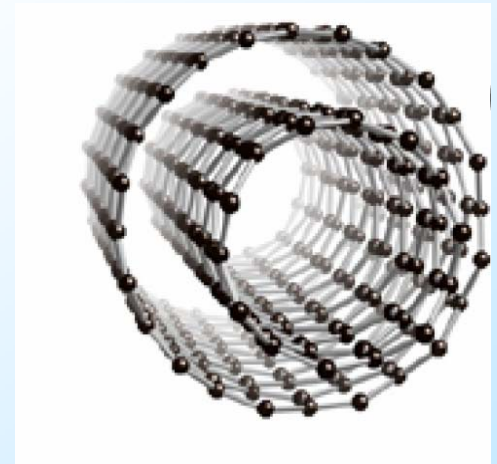
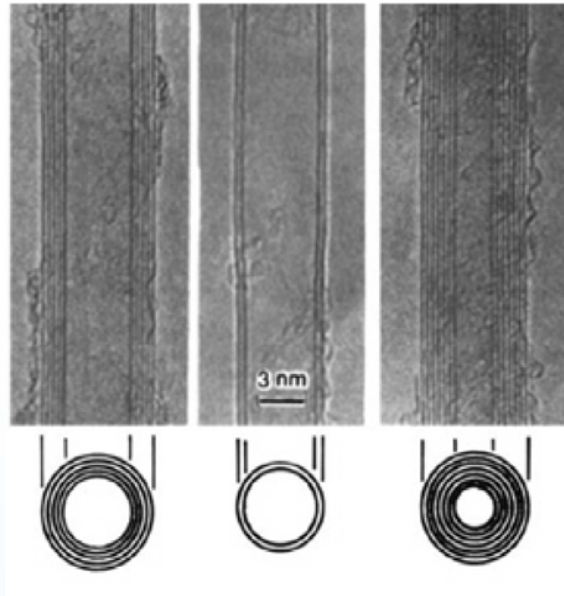




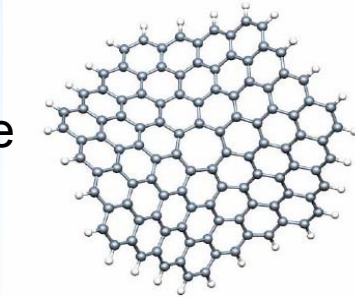
## Les Nanotubes de Carbone



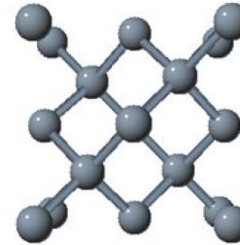
# Quelques données historiques...

Jusqu'en 1985, seulement 2 états cristallins connus du carbone

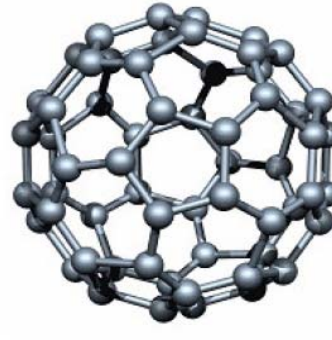
graphite



diamant



1985: découverte des Fullerènes



1991: découverte des nanotubes de carbone par Iijima

Propriétés mécaniques et électroniques remarquables

Taille nanométrique  $\Rightarrow$  nombreuses possibilités d'applications

# Plan

---

## I Présentation générale des nanotubes de carbone

- description générale
- propriétés géométriques

## II Propriétés électroniques des nanotubes de carbone

- orbitales hybrides du carbone
- structure de bandes dans le modèle des liaisons fortes
- variétés métalliques et semi-conductrices des nanotubes
- quelques corrections à apporter au modèle

## III Applications des nanotubes de carbone

- applications liée aux propriétés électroniques
- applications liée aux leurs propriétés mécaniques

# Les nanotubes de carbone

---

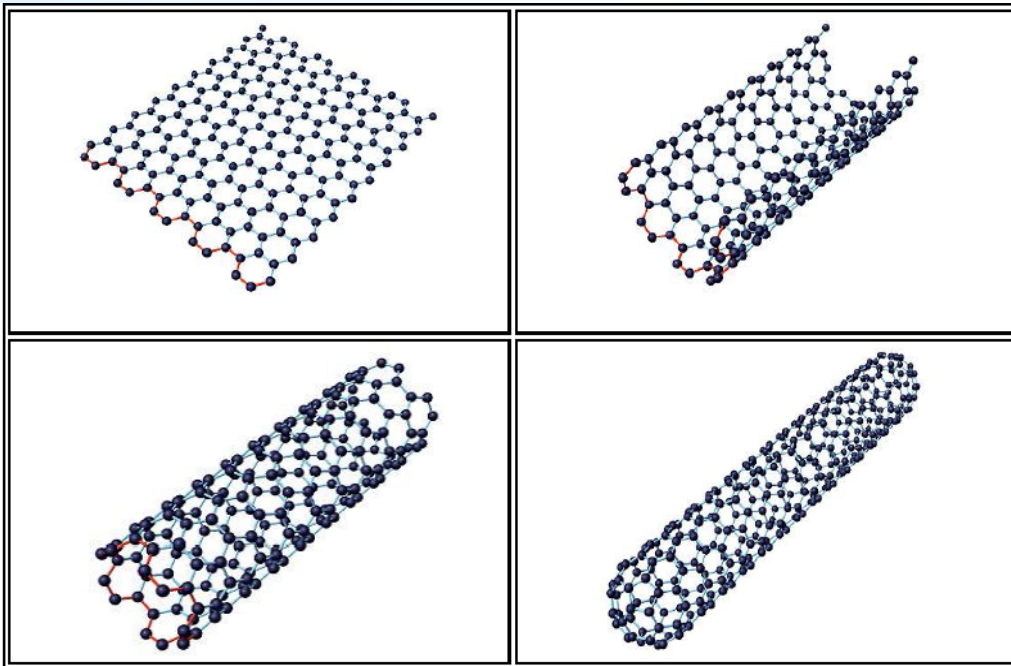
## I Présentation générale des nanotubes

