

Thèse

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Ecole Polytechnique *Spécialité : Physique*

Par
Louis Gorintin

Etude et réalisation de transistors à nanotubes
de carbone pour la détection sélective de gaz.

Soutenue le 23 novembre 2011 devant le jury composé de :

László Forró	EPFL, Lausanne	Rapporteur
Nicole Jaffrezic-Renault	UCBL, Lyon	Rapporteur
Daniel Barbier	INSA, Lyon	Président du jury
Olivier Le Traon	Onera, Chatillon	Examineur
Vincent Derycke	CEA, Saclay	Examineur
François Plais	EP, Palaiseau	Examineur
Marc Chatelet	LPICM, Palaiseau	Directeur de thèse
Paolo Bondavalli	Thales R&T, Palaiseau	Co-directeur

"Dompter la matière, c'est le premier pas; réaliser l'idéal, c'est le second"

Victor Hugo, Les Misérables

Remerciements

Ce manuscrit est la synthèse de trois années et demie de travail commencées en avril 2008 et réalisées dans le laboratoire commun Nanocarb entre Thales Research and Technology et l'Ecole Polytechnique. Il est le fruit d'un travail important qui s'est enrichi grâce à de nombreuses rencontres de personnes de valeur que je tiens à remercier à travers ces quelques lignes.

Mes remerciements s'orientent tout d'abord naturellement vers Paolo Bondavalli, mon encadrant à Thales Research and Technology, qui a su orienter mes travaux, malgré les nombreuses péripéties rencontrées, avec force, conviction et une sympathie inégalable.

Je tiens ensuite à témoigner ma profonde gratitude à Marc Chatelet, mon directeur de thèse du Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) de l'Ecole Polytechnique qui m'a pris sous sa direction dans des conditions difficiles et a ainsi pu organiser le bon déroulement et la finalisation de ma thèse.

Je tiens également à remercier Gilles Feugnet qui, par son implication et son dynamisme, a réussi à impulser un second souffle à mes recherches.

De plus, je tiens à témoigner ma reconnaissance aux personnes qui ont également participé, totalement ou en partie, à mon encadrement que sont Pierre Legagneux, Costel-Sorin Cojocaru, Arnaud Brignon et Didier Pribat.

J'aimerais ensuite remercier les membres du jury : Nicole Jaffrezic-Renault, László Forró, Daniel Barbier, Vincent Derycke, Olivier Le Traon et François Plais. Leurs évaluations apportent toute sa valeur à ces trois ans de travail et à ce manuscrit.

Ces travaux de thèse m'ont, en outre, donné l'occasion d'interagir avec de nombreux partenaires qui ont chacun contribué à l'avancement des travaux. Merci à Charlie Koechlin et Fabrice Pardo du LPN qui m'ont permis de réaliser des mesures automatiques de mes petits transistors. Merci également à Laurent Caillier, Michael Delalande, Alexandre Carella et Jean-Pierre Simonato du CEA-Liten à Grenoble pour m'avoir donné accès à leur plateforme de caractérisation sous atmosphère contrôlée. Merci aussi à la plateforme de caractérisation du CEA-Leti-MINATEC, représentée par Denis Mariolle et Nicolas Chevalier, qui m'a ouvert ses portes pour effectuer des mesures de changement de travaux de sortie par Microscope à sonde de Kelvin. J'ai toujours un plaisir immense à revenir travailler avec ces anciens collègues. Pour terminer avec les équipes du CEA, je souhaite remercier Céline Fresnois pour les essais de détection réalisés sur la base du Ripault. Un grand merci également à l'équipe de l'INESS Strasbourg, Christophe Lallement, Yann Leroy et Jérôme Heitz pour leur collaboration dans la modélisation du comportement des transistors. Enfin, pour la partie intégration, je remercie Renaud De Langlade et Jean-Luc Diot de la société Novapack.

Si ces partenaires m'ont apporté leur soutien dans mes efforts, une grande partie du travail a été réalisée entre les deux entités dont je dépendais. Aussi je tiens à remercier l'ensemble des équipes du LPICM, en particulier, Laurent Baraton, Evgeny Norman, Fatima Bouanis, Maher Oudwan, Aurélien Gohier et Anirban Dhar pour leur collaboration toujours précieuse.

Je tiens à rendre hommage particulièrement aux équipes de TRT: en premier lieu au personnel du laboratoire de chimie dirigé par Pierre Lebarny que je remercie pour sa bienveillance à mon égard mais aussi à Françoise, Evelyne, Laurent et Christophe. J'adresse ensuite un grand merci à tous les membres de la Plateforme Technologique : Patrick, Didier, Martine, Shailendra et Stéphane pour les nombreuses réalisations et les conseils avisés en salle blanche. La liste est encore longue dans différentes équipes et je cite pêle-mêle Nicolas, Karim, Yannick, Frédéric, Elodie, Françoise, Simone, Richard, Bouzid, Jean-Luc, Odile, Shaïma, Sébastien, Eric, Robin et Chantal ; j'en oublie sûrement certains ...

Il me faut m'attarder sur l'équipe Nanocarb de Thales et tous ses membres qui ont beaucoup apporté à mes recherches. Je remercie mes stagiaires Gregory Becker et Florian Longnos pour le travail qu'ils ont effectué. J'espère que vous trouverez, tous les deux, un emploi qui corresponde à vos attentes. C'est avec nostalgie que je remercie ici mon cher Jean-Philippe Schnell qui a largement contribué à animer les discussions culturelles et autres brainstorming du bureau. Son aide m'aura manqué dans le décryptage du Sze, lors de ma rédaction ; bonne retraite active « JeanPhy » ! Un immense remerciement à Gaëlle Lehoucq pour sa bienveillance au cours de ces 3 années ; « Docteur Gaga » toujours égale à elle-même. Mais l'équipe ne s'arrête pas là : je salue bien bas les deux « Keynotes boys », Pierrick et Nicolas ; ma main se souvient des t'checks rageurs de Laurent Gangloff : « Forza Barça ». Enfin, je remercie Jean-Paul Mazellier qui a écouté patiemment mes plaintes durant les pauses-café ; bonne chance pour le poste que tu espères. Pour terminer avec Thales, je salue les différentes personnes passées par le laboratoire : Pascal, Patrice, Maxime, Fatima, Yann, Cedric et Razvan.

J'ai également une pensée pour tous mes partenaires associatifs : ceux qui « mettent l'ambiance » (Julien, Magali, Clément, Renaud, Nayeli, Marc, Blaise) et ceux dont le talent n'est plus à démontrer (PhDTalent : Robert, Charlie, Cyril, Enbo, Julien, Andreas, Emilie, David, Arnold, Ning, Stéphane). Nos échanges d'expériences ont été enrichissants.

Enfin, je remercie ma famille dans son ensemble, pour le soutien qu'elle a su me témoigner avec une spéciale dédicace à ma mère, Véronique, pour sa relecture consciencieuse de chacune des lignes de cette thèse. Mon plus grand remerciement va à ma compagne et ma muse, Anne-Sophie, qui fut à tout moment auprès de moi pour me soutenir et m'encourager dans mes travaux.

Sans toi, Anne- Sophie, aucune ligne de ce manuscrit n'aurait pu être écrite.

Introduction Générale

Nous utilisons tous les jours de plus en plus d'outils automatisés, miniaturisés et robotisés pour nous assister dans nos tâches quotidiennes en cherchant à augmenter nos sens et nos performances. Pour améliorer notre interaction avec le monde, des capteurs de plus en plus nombreux et performants sont développés dans des domaines aussi variés que la détection de lumière, de son, de température, de pression, de courant électrique, de position, de contrainte ou de vitesse, chacun d'eux égalant ou dépassant les performances humaines en précision et en compacité. On les retrouve ainsi dans des voitures capables de se garer sans conducteur, sur des téléviseurs qui adaptent leur luminosité en fonction de celle de la pièce, dans des aspirateurs robotisés nettoyant un appartement sans intervention extérieure ou dans des téléphones sans touche qui répondent à la pression d'un doigt.

Parmi ces capteurs, les plus complexes à mettre en œuvre sont ceux qui se substituent au goût et à l'odorat. En effet, chez les organismes vivants, ces deux sens permettent d'identifier les substances chimiques en milieu aqueux ou gazeux et de les distinguer dans un environnement complexe. L'odorat en outre permet de localiser les sources de certaines substances. Les capacités olfactives des chiens, en particulier du berger allemand, sont nettement supérieures à celles de l'homme. Cet outil est, de ce fait, utilisé en détection pour pister des sources olfactives telles que personnes sous décombres ou en avalanche, des fuites de gaz, des produits stupéfiants, des explosifs, des restes humains ou encore des foyers d'incendie. La truffe d'un chien possède, en effet, plus de 22 millions de récepteurs olfactifs repartis sur une surface d'environ 100 cm² qui permettent de distinguer jusqu'à 14 odeurs différentes simultanément.

La complexité à reproduire de manière artificielle ce type de détecteur a poussé les opérateurs à se tourner vers des méthodes accessibles en laboratoire, telles que la spectroscopie de masse ou la chromatographie en phase gazeuse. Mais, si ces techniques permettent d'analyser précisément les compositions chimiques, elles ne sont ni rapides, ni portables et obligent à prélever des échantillons sur site pour les analyser en laboratoire. Pour répondre aux contraintes opérationnelles, l'option actuellement la plus crédible repose sur le concept de « nez électronique ». Il repose sur une association de capteurs chimiques à l'état solide, chacun d'eux répondant de manière différente aux odeurs à détecter. Cette association permet d'obtenir une signature spécifique d'un analyte sur cette matrice de capteurs. En outre, Un système de traitement de données complexes réalise ensuite une identification et une discrimination de l'odeur détectée.

En revanche, la réduction de leur taille, leur coût, leur consommation et leur temps de réponse doivent encore être améliorés pour leur permettre d'accéder à de nouveaux marchés, en particulier celui de la sécurité civile. Pour répondre à ces attentes, les nanotechnologies proposent plusieurs alternatives innovantes aux capteurs classiques.

L'une d'entre elles, proposée par Kong et al. en 2000, suggère d'utiliser les transistors à nanotubes de carbone pour détecter de faibles concentrations de gaz. Cette technologie permet de produire des capteurs micrométriques, très sensibles et

peu consommateurs d'énergie. Cependant un certain nombre de verrous restent encore à lever autour de cette technologie :

d'une part, la réalisation à l'échelle industrielle de ce type de dispositif car les transistors à nanotubes uniques sont difficiles à obtenir en série. Des approches se basant sur des tapis aléatoires de nanotubes de carbone plus faciles à mettre en œuvre ont ainsi été proposées,

d'autre part, le manque de sélectivité de ces capteurs ; des stratégies de fonctionnalisations organiques ou inorganiques ont été proposées pour y remédier.

