilité d'exercer de nouvelles fonctions non accessibles aux autres composants, plus conventionnels.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit est consacré à l'étude des propriétés électriques des nanotubes de carbone. Un modèle mathématique basé sur la physique des CNT a été présenté en détails. Ensuite, une simulation numérique est effectuée sur la base des expressions et équations fournies précédemment. Enfin, les résultats obtenus sont présentés et expliqués dans la deuxième partie de ce chapitre. Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la température, du vecteur d'onde, et de quelques paramètres géométriques du CNT comme le diamètre et la longueur sur les propriétés électroniques des CNT.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté un modèle semi-empirique de type source virtuelle d'un transistor à effet de champ à base de nanotubes de carbone mono feuillet de type zigzag (10.0). Les expressions mathématiques du modèle (loi de mobilité, expression du courant en mode quasi-balistique, prise en compte de le coefficient de réflexion) sont montrées en détails ainsi que l'étude simulatrice et les résultats obtenus.

Notre objectif principal a été d'examiner l'effet de quelques paramètres (chiralité, longueur de canal, épaisseur d'oxyde de grille) sur la performance des dispositifs étudiés. De plus, une analyse comparative a été effectuée entre les résultats du modèle étudié et ceux des travaux réalisés par d'autres groupes de chercheurs.

En conclusion, le transistor à nanotubes de carbone CNFET est un dispositif de recherche et d'amélioration pour devenir un dispositif de commutation efficace. Il est cependant encore loin de devenir un dispositif commercial dans l'industrie électronique, mais les chercheurs font des efforts considérables pour améliorer ses performances afin de remplacer les MOSFET au cœur des applications numériques.

Résumé : Depuis la découverte des nanotubes de carbone (CNT) par Ijima en 1991, une intense activité de recherche s'est développée autour de ces nano-matériaux caractérisés par de multiples propriétés physiques remarquables. Les CNT ont stimulé des recherches dans des domaines très variés, tant au niveau académique et fondamental qu'au sein d'unités de recherche industrielle. De nombreuses applications sont envisagées aussi, pour la simulation et la réalisation de composants électroniques à base de ces nano-objets.

L'objectif principal de ce travail se base sur la recherche d'une nouvelle modélisation des propriétés électroniques (transport quasi balistique des porteurs de charge, densité de courant électrique, la mobilité des électrons, la conductivité et la résistivité électriques) des nanotubes de carbone. Le travail qui est réalisé se concentre d'un côté sur une étude théorique suivie par une simulation numérique des phénomènes de transport dans les nanotubes de carbone mono-paroi, et de l'autre côté sur les applications de ce modèle qui pourraient exploiter dans la modélisation des composant à base de ces nano-objets (CNTEFET's). L'étude théorique et les méthodes numériques ainsi que les résultats obtenus grâce à ce travail sont présentés, détaillés, discuté et comparés avec ceux de la littérature.

Mots-clés: Nanotubes de carbone; CNT; Propriétés électroniques; CNTFET, Modélisation; Simulation.

Abstract: Since the discovery of carbon nanotubes (CNT) by Ijima in 1991, an intense research activity has developed around these nano-materials characterized by multiple remarkable physical properties. CNTs have stimulated research in very varied fields, both at the academic and fundamental levels and within industrial research units. Many applications are also envisaged, for the simulation and production of electronic components based on these nano-objects. The main objective of this work is based on the search for a new modeling of the electronic properties (quasi-ballistic transport of charge carriers, electric current density, electron mobility, electrical conductivity and resistivity) of carbon nanotubes. The work that is carried out focuses on one side on a theoretical study followed by a numerical simulation of transport phenomena in single-walled carbon nanotubes, and on the other side on the applications of this model that could be used in the modeling of components based on these nano-objects (CNTEFET's). The theoretical study and numerical methods as well as the results obtained through this work are presented, detailed, discussed and compared with those in the literature.

Keywords: Carbon nanotubes; CNT; Electronic properties; CNTFET, Modeling; Simulation.

ملخص: منذ اكتشاف إيجيما لأنابيب الكربون النانوية في عام 1991، تطور نشاط بحثي مكثف حول هذه المواد النانوية التي تتميز البحث في مجموعة واسعة من المجالات، سواء على المستوى الأكاديمي أو CNTs بخصائص فيزيائية رائعة متعددة. وقد حفزت الأساسي أو داخل وحدات البحوث الصناعية. ومن المتوقع أيضاً وجود العديد من التطبيقات لمحاكاة وإنتاج المكونات الإلكترونية المعتمدة على هذه الأجسام النانوية.

يعتمد الهدف الرئيسي لهذا العمل على البحث عن نمذجة جديدة للخصائص الإلكترونية (النقل شبه الباليستي لحاملات الشحنة، كثافة التيار الكهربائي، حركة الإلكترون، التوصيل الكهربائي والمقاومة) لأنابيب الكربون النانوية. يركز العمل الذي يتم تنفيذه في جانب على دراسة نظرية يتبعها محاكاة عددية لظاهرة النقل في أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار، ومن جانب آخر على تطبيقات هذا يتم عرض وتفصيل (CNTEFET) النموذج والتي يمكن استغلالها في نمذجة المكونات المعتمدة على هذه الكائنات النانوية ومناقشة ومقارنة الدراسة النظرية والأساليب العددية وكذلك النتائج التي تم الحصول عليها من خلال هذا العمل مع تلك الموجودة في الأدبيات.

الكلمات المفتاحية: أنابيب الكربون النانوية . CNT , الخصائص الإلكترونية, CNTFET , النمذجة, محاكاة.