- description générale
- propriétés géométriques de base

# Nanotubes et graphène

Graphène: un plan unique de la structure du graphite

⇒ atomes de carbones arrangés selon un réseau hexagonal



Possibilité de considérer les nanotubes de carbones comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même, et fermée aux bouts

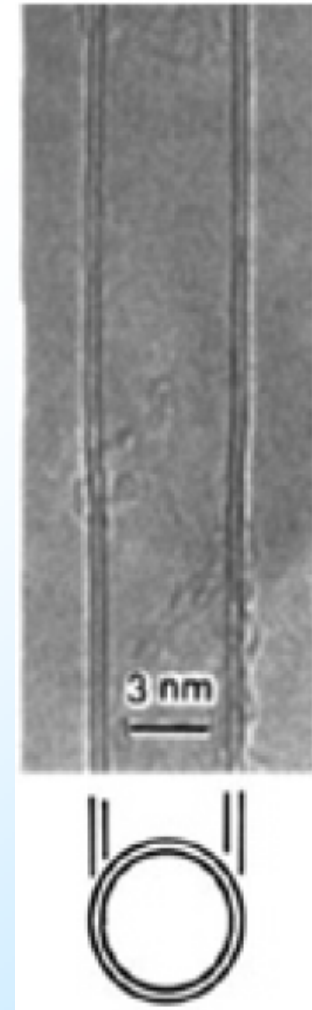
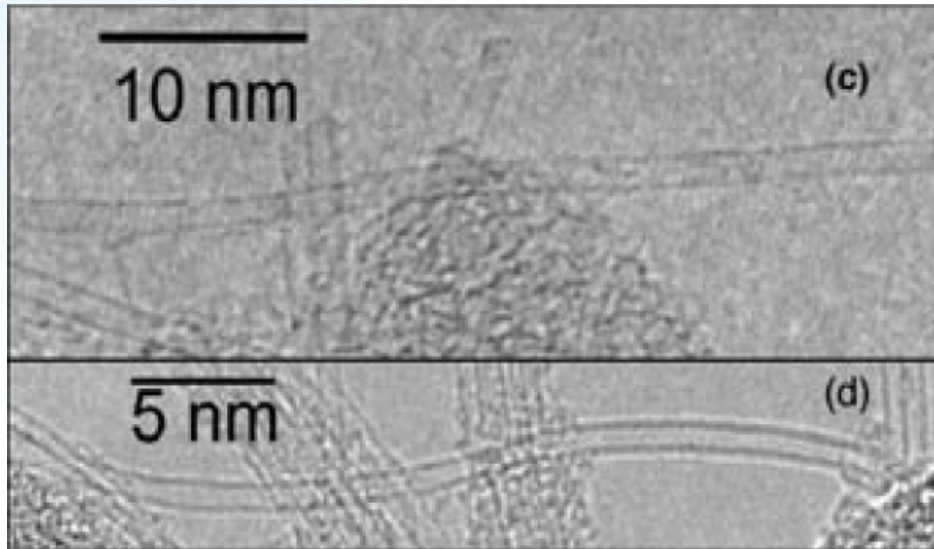
Plusieurs hélicités possibles

# Propriétés morphologiques

## Dimensions:

Diamètre d'environ 0,6 à quelques nm

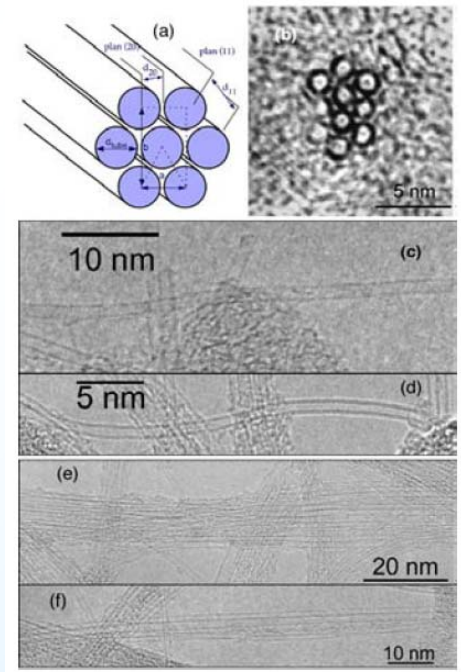
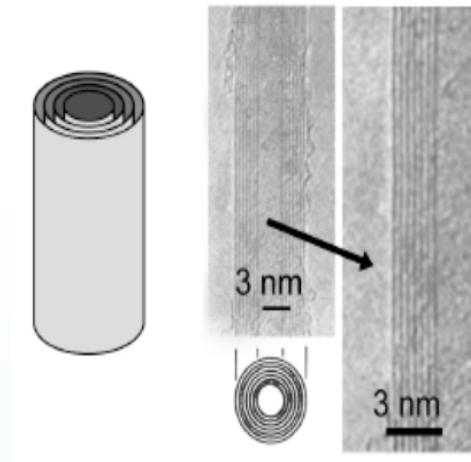
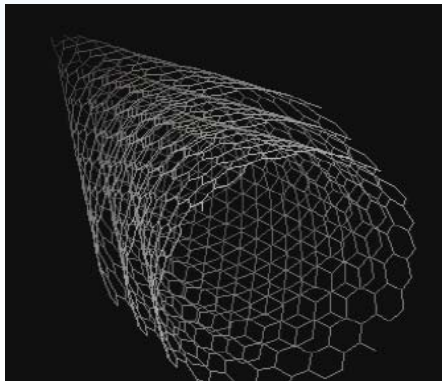
Longueur de 100 nm à quelques millimètres