Nous présentons dans le cadre de cette thèse, une méthode de dépôt de tapis de nanotubes par aérographe pour réaliser ces capteurs à l'échelle industrielle, mais également une architecture de matrice de détecteurs pour réaliser un « nez électronique » capable de répondre à la problématique de la sélectivité.

Les travaux de ce manuscrit s'articulent de la manière suivante :

Dans une première partie, nous présenterons les domaines d'application visés en sécurité civile. Une description des mécanismes d'interaction gaz-solide nous permet ensuite d'introduire les technologies de capteur de gaz à l'état solide actuellement disponibles.

Avant d'aborder le principe de fonctionnement des transistors à nanotubes de carbone, nous analyserons dans une seconde partie les propriétés morphologiques et électroniques de ces nouveaux matériaux ainsi que leurs techniques de production.

Ces objets permettent de réaliser des transistors avec des performances intéressantes pour les applications électroniques et ont été largement étudiés dans ce cadre. Or, ces dispositifs changent de comportement sous l'influence de certains paramètres environnementaux, en particulier la composition gazeuse de l'environnement. C'est ce qui a conduit à les considérer comme des outils de détection de gaz.

Cependant la réalisation en masse et à moindre coût de ces dispositifs nanométriques n'étant pas effective, des techniques de substitution à base de tapis de nanotubes de carbone sont proposées. Nous présentons ainsi dans un quatrième chapitre, notre technique d'aérographe automatisé pour déposer de manière reproductible des tapis de nanotubes de carbone pour la production de transistors.

Enfin dans une dernière partie, nous détaillerons un concept de matrice de transistors à tapis de nanotubes à électrodes diversifiées en le comparant aux autres méthodes utilisées vis-à-vis de la sélectivité. La preuve de la sélectivité de ces matrices sera apportée et mise en œuvre pour la détection de gaz d'attaque et de précurseurs d'explosifs.

Table des matières

REMERCIEMENTS	9
INTRODUCTION GENERALE	13
I. DETECTEUR DE GAZ : DEFINITION ET ETAT DE L'ART	17
I.1. INTRODUCTION A LA DETECTION GAZEUSE	18
I.2. LES APPLICATIONS A LA SECURITE	18
I.3. GENERALITES SUR LES CAPTEURS	21
I.4. DIFFERENTES TECHNIQUES DE TRANSDUCTION	30
I.5. BILAN SUR LES CAPTEURS	37
I.6. MULTICAPTEUR INTELLIGENT ET « NEZ ELECTRONIQUE »	39
I.7. CONCLUSION	39
BIBLIOGRAPHIE	40
II. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES NANOTUBES DE CARBONE	43
II.1. INTRODUCTION SUR LES NANOTUBES DE CARBONE	44
II.2. STRUCTURE CRISTALLINE DES NANOTUBES DE CARBONE	44
II.3. CARACTERISTIQUES ELECTRONIQUES DE NANOTUBES DE CARBONE	49
II.4. TECHNIQUES DE SYNTHESE DES NANOTUBES DE CARBONE	57
II.5. CONCLUSION	63
BIBLIOGRAPHIE	63
III. TRANSISTOR A NANOTUBE UNIQUE	65
III.1. LE DISPOSITIF DE TRANSISTOR A NANOTUBES DE CARBONE	66
III.2. CNTFET : TRANSISTOR A BARRIERE SCHOTTKY	67
III.3. CONCLUSION	90
BIBLIOGRAPHIE	90
IV. TRANSISTORS A TAPIS DE NANOTUBES	95
IV.1. LES TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE	96
IV.2. METHODES DE REALISATION DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE	99
IV.3. DEPOT PAR AEROGAPHE ROBOTISE POUR APPLICATION GRANDE SURFACE	107
IV.4. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES TRANSISTORS	118
IV.5. MODELISATION SEMI-ANALYTIQUE DES CARACTERISTIQUES DES TRANSISTORS	122
IV.6. CONCLUSION	124
BIBLIOGRAPHIE	126
V. DETECTION DE GAZ	129
V.1. TRANSISTORS A TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE POUR LA DETECTION D'ANALYTES	130
V.2. TECHNIQUES POUR ADRESSER LA SELECTIVITE	131
V.3. MATRICE DE TRANSISTORS INTEGRES ET PLATEFORME DE TEST	137
V.4. MESURES SIMULTANEEES SUR UNE MATRICE DE TRANSISTORS	140
V.5. CONCLUSION	149
BIBLIOGRAPHIE	150
CONCLUSION GENERALE	153
PERSPECTIVES	155
ANNEXE A	157

Chapitre 1

I. Détecteur de gaz : définition et état de l'art

Sommaire

I.1.	INTRODUCTION A LA DETECTION GAZEUSE	18
I.2.	LES APPLICATIONS A LA SECURITE	18
I.2.1.	Détection des gaz d'attaque en milieu urbain.....	18
I.2.2.	Détection d'explosifs.....	20
I.2.3.	Détection de stupéfiants	20
I.2.4.	Conclusion sur les besoins utilisateurs	21
I.3.	GENERALITES SUR LES CAPTEURS	21
I.3.1.	Schématisation du capteur	21
I.3.2.	Physico-chimie des interfaces gaz-solide.....	22
I.3.3.	Caractéristiques générales des capteurs.....	26
I.4.	DIFFERENTES TECHNIQUES DE TRANSDUCTION.....	30
I.4.1.	Détection Thermique	30
I.4.2.	Détection massique	31
I.4.3.	Détection optique	33
I.4.4.	Détection conductimétrique	34
I.4.5.	Détection potentiométrique.....	34
I.4.6.	Autres capteurs.....	36
I.5.	BILAN SUR LES CAPTEURS.....	37
I.6.	MULTICAPTEUR INTELLIGENT ET « NEZ ELECTRONIQUE »	39
I.7.	CONCLUSION	39
	BIBLIOGRAPHIE.....	40

I.1. Introduction à la détection gazeuse

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différentes techniques de détection chimique, actuellement présentes sur le marché, en particulier dans le domaine de la sécurité. Le lecteur sera ainsi amené à comprendre l'intérêt multiple du nouveau capteur développé dans le cadre de cette étude. En effet, cette thèse, réalisée entre le Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) et Thalès Research and Technology a pour application cible la détection de gaz d'attaque pour la protection du citoyen et du fantassin ainsi que la détection d'explosifs et de stupéfiants ; les capteurs utilisés doivent répondre à des critères de fiabilité, portabilité, coût de production, fonctionnement et temps de réponse très restrictifs. Nous verrons, par ailleurs, que le capteur peut être utilisé dans de nombreuses autres applications en milieu gazeux, allant de l'agro-alimentaire à la médecine, en passant par le contrôle de la qualité de l'air en appartement ou en milieu industriel.

I.2. Les applications à la sécurité

Parmi les applications des détecteurs de gaz en sécurité et en contre-terrorisme, la plus contraignante d'un point de vue opérationnel (vitesse de détection, compacité, sensibilité) est celle de la détection de gaz d'attaque. Nous commencerons donc par détailler cette activité et les améliorations attendues par les opérateurs.

I.2.1. Détection des gaz d'attaque en milieu urbain

Depuis l'attaque terroriste de la secte Aum Shirinko, le 20 mars 1995, dans une station de métro de Tokyo au Japon, les autorités ont pris conscience du danger de ce type de gaz d'attaque pour la population civile en milieu urbain [1]. En effet, cet attentat au gaz Sarin a fait 12 morts et provoqué l'hospitalisation de 5700 personnes. L'enquête qui a suivi souligne que la gestion de l'événement a été défailante par manque de moyens de détection rapides et mobiles de l'attaque : le premier diagnostic des équipes de pompiers, parvenu deux heures après la catastrophe, faisait état de présence d'acetonitrile alors que l'identification effective du gaz sarin n'a eu lieu qu'une heure plus tard, engendrant de nombreuses complications chez les victimes.

Cet attentat souligne le potentiel de nuisance des attaques terroristes utilisant des armes chimiques. En effet, des tonnes d'agents chimiques sont nécessaires pour les attaques militaires de grande ampleur (armes de destruction massive) ; en milieu urbain, seuls quelques litres d'agents chimiques suffisent à entraîner de nombreux décès parmi la population civile. Par exemple, lors de l'attentat de Aum à Tokyo, seuls 6 litres de Sarin, dissimulés dans un sac à dos, ont été utilisés. Des quantités plus faibles auraient pu faire des dégâts plus importants si la méthode de dispersion dans l'air du liquide avait été plus efficace. Le Sarin, ainsi que le Tabun, est considéré comme étant l'agent le plus susceptible d'être utilisé pour des attaques chimiques [2] ; il est en effet facilement synthétisable à partir de produits accessibles dans le commerce et présente une forte létalité à faible exposition ainsi qu'une volatilité importante.

Considérant que lors de l'attentat de Tokyo la chaîne de détection avait été défaillante, les autorités ont donc cherché à mettre en place des outils et des stratégies de détection précoce et de sécurisation.

La détection d'un agent chimique comprend ainsi trois étapes complémentaires l'alerte, le contrôle et l'analyse :

- La **détection d'alerte** permet de signaler la présence d'un toxique chimique le plus tôt possible. Elle fait souvent appel à des techniques sensibles, simples et rapides mais avec une sélectivité faible et un taux de fausse alarme important.
- La **détection de contrôle** permet à l'aide de méthodes plus spécifiques l'identification de la famille chimique du toxique et d'en évaluer sa concentration. Des mesures, réparties dans l'espace, permettent de délimiter la zone contaminée et ainsi de baliser la zone d'exclusion et la zone de contrôle, puis de vérifier l'efficacité des mesures de décontamination et d'autoriser l'arrêt des mesures de protection.
- L'**identification** se déroule dans un laboratoire de toxicologie ou de chimie analytique et permet la reconnaissance exacte des espèces prélevées sur site ainsi que leur concentration afin d'évaluer l'impact sur les victimes et les traitements médicaux à prévoir en conséquence.

Les protocoles d'identification donnent actuellement satisfaction puisqu'ils permettent d'évaluer de manière très précise et en un temps raisonnable (quelques heures) la concentration et la nature du gaz d'attaque. Il n'en est pas de même des dispositifs de détection d'alerte et de contrôle. Ainsi le rapport, signé par l'ancien Premier ministre, Dominique de Villepin, intitulé *La France face au Terrorisme - Livre blanc du Gouvernement sur la sécurité intérieure face au terrorisme* [3] précise : « Dans le domaine chimique, les besoins portent plus particulièrement sur l'acquisition et l'adaptation de techniques existantes à un contexte civil : détection fiable en continu, levée de doute ou confirmation et alerte automatisée en cas de détection positive. Les points communs de tous ces domaines sont le développement de capteurs miniaturisés et automatisés, à court délai de détection, et l'élargissement de la gamme de détection à l'ensemble des toxiques susceptibles d'être utilisés par les terroristes. »

Or, la plupart des techniques actuelles ne sont pas en mesure de répondre à l'ensemble de ces critères, en particulier celui de la miniaturisation et du coût.