# Propriétés morphologiques

Assemblages selon 2 modes:

- Nanotubes monofeuillets se regroupant en fagots (jusqu'à quelques dizaines)
- Emboîtement coaxial des nanotubes les uns dans les autres



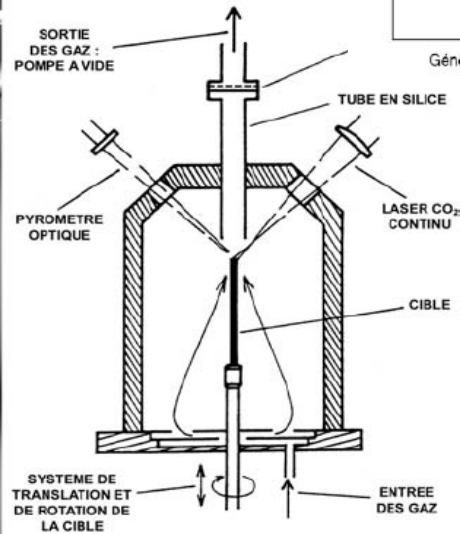
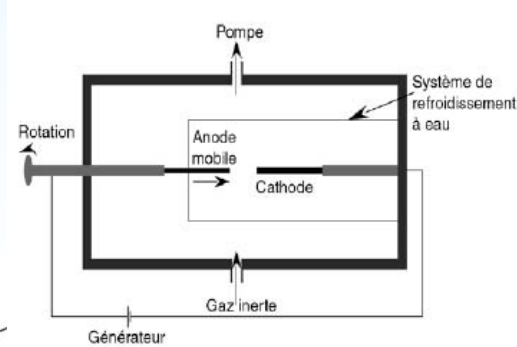
L'assemblage dépend fortement des mécanismes de fabrication des nanotubes



# Processus de fabrication

## Procédés haute température ( $T > 3000^{\circ}\text{C}$ )

Arc électrique: passage d'un fort courant entre deux électrodes en graphite



Vaporisation laser: faisceau laser focalisé sur cible de poudre de graphite compactée

## Procédés basse température

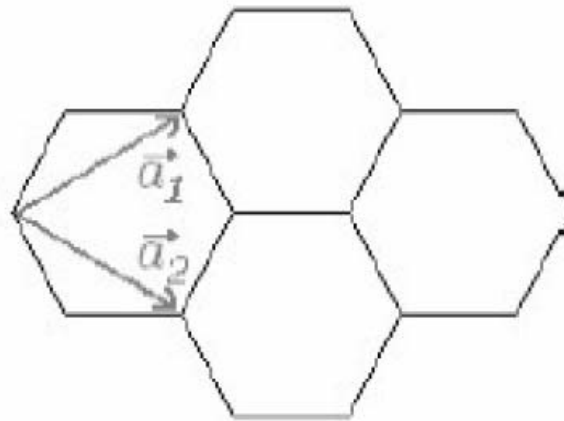
Décomposition catalytique d'un gaz carboné sur des particules métalliques



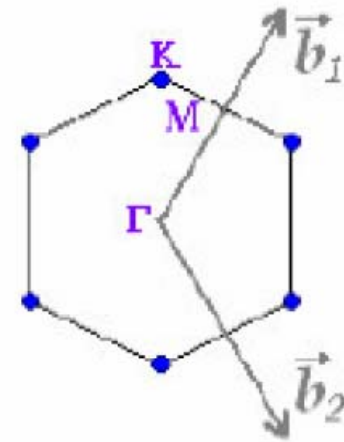
# Motivations de l'étude des propriétés géométriques

## Caractéristiques:

- réseau hexagonal
- réseau réciproque hexagonal
- 2 atomes par maille
- 2 vecteurs ( $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  permettent d'obtenir tout le réseau)



Réseau direct



Réseau réciproque

# Le vecteur chiral

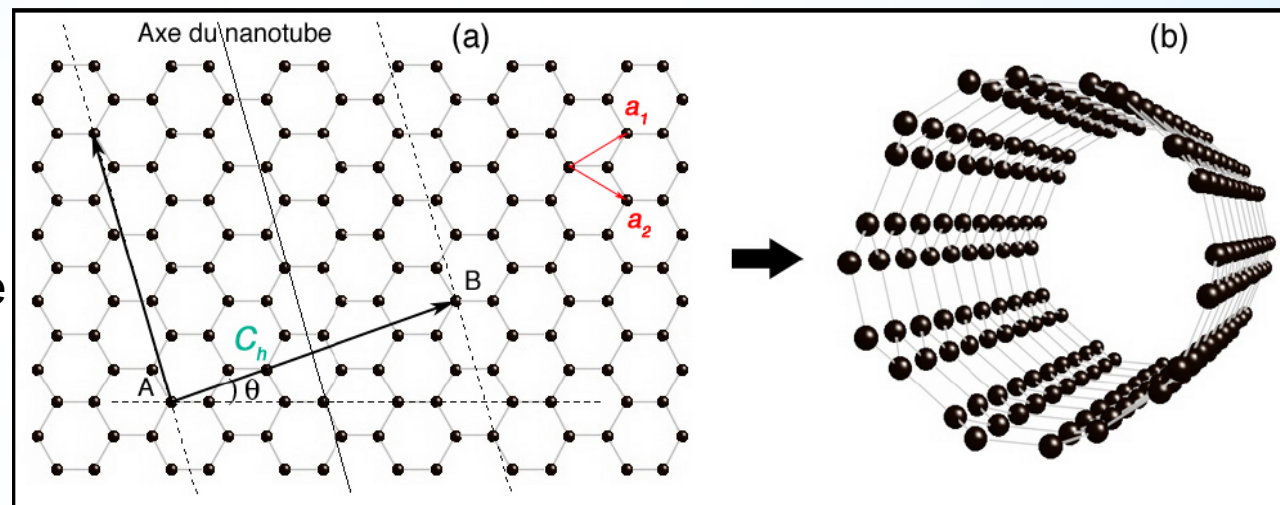
Plusieurs enroulements possibles autour de l'axe générateur (différentes directions)

Influe sur les propriétés électroniques (passage d'un comportement métallique à semi-conducteur, cf. partie II)

## Vecteur Chiral

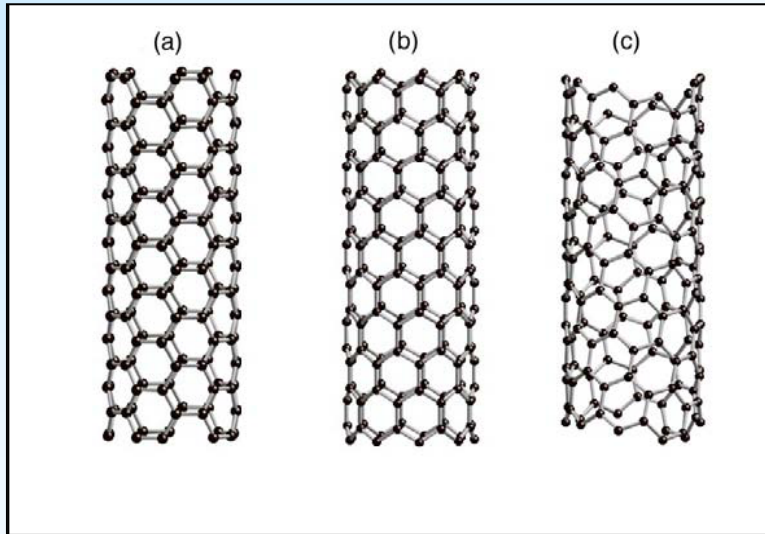
$$\mathbf{C}_h = n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2$$

- Indexe les différentes configurations
- Correspond au périmètre du nanotube ( $C_h = 2 \pi R$ )
- $\mathbf{C}_h$  orthogonal à l'axe du nanotube



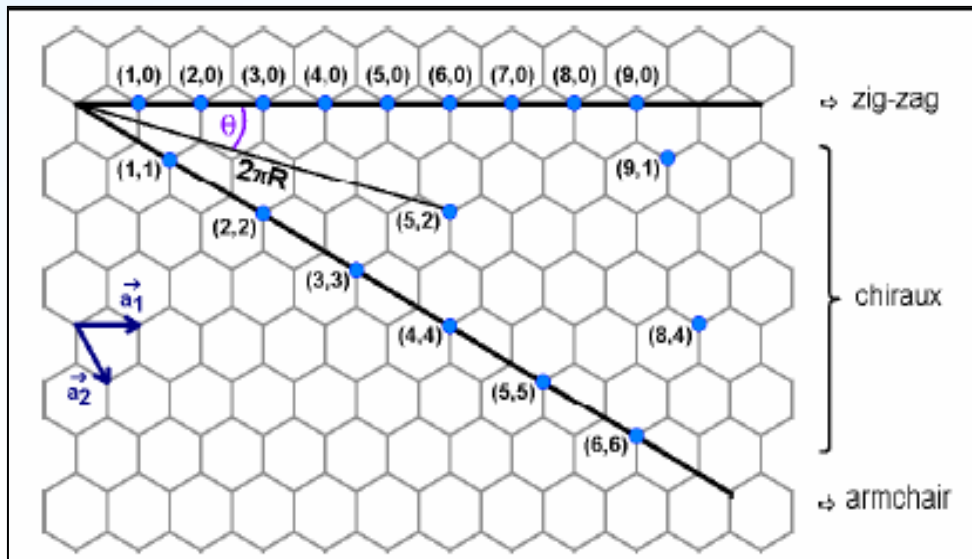
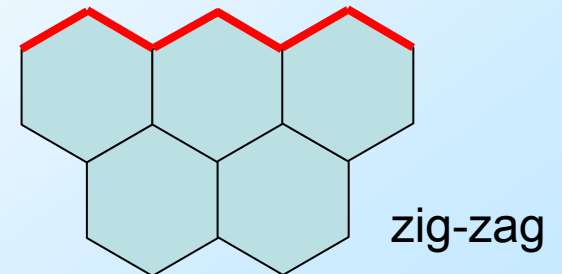
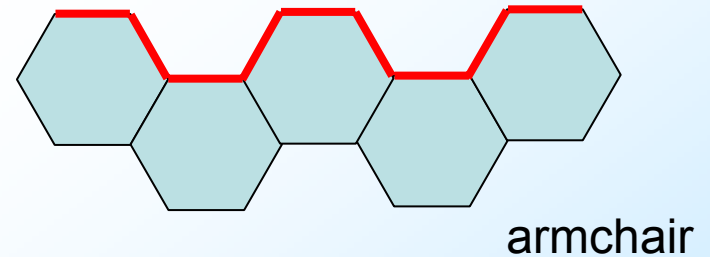
(n,m): indices d'Hamada