L'autre enjeu souligné dans ce rapport « est la détection par un réseau de capteurs de substances biologiques, radiologiques et chimiques. Il s'agit de limiter le contact de la population avec ces matières ou ces agents [..]. La détection [par un réseau de capteurs] permet aussi de circonscrire précisément la zone contaminée et de procéder à sa décontamination». La création de réseaux nécessite des capteurs peu chers, puisque destinés à être installés en grand nombre, avec une durée de vie importante et capables de communiquer de manière fiable et efficace.

Le capteur idéal pour la détection de gaz d'attaque serait donc un capteur miniature, communiquant, peu cher à fabriquer, capable de réaliser les étapes de détection et d'identification, fonctionnant en continu et donc peu consommateur en

énergie. Celui-ci serait capable de détecter des concentrations allant de 1 particule par milliard (ppb) à une particule par millier (ppk) avec des temps de réponse de quelques dizaines de secondes et un temps de remise à zéro de l'ordre de la minute [4]. Les nanocapteurs sont, nous le verrons, de bons candidats pour ce type d'application car ils répondent à la plupart de ces critères.

De la même manière, étudions les besoins en détection d'explosifs.

I.2.2. Détection d'explosifs

Comme pour les gaz d'attaque, le contexte d'instabilité actuelle de certaines régions du globe ainsi que la démocratisation et l'accès commercial d'une large gamme de produits chimiques, entraîne une augmentation des actions terroristes impliquant des explosifs artisanaux [5]. Or, à l'instar du Sarin ou du Tabun pour les armes chimiques, le peroxyde d'acétone (TATP) et l'hexaméthylène triperoxyde diamine (HMTD) sont les agents explosifs et les détonateurs les plus couramment utilisés dans les engins explosifs improvisés (**Improvised Explosive Device (IED)**). Par exemple, le TATP et le HMTD ont été les explosifs utilisés pour les attaques du métro de Londres au cours de l'année 2005. Plus récemment, et avec des effets moins importants, le groupe FNAR produisait et utilisait, afin de détruire les radars automatiques en Ile-de-France en 2008, du TATP obtenu grâce à des produits vendus couramment dans le commerce tels que l'acétone, l'eau oxygénée et l'acide sulfurique (issus par exemple des batteries des voitures). Ces deux types d'attaque révèlent la diversité des possibilités de nuisance des terroristes à différentes échelles.

Pour réduire les risques de ce type d'action, « il faut [d'après le Livre Blanc] pouvoir détecter les produits explosifs dans des lieux de passage de personnes ou de véhicules sans perturber les flux de circulation. À cet effet, doivent être mis au point et développés des capteurs automatiques, utilisables en postes fixes ou en stations mobiles ». Or, actuellement, « ils sont détectés par des chiens spécialisés. Il faut développer et fiabiliser les appareils de détection de traces. » En effet, plus que la détection des produits eux-mêmes, ce sont le plus souvent les traces laissées sur les emballages par les personnes les ayant préparés qui peuvent être détectées; les quantités, en suspension dans l'air, sont de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit plusieurs centaines de particules par million (ppm) (autour de 600ppm à 25°C pour le TATP[6][7]). En remplacement des chiens, un détecteur peu cher et performant est donc recherché.

La problématique est assez similaire pour les stupéfiants.

I.2.3. Détection de stupéfiants

Troisième marché économique mondial d'après l'organisation mondiale de la santé [8], les stupéfiants sont devenus une préoccupation globale pour l'ensemble des institutions, tant l'ampleur des trafics et les sources de production se sont diversifiées. Les contrôles aux frontières ne permettent pas actuellement d'enrayer cette spirale. En particulier, les drogues de synthèse, comme l'héroïne, l'extase ou les amphétamines sont très difficiles à contrôler: les laboratoires peuvent être mobiles et discrets ce qui simplifie les étapes logistiques, les quantités à fournir sont

moins importantes qu'avec des drogues comme le cannabis, et enfin la barrière d'entrée pour de nouveaux trafiquants est faible car cela ne nécessite pas d'achat important de matières premières ni de matériel lourd. Pour contrer les cartels, les instances internationales (règlement (CE) n° 273/2004 du 11 février 2004) ont fait le choix de contrôler la production, le stockage et les échanges des produits utilisés pour la synthèse. Parmi les principaux précurseurs de drogues, certains sont très volatils comme :

L'**Anhydride Acétique** ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (précurseur d'héroïne) : vapeur saturante à 25°C, 6000ppm[9].

L'**Héliotropine** ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$, précurseur d'extasie) : vapeur saturante à 25°C, 1200ppm.

La **Phenylacetone** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$) et l'**acide Phenylacétique** ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$) (précurseur de stimulant Amphétaminique) : vapeur saturante à 25°C, respectivement 240ppm et 1200ppm.

Ils se retrouvent en quantité importante dans le produit final. Ainsi, la capacité à détecter ces analytes permettrait non seulement de déceler les échanges illégaux de ces matières mais aussi la présence des drogues dont ils sont les précurseurs. Des capteurs de gaz, sensibles à ce type d'analytes, présentant une bonne sélectivité et peu chers à produire, permettraient, à l'instar des besoins en détection d'explosifs, de se substituer aux chiens. Des réseaux de capteurs multipoint à moindre coût, compacts et fiables, capables de détecter des traces de ces éléments et d'équiper les patrouilles que ce soit dans les contrôles de routine, au passage de frontière ou directement dans des containers sont également nécessaires. Des gammes de détection de quelques ppm à quelques ppk, qui représentent les tensions de vapeur saturante à température ambiante de ces composés, sont ainsi recherchées.

I.2.4. Conclusion sur les besoins utilisateurs

Pour l'ensemble des applications de la détection gazeuse en sécurité, il semble qu'il y ait un besoin important de réduire la taille des capteurs, de minimiser leur consommation et leur coût mais également d'améliorer leur sélectivité. La détection des analytes gazeux implique de plus un temps de réponse de l'ordre de la seconde à la dizaine de secondes avec des gammes de concentration allant de quelques ppt (particules par trillion) à quelques ppk (particules par kilo/milliers).

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter les capteurs de gaz en général. Nous préciserons ensuite les mécanismes d'interaction solide-gaz. Nous aborderons enfin l'ensemble des techniques de détections gazeuses disponibles et regarderons dans quelles mesures elles répondent aux objectifs fixés précédemment.

I.3. Généralités sur les capteurs

I.3.1. Schématisation du capteur

De façon générale, un capteur de gaz à l'état solide est un dispositif, constitué d'une couche sensible, qui sert d'interface avec le gaz à détecter, et d'un transducteur, qui transforme une grandeur physique en une autre (le plus souvent un signal électrique), qui est ensuite traitée et exploitée en aval par un opérateur ou

ordinateur [10][11]. L'architecture générale est représentée schématiquement à la Figure 1

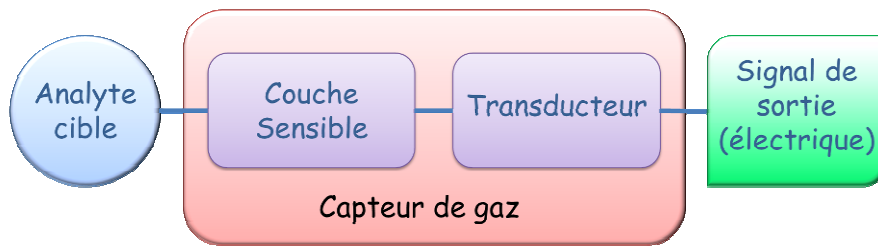


Figure 1. Schéma de principe d'un capteur de gaz

Détaillons chacun des éléments de cette représentation :

L'**Analyte cible (X)** : il peut être un gaz pur, un mélange complexe de gaz ou un élément de ce mélange.

Le **Capteur de gaz** est composé de :

Une **Couche Sensible(S)** : c'est l'élément physique ou chimique qui va interagir avec l'analyte pour faire varier une grandeur physique ou chimique de cette couche. Le mécanisme de détection peut être très varié et c'est lui qui conditionne les spécificités du capteur. La couche sensible n'est pas forcément matérielle et peut être une onde électromagnétique, mécanique aussi bien qu'un composé chimique ou une interface fonctionnalisée ou non.

Un **Transducteur** : c'est l'élément qui permet de transformer la grandeur physique ou chimique captée par la couche sensible en une grandeur physique, le plus souvent en un signal électrique. Ce signal peut ensuite être traité ou interprété par un opérateur ou un système de traitement du signal.

En aval de ce transducteur, on peut trouver des dispositifs de conditionnement du signal, qu'ils soient analogiques ou numériques assurant l'acquisition, l'amplification et le traitement du signal.

Afin de comprendre ce qui se déroule entre l'analyte et le capteur de gaz à l'état solide, nous décrivons, dans le paragraphe suivant, les interactions gaz-solide pouvant intervenir au niveau de la couche sensible.

I.3.2. Physico-chimie des interfaces gaz-solide

Les interactions gaz-matière peuvent mettre en jeu l'ensemble des forces physico-chimiques. Commençons par parcourir celles de nature physique souvent regroupées sous le terme général de "forces de Van der Waals"[12]. Il s'agit d'interactions d'origine électrostatique qui, pour la plupart, proviennent des interactions entre des dipôles et sont au nombre de 4 :

- Les forces liées aux effets d'orientation : la première d'entre elles est dérivée du **potentiel de Keesom** qui décrit l'interaction à distance entre deux dipôles permanents qui tendent à s'aligner pour minimiser leur énergie ; or, sous l'effet de l'agitation thermique, cet équilibre est perturbé et donne un potentiel :

$$(1.1) \quad E_{Keesom} = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 k_B T} \right)$$

Où r est la distance intermoléculaire, μ_1 et μ_2 les moments polaires des deux molécules, ϵ la permittivité relative, ϵ_0 la permittivité du vide, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue

- Les forces liées aux dipôles induits : le **potentiel de Debye** provient de l'influence d'un champ électrique sur le dipôle permanent d'une molécule. Ainsi, chaque molécule induit une variation du potentiel du dipôle de l'autre et réciproquement.

$$(1.2) \quad E_{Debye} = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \right)$$

Où α_1 et α_2 sont les polarisabilités de chacune des deux molécules

- Les forces liées aux fluctuations instantanées du dipôle : Le **potentiel de London**. Il est issu des fluctuations instantanées du nuage électronique de chaque molécule et induit également un dipôle instantané.

$$(1.3) \quad E_{London} = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{3}{4} \frac{h\nu\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \right)$$

Où h est la constante de Planck et ν la fréquence électronique d'adsorption

L'ensemble de ces potentiels attractifs en $1/r^6$ sont logiquement regroupés sous la dénomination de potentiel de Van Der Waals :

$$(1.4) \quad E_{VDW} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3k_B T} + \alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2 + \frac{3}{4} h\nu\alpha_1\alpha_2 \right)$$

Lorsque les molécules se rapprochent l'une de l'autre, des forces de répulsion électrostatiques viennent contrebalancer les forces d'attraction ; elles sont la plupart du temps représentées par un potentiel en r^{-12} . En sommant les potentiels de Van Der Waals et celui de répulsion, on obtient le potentiel de Lennard et Jones :

$$(1.5) \quad E_{L\&J} = E_r + E_{VdW} = \frac{C_1}{r^{12}} - \frac{C_2}{r^6} \quad \text{où } C_1 \text{ et } C_2 \text{ sont des constantes}$$

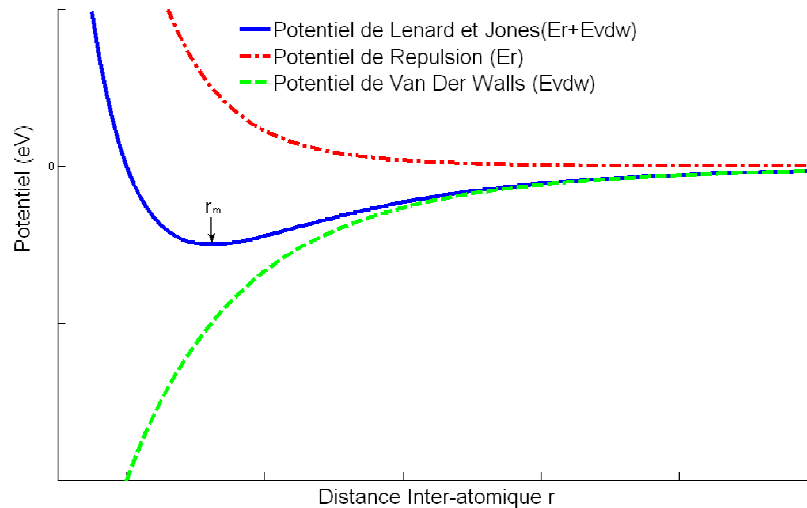


Figure 2. En bleu, le Potentiel de Lennard et Jones: il représente les forces intermoléculaires, somme du potentiel de Van der Waals en vert et des forces de répulsion en rouge. r_m représente la distance interatomique pour laquelle le minimum d'énergie est atteint entre les deux molécules. C'est donc la distance d'équilibre entre les deux molécules

Ces forces de Van Der Waals peuvent être à l'origine de la fixation des molécules à la surface d'un solide: on parle alors d'**adsorption ou de physisorption**. La molécule de gaz vient alors interagir avec l'ensemble des atomes du solide. L'ensemble des molécules de gaz peut alors venir occuper différents sites sur la surface du solide pour en occuper une fraction surfacique θ de la surface totale S , ou, dans le cas de fortes concentrations, venir former plusieurs couches gazeuses sur cette surface. La physisorption est un phénomène à faible énergie, (de l'ordre de la dizaine de kilojoules par mole) ; elle s'établit donc rapidement (de l'ordre de la seconde ou de la minute) ; elle est réversible et n'induit pas de modification chimique des espèces mises en jeu.

Les phénomènes d'adsorption chimique, quant à eux, sont principalement de deux types :

Covalent : le recouvrement orbital des deux molécules implique un échange d'électrons ; ceci crée une liaison très forte entre la molécule et la surface (les niveaux d'énergie mis en jeu sont de plusieurs centaines de kilojoules par mole). On parle souvent de **chimisorption forte**

- **Ionique-ionique** (ou interaction de Coulomb) : la molécule de gaz cède ou récupère un électron en arrivant à la surface et s'ionise pour finalement former une liaison avec une molécule du solide également ionisée. Les niveaux d'énergie mis en jeu vont de 50 à plusieurs centaines de kilojoules par mole on parle alors de **chimisorption faible**.

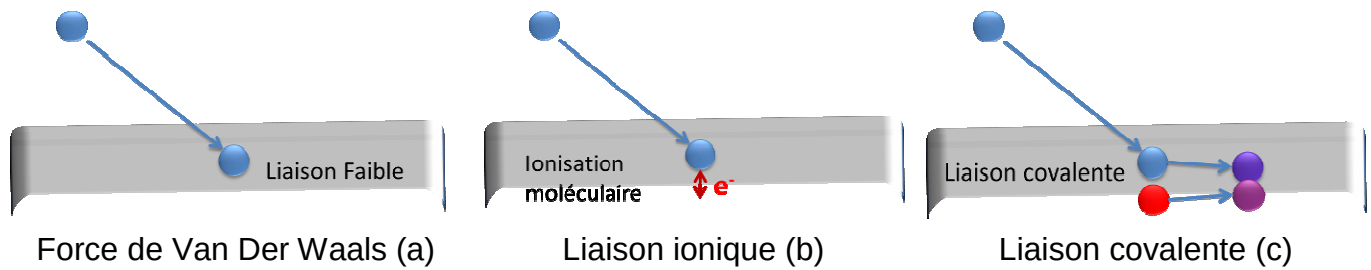


Figure 3. Représentation des mécanismes de physisorption (a) et de chimisorption faible (b) et forte (c)

Une fois à la surface de ce solide, la molécule gazeuse (Figure 4) peut ensuite :

- diffuser dans le solide, on parle alors d'**absorption**
- diffuser en surface pour minimiser son énergie
- se **dissocier** pour former des molécules / ions de plus petite taille.
- se **désorber** et repartir en phase gazeuse (avec ou sans perte d'énergie).
- se recombinaison avec une molécule de surface et se désorber.

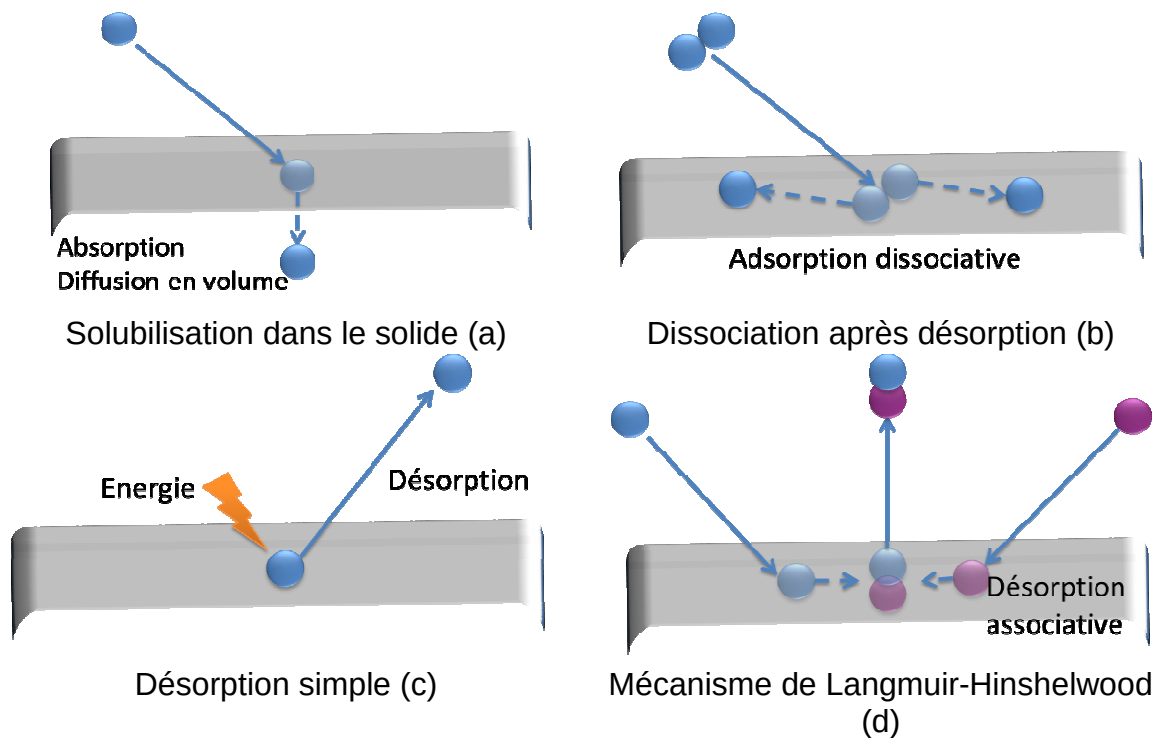


Figure 4. Représentation des mécanismes d'absorption (a) d'adsorption dissociative (b), de désorption simple (c) ou associative (d)

La désorption des molécules physisorbées nécessite un apport d'énergie plus faible que pour les molécules chimisorbées. La désorption de ces dernières, est souvent plus lente et peut ainsi ralentir la régénération du capteur.

L'apport d'énergie pour la désorption peut être de nature lumineuse, thermique, électrique voire chimique. Dans le cas de la désorption associative, l'énergie

dégagée par la réaction de deux molécules leur permet de se désorber (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood).

Dans tous les cas, l'ensemble de ces phénomènes sont en concurrence au niveau de la couche sensible du capteur.

Cette concurrence peut être mise en équation à l'aide de la théorie développée par Langmuir sur les gaz adsorbés. On considère alors un gaz de pression partielle P appelée adsorbat qui va venir s'adsorber sur une surface appelée adsorbant. L'adsorbant présente un nombre n de sites d'adsorption inoccupés. On note θ la fraction de sites occupés par les molécules d'adsorbant. D'après la théorie de Langmuir, on a :

$$(1.6) \quad \theta = \frac{bP}{1 + bP} \text{ avec } P \text{ en pascal}$$

Où b est la constante de Langmuir du système adsorbant d'adsorbat

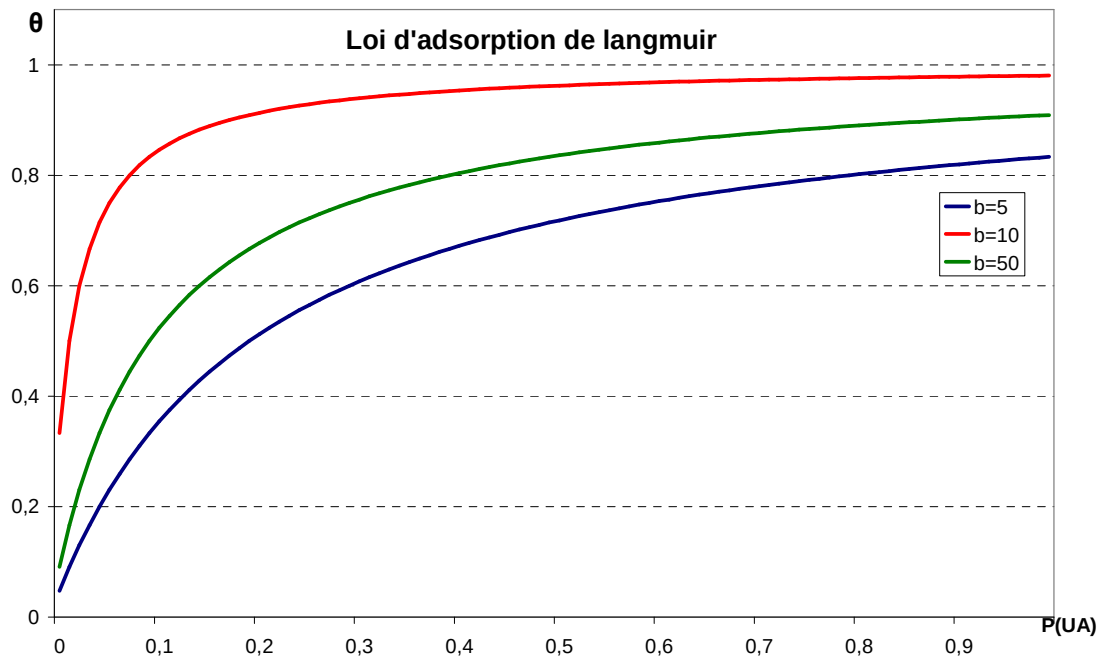
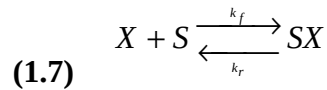