# Le vecteur chiral et les trois configurations

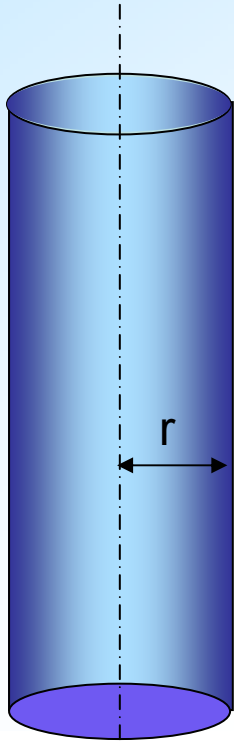


$$\mathbf{C}_h = n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2$$

- $\Theta = 0$  zig-zag
- $\Theta \in [0, 30]$  chiral
- $\Theta = 30$  armchair

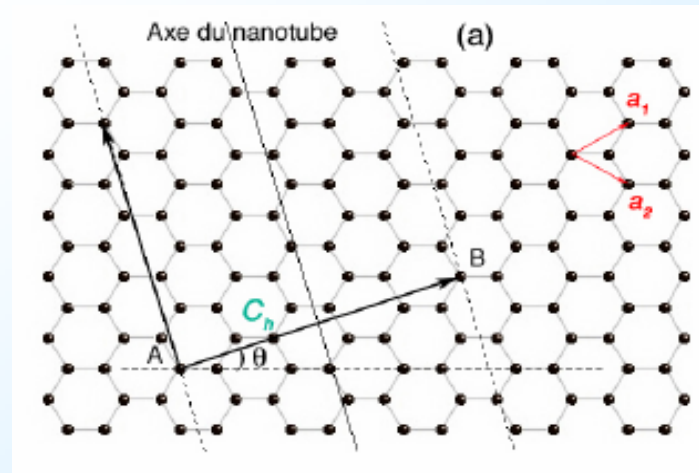


# Propriétés morphologiques et vecteur chiral



$$r = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} a_{C-C} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right)$$



# Les nanotubes de carbone

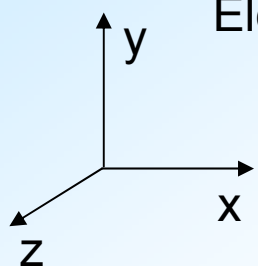
---

## II Propriétés électroniques des nanotubes de carbone

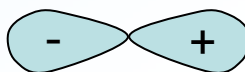
- orbitales hybrides du carbone
- structure de bandes dans le modèle des liaisons fortes
- variétés métalliques et semi-conductrices des nanotubes
- quelques corrections à apporter au modèle

# Orbitales hybrides du carbone

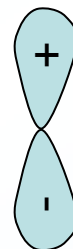
Structure électronique du carbone:  $Z=6 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^2$   
 Électrons de valence répartis sur les orbitales 2s et 2p



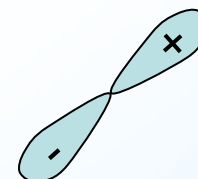
s



$p_x$



$p_y$



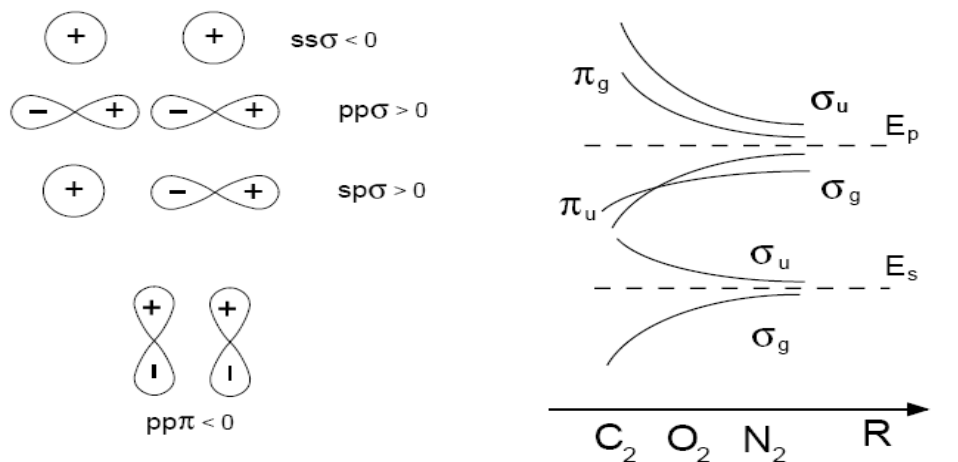
$p_z$

Sur un atome donné:

Matrice du hamiltonien dans la base  $\{s, p_x, p_y, p_z\}$

$$\begin{pmatrix} E_s & & & 0 \\ & E_p & & \\ & & E_p & \\ 0 & & & E_p \end{pmatrix}$$

Couplage entre deux atomes dans une méthode de CLOA:  
 Matrice de transfert  $t_{a,b}$



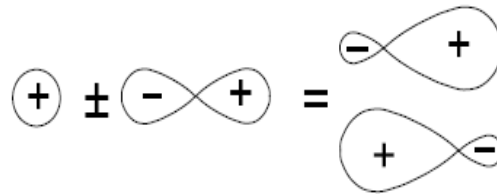


# Orbitales hybrides du carbone

A courte distance interatomique, les intégrales de transfert sont grandes devant  $E_p - E_s$

⇒ On choisit de nouvelles fonctions de base plus adaptées à ce fort couplage

Exemple 1D:  $|s\rangle, |p_x\rangle$  remplacé par  $|s+p_x\rangle/\sqrt{2}, |s-p_x\rangle/\sqrt{2}$  :

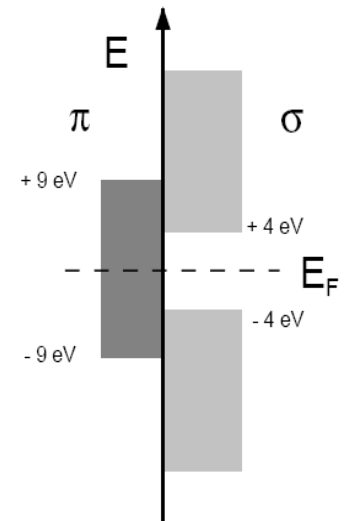
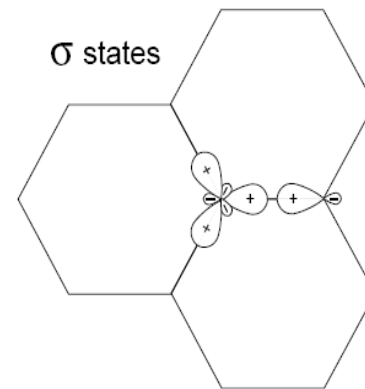


Orbitales  $sp^1$

Pour le carbone, 3 orbitales  $sp^2$  formées à partir de  $s, p_x, p_y + p_z$

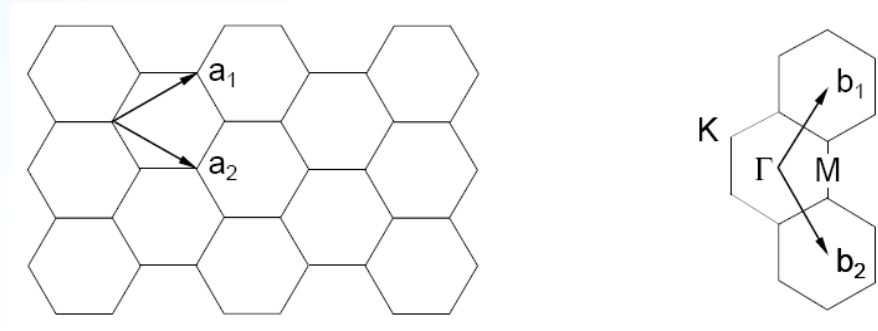
Ces nouvelles orbitales privilégient certaines directions de l'espace, et on ne conserve les intégrales de transfert qu'entre ces directions.

⇒ Propriétés différentes pour les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$



# Structure de bandes dans le modèle des liaisons fortes

Rappel: réseau direct  
et réseau réciproque  
(2 atomes par maille)



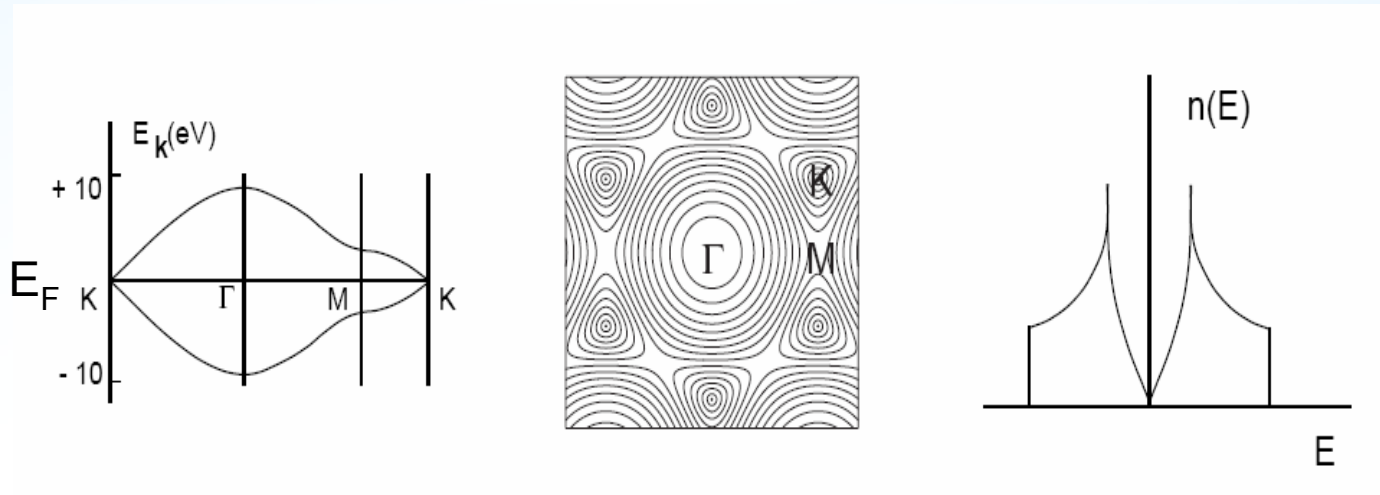
- Recherche de la fonction d'onde générale sous forme de CLOA
  - Utilisation du modèle des liaisons fortes: on ne prend en compte que les interactions entre plus proches voisins, et les intégrales de transfert sont remplacées par les couplages  $p p \pi$
  - Conditions aux limites parfaitement périodiques car structure cylindrique et diamètre très petit devant la longueur (dans un rapport  $>1000$ )
- ⇒ Très bon cadre d'application du théorème de Bloch

# Structure de bandes dans le modèle des liaisons fortes

Valeurs propres du hamiltonien obtenu dans le modèle décrit précédemment (avec  $E_p=0$ ):

$$E(\mathbf{k}) = \pm pp\pi \sum_{\alpha} \exp i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_{\alpha}$$

$$E(\mathbf{k}) = \pm pp\pi [3 + 2(\cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 + \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 + \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2))]^{1/2}$$



Structure de bandes: gap nul aux sommets de la maille réciproque

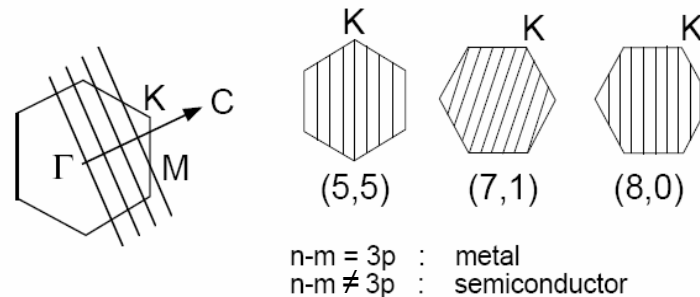
# Variétés métalliques et semi-conductrices des nanotubes

Quantification du vecteur  $\mathbf{k}$  en raison des conditions aux limites périodiques:

$$\underline{\mathbf{k} \cdot \mathbf{C} = p 2\pi, p \text{ entier}}$$

Définit des lignes de  $\mathbf{k}$  autorisé, orthogonales à  $\mathbf{C}$

⇒ Le caractère métallique ou semi-conducteur du nanotube dépend du passage ou non d'une de ces lignes par un sommet K où le gap est nul



Transcription de cette condition sur les indices de Hamada qui définissent l'hélicité du tube:

**$n - m = 3p \Rightarrow \text{métal}$**

**$n - m \neq 3p \Rightarrow \text{semi-conducteur}$**

# Quelques corrections à apporter au modèle

---

Quelques effets susceptibles de modifier les conclusions précédentes:

- Effet de la courbure pour les tubes de très faible rayon (qqs angströms)

- Rassemblement des nanotubes en faisceaux



- Tubes multiples encastrés les uns dans les autres



# Les nanotubes de carbone

---

## III Applications des nanotubes

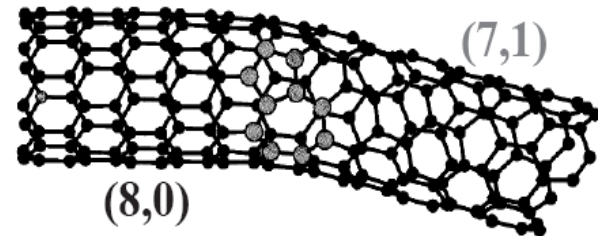
- applications liée aux propriétés électroniques
- applications liées aux propriétés mécaniques



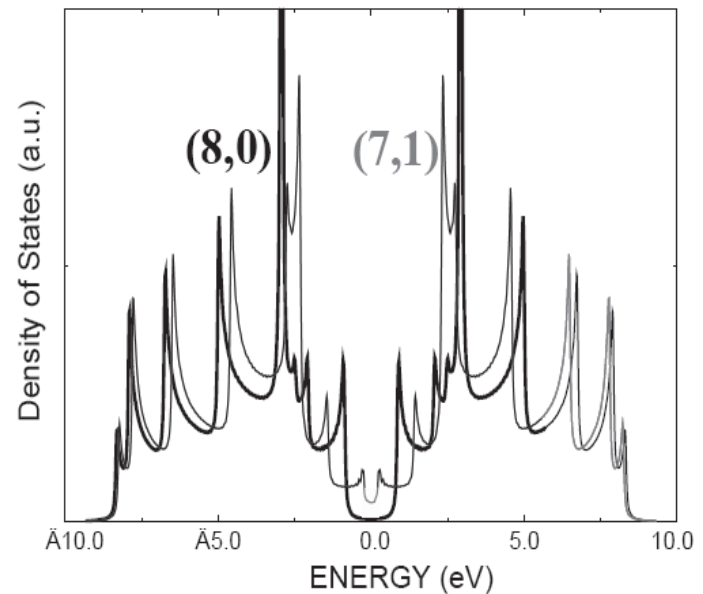
# Modification des propriétés dues à des défauts

Plusieurs défauts pouvant modifier complètement les propriétés électroniques:

- Présence de pentagones, heptagones
- Trous
- Dopants



Possibilité de faire des jonctions métal/semi-conducteur, semi-conducteur/ semi-conducteur...