Figure 5. Loi d'adsorption de Langmuir pour 3 valeurs différentes de b

L'ensemble de ces phénomènes induit des modifications des propriétés physico-chimiques de la couche sensible. Chacune d'elles peut donner lieu à un mécanisme de transduction différent comme nous le verrons dans le paragraphe I.4

I.3.3. Caractéristiques générales des capteurs

L'interaction entre la couche sensible (S) et un analyte chimique (X) peut être décrit comme un équilibre entre deux réactions (pour des raisons de clarté de l'exposé nous ne faisons pas intervenir ici les coefficients stœchiométriques éventuels) :



Où k_f et k_r représentent les constantes de réaction respectivement dans le sens gauche vers droite et droite vers gauche telles que :

$$(1.8) \quad V_f = -\frac{dC_X}{dt} = -\frac{dC_S}{dt} = k_f a_X a_S$$

et

$$(1.9) \quad V_r = \frac{dC_{SX}}{dt} = k_r a_{SX}$$

Où V_f et V_r sont les vitesses de réaction et C_s (respectivement a_s) est la concentration (respectivement activité) de sites de réaction disponibles dans, ou sur, la couche sensible, C_x (respectivement a_x) la concentration (respectivement activité) en analyte à proximité du capteur, et C_{sx} (respectivement a_{sx}) la concentration (respectivement activité) en sites de réaction occupés sur, ou dans, la couche sensible.

Ainsi, à l'équilibre, nous avons l'égalité de ces deux vitesses et nous pouvons alors définir la constante d'équilibre K_X avec le capteur :

$$(1.10) \quad K_X = \frac{k_f}{k_r} = \frac{a_X a_S}{a_{SX}}.$$

Cette réaction peut alors être représentée de la manière suivante :

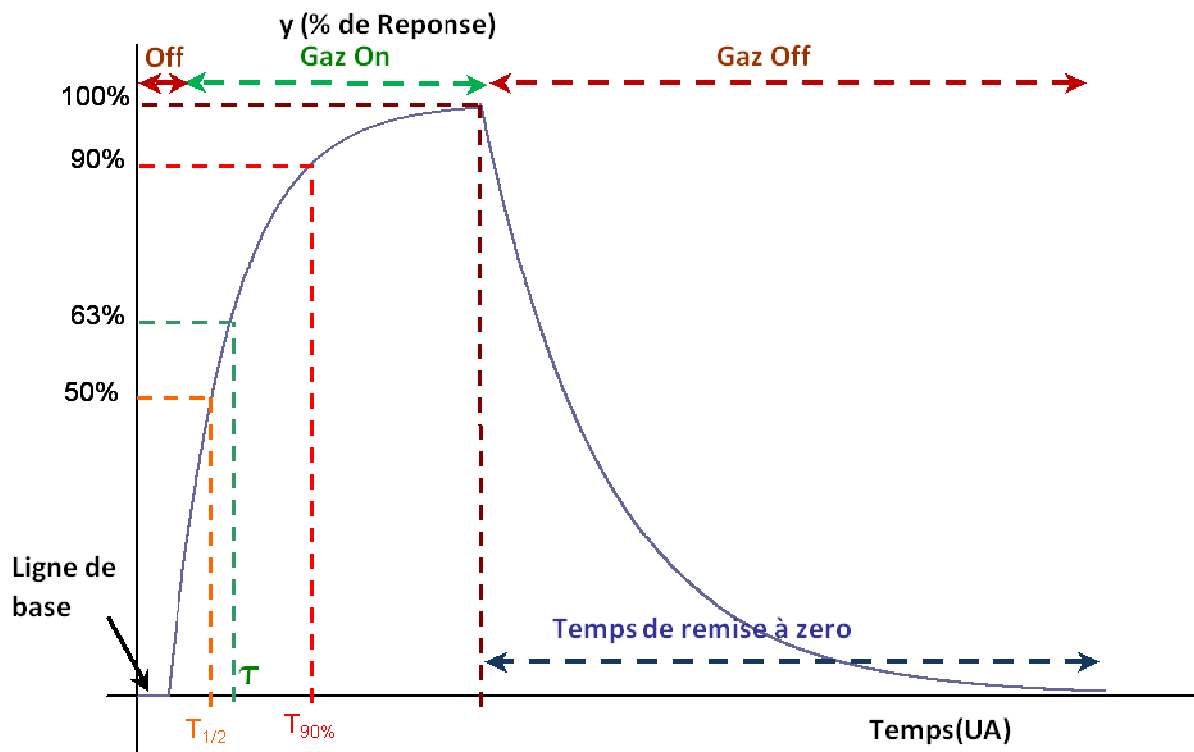


Figure 6. Courbes de réponse-modèle d'un détecteur gazeux représentant de gauche à droite la ligne de base du capteur lorsque ce dernier n'est exposé à aucun gaz, la réponse du capteur en présence de l'analyte puis la phase de remise à zéro du capteur (adapté de[13])

Ou $T_{1/2}$ représente le temps de demi-réaction, τ la constante de temps de la réaction et $T_{90\%}$ le temps à 90% de la réponse totale qui sont, en général, les temps de référence d'un capteur.

Nous appellerons par la suite y le paramètre de sortie du capteur en réponse à une concentration C_x d'analyte.

Cet ensemble peut être alors évalué suivant un certain nombre de critères.
 Les paramètres techniques sont :

Sensibilité : définie comme le rapport de la variation du signal mesurée sur la variation du nombre de molécules de l'analyte cible ; elle permet de quantifier la plus petite variation mesurable par le capteur conditionné par le niveau de bruit du système de mesure. Mathématiquement cela donne :

$$(1.11) \quad S = \frac{\Delta y}{\Delta C_x}$$

Seuil de détection : correspond à la concentration minimale de d'analyte cible à laquelle le signal est exploitable. Dans le cas de la valeur maximale, on parle de seuil maximum de détection.

Sélectivité : propriété du dispositif à ne mesurer la concentration que d'un seul type d'analyte cible dans un mélange complexe composé de différents analytes ou d'interférents pouvant mener à de fausses alarmes.

Versatilité : propriété du dispositif à détecter une variété d'analyte cible. En ce sens, c'est le contraire de la sélectivité, mais un capteur peut être versatile et sélectif.

Temps de réponse : durée mise par le capteur pour détecter la présence d'un analyte cible. Cela peut également signifier le temps nécessaire à évaluer la concentration de l'analyte ou le reconnaître parmi d'autres pour un capteur sélectif.

Réversibilité : propriété du capteur à retrouver son état initial après une détection. Si le capteur est réversible, la durée mise par le capteur pour retrouver son état initial s'appelle le **temps de remise à zéro**.

Compacité : dimensions du dispositif final.

Robustesse : propriété du dispositif à s'adapter à des conditions environnementales (interférent, choc, vibration, surtension...) par exemple la propriété à fonctionner normalement sur une gamme de température et d'hygrométrie donnée.

Durabilité : Durée pendant laquelle le dispositif conserve ses propriétés décrites précédemment.

Mais il faut également garder à l'esprit des paramètres opérationnels très importants pour les opérateurs tels que :

Coût de fabrication : composante économique de l'assemblage de l'ensemble des outils techniques nécessaires à la réalisation du capteur.

Coût de fonctionnement / entretien : composante économique liée à la consommation d'énergie, et l'ensemble des opérations de maintenance du détecteur.

Autonomie : durée de fonctionnement du capteur sans le besoin d'une intervention extérieure pour maintenance ou remplacement d'un élément.

Intelligence intégrée : capacité du capteur à traiter l'information de manière autonome et transmettre une alarme ou un signal préinterprété et intelligible pour l'opérateur.

Connectivité : capacité du capteur à échanger avec d'autres dispositifs et donc à fonctionner en réseau. La connectivité sans fil est souvent recherchée pour la mise en place de réseaux.

Maintenant que nous avons parcouru les généralités sur les capteurs, attachons-nous à décrire les grandes lignes de cette large famille en fonction de leur technique

de transduction. Pour des raisons de concision, nous concentrerons notre propos sur les techniques de détection à l'état solide.

I.4. Différentes techniques de transduction

I.4.1. Détection Thermique

D'après le premier principe de la thermodynamique, une réaction chimique est, soit exothermique, si elle dégage de l'énergie sous forme de chaleur (augmentation de l'enthalpie $Q > 0$), soit endothermique, si elle nécessite un apport d'énergie calorifique pour se dérouler ($Q < 0$). Sur ce principe, il est possible de tirer une information analytique de la réaction entre le capteur et l'analyte en mesurant la variation de température induite. A pression constante, et en considérant le système adiabatique, nous aurions ainsi :

$$(1.12) \quad \Delta T = \frac{Q}{mc_p}$$

Où, T est la température du système, Q la quantité de chaleur dégagée par la réaction du capteur, m la masse du système et c_p sa capacité calorifique massique à pression constante exprimée en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Pour mesurer la quantité de chaleur dégagée, trois principes différents peuvent être utilisés : l'effet Seebeck et la variation de résistance dans un métal ou dans un semi-conducteur.

L'effet Seebeck ou effet thermoélectrique repose sur le principe suivant : un potentiel V est engendré à la jonction de deux matériaux de nature différente, semi-conducteur ou métallique, notés A et B, portés à des températures distinctes T_1 et T_2 . Le potentiel est donné par la relation :

$$(1.13) \quad V = (\alpha_A - \alpha_B)(T_A - T_B)$$

Où α_A et α_B sont des constantes intrinsèques aux matériaux ; elles sont liées au travail de sortie et à leur conductivité thermique.

Cette technique n'est que peu employée dans le cas des capteurs de gaz du fait de son coût de mise en œuvre et de sa faible précision en température (erreur de 0,1 à 0,2°C) ceci limite son utilisation dans le domaine des capteurs.