# Utilisation des nanotubes dans les circuits électroniques

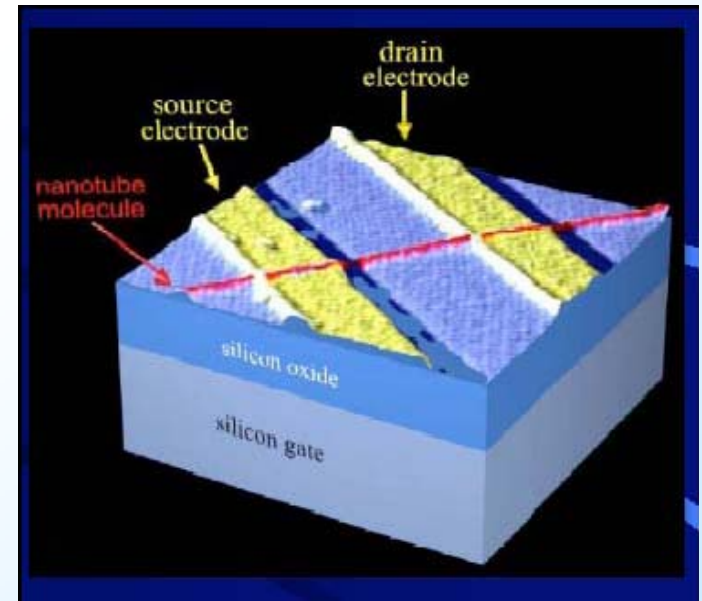
Faisabilité de circuits électroniques constitués uniquement de carbone, avec diodes et transistors

Réalisation de diodes et de transistors à effet de champ déjà effectuée

Bonnes propriétés de conductivité thermique : jusqu'à  $6000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$   
(celle du diamant est de  $3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

Stables dans l'air jusqu'à  $1050 \text{ }^\circ\text{K}$

Possibilité d'être traversés par des courants de  $109 \text{ A.cm}^{-2}$



# Source d'électrons pour l'émission de champ

La finesse des extrémités du nanotube en fait la meilleure pointe à meilleur pouvoir d'émission sous champ électrique.

De nombreuses applications pratiques:

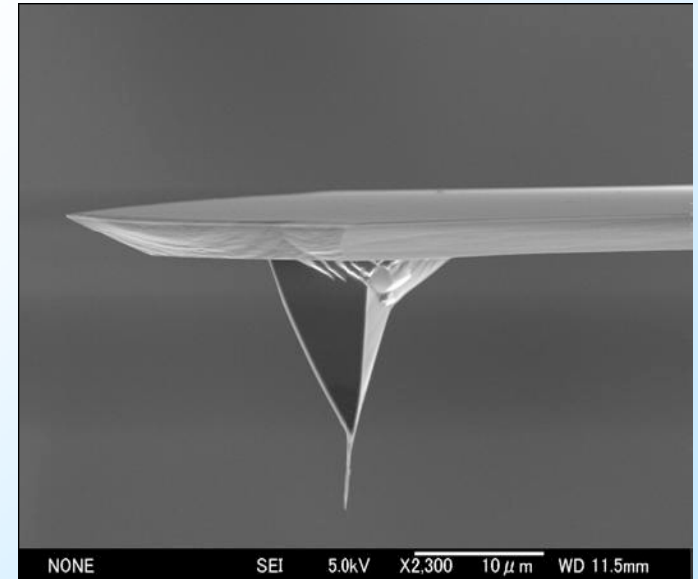
Réalisation d'écrans plats

(procédé de Motorola permet de synthétiser les nanotubes directement sur du verre grâce à un catalyseur et donc d'élaborer des écrans plats en utilisant cette propriété)

Amplification de micros-ondes

Radiographie X portable

Sondes pour microscopie de surface



# Propriétés mécaniques

---

Module d'Young très élevé:

valeur théorique: 1 TPa,

valeurs mesurées comprises entre 0.8 et 5 TPa

(acier le plus résistant, 0.2TPa!)

Coefficient de Poisson: 0.261

Élasticité très importante, les rend réversibles à la plupart des déformations

Utilisation comme renforcement de fibres:

Supportent bien la compression

Accroissent la dureté des composites en absorbant l'énergie

(mais quelques difficultés techniques)

# Bibliographie

---

- Electronic Structure : F. Ducastelle, X. Blase, J.-M. Bonard, J.-Ch. Charlier, and P. Petit
- Effet de l'application d'un champ électrique dans la synthèse de nanotubes de carbone par vaporisation laser CO<sub>2</sub> : Noël HADDAD
- Etude des propriétés optiques des nanotubes de nitrure de bore : CARDIN ST-ANTOINE Benoit
- Diagnostics optiques par LIF au cas de la synthèse de nanotubes monofeuillets : C et BN Bertrand CAO
- Germination des nanotubes de carbone : Florent Métairie