Une alternative intéressante est la mesure de variation de la résistance d'un semi-conducteur ou **thermistance**. En effet, au sein d'un oxyde semi-conducteur, la résistivité varie en fonction de la température suivant la loi suivante :

$$(1.14) \quad \rho_T = \rho_0.e^{(-b/T)}$$

Cette technique permet d'obtenir des systèmes compacts, peu chers et très sensibles en température (4%/°C) ils sont fiables sur des petites plages de température [14].

Enfin, le plus connu et le plus souvent mis en œuvre dans les capteurs actuels est le **pellistor**, qui se base sur la variation de la résistivité d'un métal (souvent du platine) :

$$(1.15) \quad \rho_T = \rho_0(1 + AT + BT^2)$$

Avec cette technique, il est possible d'obtenir une sensibilité de 0,4% /C° pour du platine.

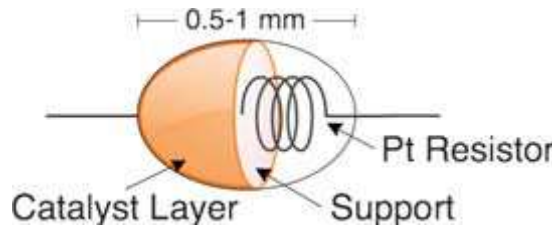


Figure 7. Schéma de principe d'un pellistor [10]

Ces capteurs thermiques sont coûteux ; ils sont rapides (<60s) et proposent une bonne sensibilité. Cependant, ils nécessitent la présence d'un catalyseur à leur surface. Ces catalyseurs agissent comme une couche sensible qui dégage de la chaleur et ne fonctionne qu'à de fortes températures (au-delà de 200°C) afin de favoriser les réactions. Ceci implique une forte consommation d'énergie (supérieure à 1W par élément sensible), même dans le cas où ces éléments seraient miniaturisés. Ils sont également peu versatiles puisque le catalyseur doit être différent pour chaque analyte à mesurer.

I.4.2. Détection massique

Tout comme les détecteurs thermiques, les détecteurs massiques proposent plusieurs solutions de transduction :

La première est une technique historique pour mesurer des petites masses ; elle repose sur des **ondes en volume** et est plus connue sous le nom de **microbalance à quartz**. Sous l'effet d'un potentiel électrique alternatif, la matrice cristalline de quartz piézoélectrique, va se déformer et générer une onde mécanique oscillant à une fréquence f , préférentiellement la fréquence de résonance f_0 du dispositif. Un apport de masse m en surface va générer un décalage Δf selon l'équation de Sauerbrey:

$$(1.16) \quad \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{-2m}{\rho \lambda_0}$$

Où ρ est la masse volumique du quartz et λ_0 la longueur de l'onde de volume transverse.

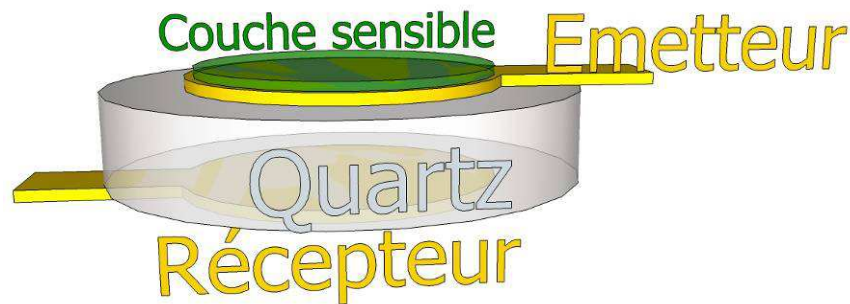


Figure 8. Schéma de principe d'un capteur à onde de volume

Afin de détecter des gaz, une couche sensible est déposée sur l'une des électrodes du résonateur. Ainsi, ces dispositifs simples et bon marché permettent de détecter des concentrations de l'ordre de quelques ppm mais possèdent, cependant, une sélectivité relative et une dynamique de mesure faible (fréquence maximale limitée à quelques MHz) ainsi qu'une sensibilité importante à la température.[15]

Une méthode plus sensible utilise, sur un principe similaire, les ondes acoustiques de surface (Surface Acoustic Waves ou **SAW**) : à l'aide d'électrodes interdigitées réalisées sur un matériau piézoélectrique, un potentiel électrique alternatif génère une onde de surface ; celle-ci se propage au travers d'une ligne à retard, sur laquelle est déposée la couche sensible. Grâce à un autre peigne, on récupère ensuite le signal électrique généré par l'onde mécanique en surface du piézoélectrique [16]. La mesure du décalage en fréquence Δf permet alors de quantifier la masse absorbée par la couche sensible. Cette technique permet d'obtenir des sensibilités de 10 à 40 fois supérieures aux ondes de volume et permettent ainsi de descendre à de très faibles concentrations de quelques dizaines de ppb à plusieurs milliers de ppm. Ils ont également un temps de réponse de l'ordre de la minute, ce qui les rend particulièrement attractifs pour l'industrie. Ils sont ainsi depuis 30 ans employés pour de multiples applications. Leur plus grand défaut repose sur leur faible sélectivité et l'obligation de recourir à différentes couches sensibles pour leur fabrication.

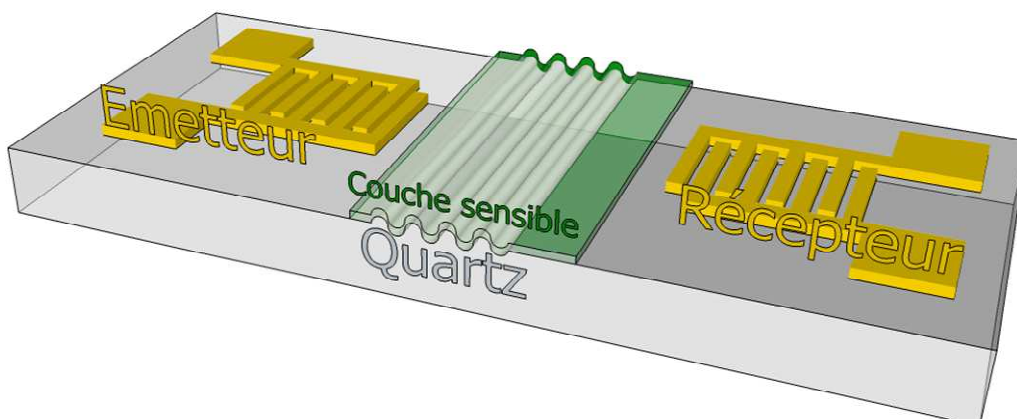


Figure 9. Schéma de principe d'un détecteur à ondes de surface

L'avènement des Microscopes à Force Atomique (AFM) a également permis l'émergence de nouveaux capteurs de masse, non piézo-électriques, basés sur la

mesure de la fréquence d'oscillation d'une micropoutre. Cette dernière est mise en oscillation et sa variation de fréquence est mesurée à l'aide d'un détecteur laser. Elle est ensuite reliée à la variation de masse par la relation [17] :

$$(1.17) \quad \frac{\Delta f}{f} = \frac{-\Delta m}{2m}$$

Cette méthode permet de détecter la masse d'analyte absorbée sur la couche sensible. S'ils proposent, à l'instar des SAW, des sensibilités très intéressantes, les dispositifs type AFM sont actuellement volumineux et onéreux à mettre en place ; ceci limite actuellement leur potentiel d'accès au marché. Cette technologie, assez jeune, peut être une alternative intéressante aux dispositifs à ondes de surface.

I.4.3. Détection optique

Les stratégies de transduction optique sont nombreuses, allant des mesures d'adsorption à la luminescence. Cependant, si ces dispositifs sont très précis et permettent de déterminer la nature exacte des analytes, ils sont difficiles et longs à mettre en œuvre. La démocratisation de la fibre optique, conçue initialement pour des systèmes de télécommunication, permet aujourd'hui d'envisager des dispositifs compacts et déportés, basés sur ces technologies. Une fibre optique consiste en un matériau conducteur de lumière avec une structure cylindrique de 5 à 10 μm de diamètre, entouré d'une gaine de protection, qui permet de la guider dans une direction donnée par réflexion totale ou par déviation progressive de la lumière.

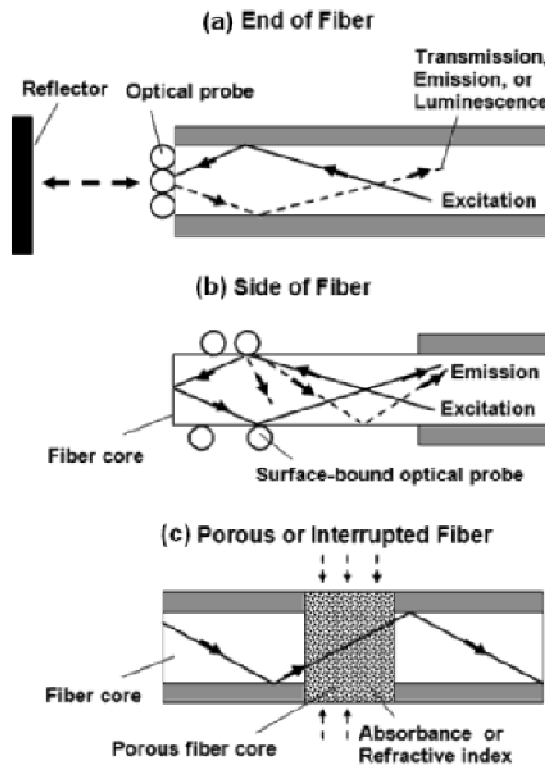


Figure 10. Différents modes de détection gazeuse à l'aide d'une fibre optique [11].

L'interaction de la source lumineuse peut ensuite se faire soit en interrompant la fibre avec une chambre ou un milieu où l'analyte sera présent soit en remplaçant la gaine par un milieu sensible (Figure 10). La mesure peut ensuite être faite par mesure de variation d'absorbance, de luminescence de l'analyte à détecter (ou du produit de son interaction avec la couche sensible).

I.4.4. Détection conductimétrique

Les chemristors sont des éléments composés le plus souvent de semi-conducteurs et parfois de métaux. L'adsorption en surface des analytes perturbe leur conduction.

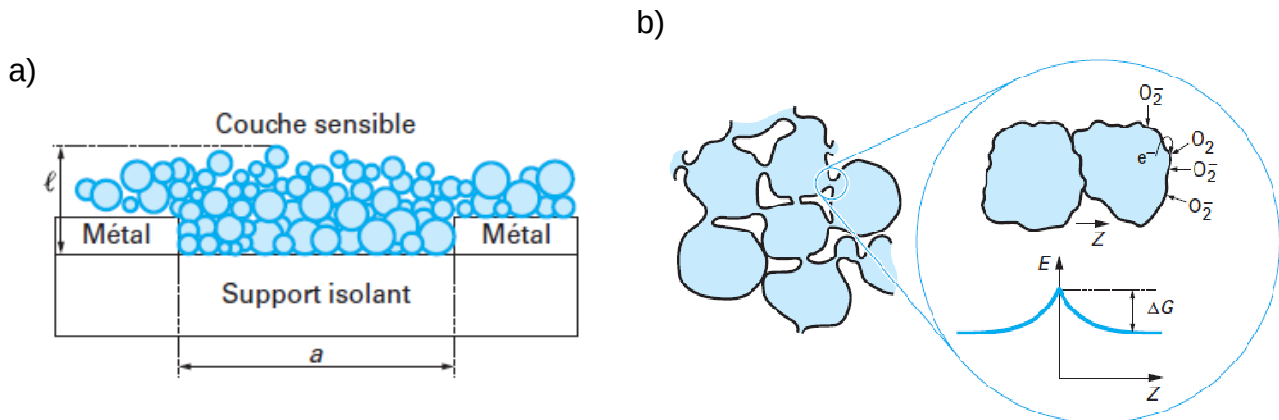


Figure 11. (a) Représentation de principe d'un détecteur conductimétrique à semi-conducteur et (b) principe de variation de la conductivité due aux adsorbats de surface (ici de l'oxygène) [18]

A l'air libre, des matériaux fortement polycristallins de ZnO, de SnO₂ ou autres oxydes métalliques, adsorbent à leur surface des gaz accepteurs d'électrons comme l'oxygène. Ces accepteurs d'électrons forment ainsi une barrière de potentiel supplémentaire, appelée barrière Schottky, à franchir pour les électrons parcourant le capteur et ce, entre chaque grain du polycristal. La variation de concentration en oxygène absorbé module ainsi la résistance globale du polycristal. Le caractère oxydant ou réducteur de l'analyte en présence module la quantité d'oxygène à la surface du capteur. Ajoutons également que plus la taille des grains du polycristal est petite, plus le nombre de barrière Schottky est important plus la modulation de la conductance peut être importante [19].

Ces capteurs sont intéressants pour leur faible coût de fabrication, leur robustesse, leur faible temps de réponse et leur réversibilité mais sont gros consommateurs d'énergie électrique car ils doivent fonctionner à des températures élevées. Ils sont également peu sélectifs et ne fonctionnent pas sous atmosphère inerte.

Nous reviendrons, par la suite, sur le principe de fonctionnement de ces capteurs qui peuvent se rapprocher, sous certains aspects, du capteur développé dans le cadre de cette thèse.

I.4.5. Détection potentiométrique

Les détecteurs potentiométriques font partie au même titre que les capteurs conductimétriques de la famille des capteurs électrochimiques. Ils sont souvent utilisés pour caractériser les agents chimiques en solution aqueuse en se basant sur des phénomènes d'oxydo-réduction. Cependant, des techniques de mesure de potentiel en milieu gazeux non ionique existent, en particulier celles qui se basent sur la variation du travail de sortie.

En effet, le travail de sortie Φ , propriété physique fondamentale, quantifie l'énergie minimale nécessaire pour extraire un électron présent sur le niveau de Fermi E_F d'un matériau conducteur vers le vide à travers son interface. Or, cette donnée varie en fonction de nombreux paramètres tels que la rugosité de l'interface, la présence de gaz en surface créant un dipôle et donc une barrière supplémentaire à franchir ou encore la diffusion des gaz en volume.

Pour caractériser ces variations, différentes techniques ont été mises en place :

La plus ancienne d'entre elles se base sur la sonde développée par Pellat en 1881 et mise en équation par Lord Kelvin. Elle porte le nom de ce dernier : la sonde de Kelvin. Elle consiste en une structure de condensateur, faite de deux plaques conductrices de natures différentes. Lorsque ces deux plaques sont reliées électriquement, une différence de potentiel s'établit entre ces dernières ; les électrons migrent de celle ayant le plus faible niveau de Fermi vers celle ayant le plus fort.

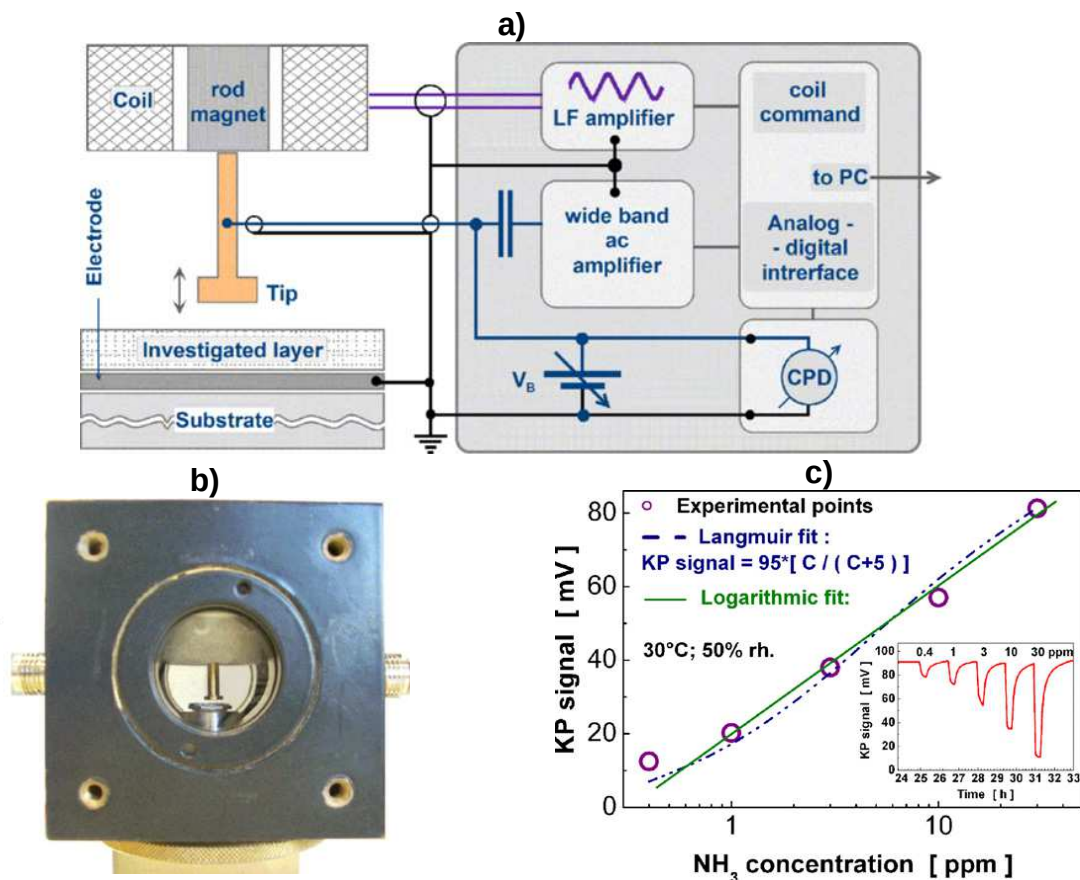


Figure 12. (a) Schéma de fonctionnement et (b) image d'un capteur à sonde de Kelvin ainsi que (c) la courbe de sensibilité au NH_3 [20]

Par oscillation mécanique et périodique des deux surfaces, suivant l'axe perpendiculaire aux surfaces, nous obtenons, aux bornes de ce condensateur, une différence de potentiel alternatif. Cette différence est alors compensée par un générateur permettant à la fois d'annuler des forces électromagnétiques indésirables et de mesurer la différence de niveaux de Fermi.

Or, en présence d'un analyte, le travail de sortie de chacun de ces deux matériaux va varier.

Cette méthode, difficile à mettre en œuvre puisqu'elle met en jeu des oscillations mécanique et électronique, présente, cependant des sensibilités inférieures au ppm et des temps de réponse de l'ordre de la minute [20]

Sur le même principe, une mesure de cette variation du travail de sortie peut être réalisée à l'aide de diodes [21] ou de transistors à effet de champ, avec des matériaux massifs la plupart du temps. Ils sont souvent appelés GazFET et sont constitués d'un transistor à effet de champs de type Métal/Oxyde/Semi-conducteur avec une grille sensible à l'élément à analyser. En présence de celui-ci, la tension de seuil du transistor varie. Deux configurations sont possibles dans ce cas : un transistor classique comme celui étudié par Lundström (Figure 13.a) ou un transistor à grille suspendue (Figure 13.b) pour augmenter la vitesse de réaction et la sensibilité.

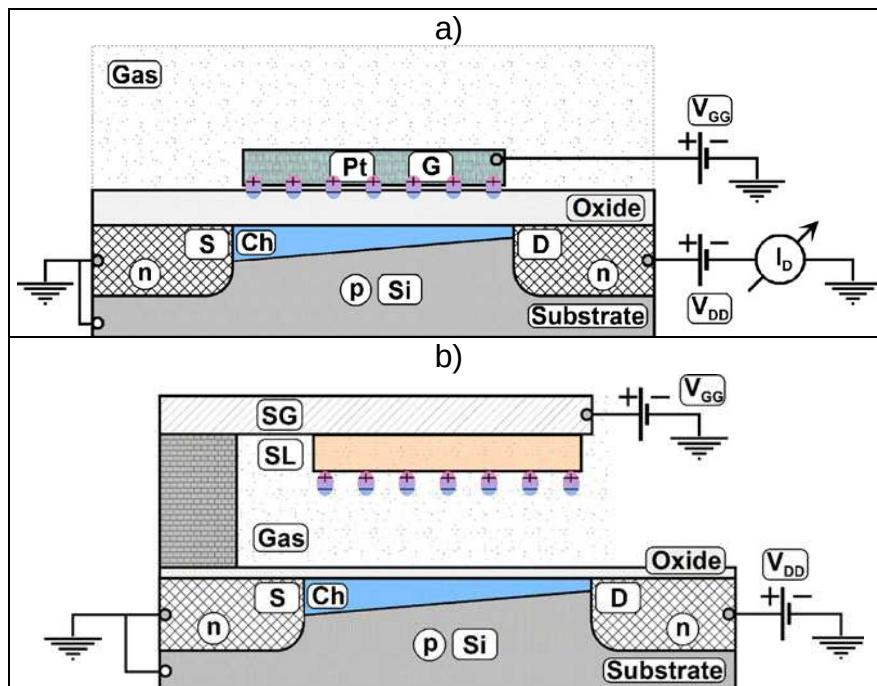


Figure 13. Schéma d'un GazFET dans la configuration de Lundström(en haut) et celui à grille suspendue (en bas)[20]

I.4.6. Autres capteurs

D'autres techniques de détection existent, en particulier basées sur les procédés de séparation tels que la chromatographie gazeuse, la spectrométrie de masse ou la spectrométrie de mobilité ionique. Ces procédés ont tous été récemment miniaturisés (compacité de quelques dizaines de cm³) ; ils sont à présent portatifs

mais nécessitent, pour permettre une détection rapide des composants, une électronique importante et différentes étapes d'échantillonnage et de pré-concentration. Ceci les rend inaptes à la détection déportée et autonome.

Ils sont cependant souvent utilisés dans l'étape d'identification des espèces car ils permettent de donner la composition précise du mélange analysé.

I.5. Bilan sur les capteurs

Parmi les techniques de détection présentées dans les paragraphes précédents, chacune d'entre elles présente des avantages et des inconvénients opérationnels. Nous tentons de résumer l'ensemble de ces éléments dans le tableau ci-dessous :

Technologie du Capteur	Limite de sensibilité	Sélectivité	Temps de réponse	Réversibilité	Taille	Prix	Consommation
Pellistor	ppm	Faible	30s	Fonction de la couche sensible	cm ³	<100 €	Quelques W
Thermistor	ppm	Faible	min	fonction de la couche sensible	cm ³	<100 €	Quelques W
Ondes de volume	quelques ppm	Bonne avec mélange peu complexe	Min	oui	10cm ³	>1K €	Quelques W
Ondes de surfaces	ppb à ppm	Idem	Dizaine de secondes	oui	10cm ³	>1K €	mW
Microlevier	quelques ppb	Idem	seconde	oui (quelques secondes)	10cm ³	1K €	Quelques W
Fibre optique	quelques ppb	Excellente	Qlq min	Fonction de la couche sensible	Qlq mm de diamètre et plusieurs kilomètre de long	0.25€/mètre spectromètre 25000€	Plusieurs dizaine de W
Chemresistor	<ppm	Bonne pour analyte oxydant	10s	Fonction de la couche sensible	cm ³	100 €	mW
GasFET	sub ppm	Faible	min	Fonction de la couche sensible	cm ³	100 €	mW

Tableau 5.1 Tableau résumant l'ensemble des propriétés générales des capteurs de gaz à l'état solide donnée extraite de [13], [22–24]

I.6. Multicapteur intelligent et « nez électronique »

Ces capteurs présentent des techniques de détection souvent totalement différentes les unes des autres et, de ce fait, donnent des informations différentes sur la nature des gaz analysés. La plupart du temps, ils ne sont pas totalement sélectifs et ils sont soumis aux aléas environnementaux. La solution proposée ici est inspirée de la nature d'où le nom de « nez électronique » : elle consiste à récolter l'information venant de plusieurs détecteurs présentant des sélectivités et des sensibilités différentes aux analytes cibles. Un traitement de l'information en aval permet alors de discriminer les analytes après un apprentissage du capteur. Cette démarche peut être représentée comme suit :

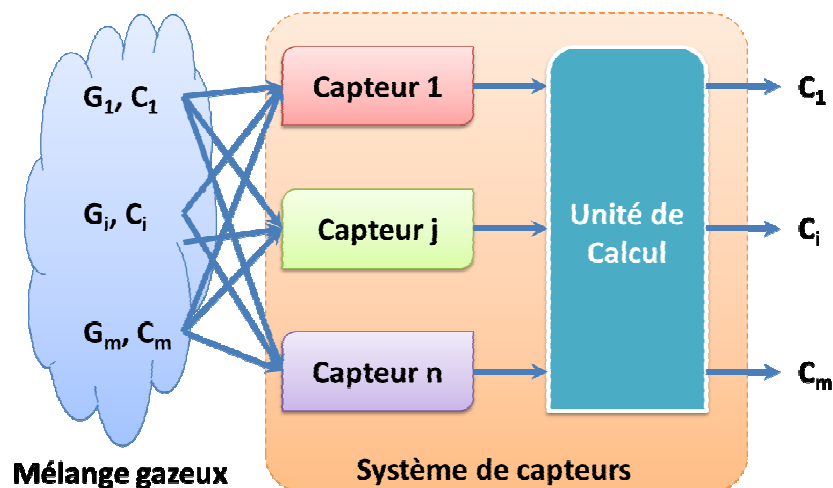


Figure 14. Schéma de principe d'un système multicapteur

Une mise en réseau des capteurs et un traitement internalisé adéquat des données permet ainsi de :

Multiplier la versatilité et la sélectivité du système

Rendre l'information intelligible à un opérateur non spécialisé (interprétation intégrée)

Corriger les erreurs de mesure ou les défaillances ponctuelles

Limiter l'influence de l'environnement sur le capteur (compensation de la température ou de la pression)

Permettre aux capteurs de s'auto-étalonner et s'auto-diagnostiquer

C'est avec cette approche multicapteur que nous avons réalisé le travail de cette thèse.

I.7. Conclusion

La problématique de la détection gazeuse appliquée à la sécurité civile pose donc un cahier des charges très lourd sur les capteurs à réaliser ; elle demande des temps de réaction inférieurs à la minute et des seuils de détection très bas. Or, les capteurs commerciaux conviennent dans certains cas, les opérateurs recherchent un capteur plus compact, moins énergivore, plus sensible et sélectif mais également moins coûteux et apte à être organisé en réseau.

C'est avec cet objectif, que nous proposons d'étudier les potentialités, dans le domaine de la sécurité, des capteurs de gaz à transistors à nanotubes de carbone. Si des études ont précédemment été réalisées sur le sujet et ont permis de démontrer des sensibilités intéressantes, peu d'entre elles ont proposé des approches permettant de réaliser ces capteurs en grand nombre et avec une sélectivité accrue. Nos travaux de thèse se basent donc sur le développement d'une technique de réalisation, en grand nombre, de transistors à nanotubes de carbone, en utilisant un dépôt de nano-objets par aérographe. Cette technique est associée à un concept de matrices de transistors avec une diversification des métaux utilisés comme électrodes que nous détaillerons au chapitre 5. Dans le prochain chapitre, nous expliquerons le rôle des nanotubes et leur utilisation en tant que canal d'un transistor à effet de champ et nous expliquerons l'influence que peuvent avoir les gaz sur ces systèmes.

Bibliographie

- [1] T. Okumura et al., « The Tokyo Subway Sarin Attack: Disaster Management, Part 1: Community Emergency Response* », *Academic Emergency Medicine*, vol. 5, no. 6, p. 613-617, 1998.
- [2] F. Barnaby, « The Role and Control of Weapons in the 1990's », 1992.
- [3] « La France face au terrorisme - Livre blanc du Gouvernement sur la sécurité intérieure face au terrorisme - La Documentation française ». Available: <http://www.ladocumentationfrancaise.fr/rapports-publics/064000275/index.shtml>.
- [4] NATIONAL RESEARCH COUNCIL, *Expanding the Vision of Sensor Materials*. Washington, D.C.: .
- [5] D. S. Moore, « Instrumentation for trace detection of high explosives », *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, p. 2499, 2004.
- [6] J. C. Oxley, J. L. Smith, K. Shinde, et J. Moran, « Determination of the Vapor Density of Triacetone Triperoxide (TATP) Using a Gas Chromatography Headspace Technique », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 30, no. 2, p. 127-130, 2005.
- [7] L. Thiesan, D. Hannum, D. W. Murray, et J. E. Parmeter, « Survey of commercially available explosives detection technologies and equipment 2004 », Rockville MD: National Criminal Justice Reference Service, 2005.
- [8] A. M. Costa, « RAPPORT MONDIAL SUR LES DROGUES. Volume 1: Analyse ». 2005.
- [9] J. A. Young, « Acetic Anhydride », *Journal of Chemical Education*, vol. 78, no. 9, p. 1176, 2001.
- [10] J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*. Springer, 2009.
- [11] G. Korotcenkov, *Chemical Sensors: Volume 1 General Approaches*, vol. 1. Momentum Pr, 2010.
- [12] P. W. Atkins et J. D. Paula, *Atkins' Physical chemistry*. Oxford University Press, 2010.
- [13] K. Arshak, E. Moore, G. M. Lyons, J. Harris, et S. Clifford, « A review of gas sensors employed in electronic nose applications », *Sensor Review*, vol. 24, no. 2, p. 181-198, 2004.
- [14] A. W. V. Herwaarden et G. C. M. Meijer, « Thermal sensors », *Semiconductor Sensors*, p. 331–382, 1994.
- [15] N. JAFFREZIC-RENAULT, C. MARTELET, et P. CLECHET, *Capteurs chimiques et biochimiques*, vol. 10. Paris, FRANCE: Techniques de l'ingénieur, 1994.

- [16] G. Tortissier, « Étude et développement d'une plateforme de détection chimique à ondes acoustiques de surface pour environnement sévère haute température », Thèse Université de Bordeaux 2009.
- [17] V. Cimalla et al., « Nanoelectromechanical devices for sensing applications », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 126, no. 1, p. 24-34, sept. 2007.
- [18] M. Debligny, *Capteurs de Gaz à Semi-Conducteurs*. Ed. Techniques Ingénieur Référence R2385, sept. 2006.
- [19] M. E. Franke, T. J. Koplin, et U. Simon, « Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter? », *Small*, vol. 2, no. 1, p. 36-50, 2006.
- [20] A. Oprea, N. Barsan, et U. Weimar, « Work function changes in gas sensitive materials: Fundamentals and applications », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 142, no. 2, p. 470-493, nov. 2009.
- [21] K. Potje-Kamloth, « Semiconductor junction gas sensors », *Chemical reviews*, vol. 108, no. 2, p. 367-399, 2008.
- [22] Won, D.; Yang, W., « The State of-the-Art in Sensor Technology for Demand-Controlled Ventilation », p. 36-38, oct-2005.
- [23] A. D. Wilson et M. Baietto, « Applications and advances in electronic-nose technologies », *Sensors*, vol. 9, no. 7, p. 5099-5148, 2009.
- [24] C. K. Ho, A. Robinson, D. R. Miller, et M. J. Davis, « Overview of sensors and needs for environmental monitoring », *Sensors*, vol. 5, no. 1, p. 4-37, 2005.

Chapitre 2

II. Structure électronique des nanotubes de carbone

Sommaire

II.1.	INTRODUCTION SUR LES NANOTUBES DE CARBONE.....	44
II.2.	STRUCTURE CRISTALLINE DES NANOTUBES DE CARBONE.....	44
II.3.	CARACTERISTIQUES ELECTRONIQUES DE NANOTUBES DE CARBONE	49
II.3.1.	<i>Structure électronique du graphène</i>	49
II.3.2.	<i>Structure électronique des nanotubes.....</i>	50
II.3.3.	<i>Travail de sortie des nanotubes de carbone</i>	54
II.3.4.	<i>Dopages des nanotubes de Carbone.....</i>	55
II.4.	TECHNIQUES DE SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE CARBONE	57
II.4.1.	<i>Synthèse par arc électrique</i>	58
II.4.2.	<i>Ablation laser</i>	59
II.4.3.	<i>Synthèse par « Chemical Vapor Deposition ».....</i>	60
II.4.4.	<i>Technique de croissance catalytique « CoMoCat »</i>	61
II.5.	CONCLUSION	63
	BIBLIOGRAPHIE.....	63

II.1. Introduction sur les nanotubes de carbone

Ce n'est qu'en 1991, que les nanotubes de carbone, mis en évidence dès 1952 par des scientifiques russes, ont été remis sur le devant de la scène scientifique par Iijima au « NEC Fundamental Research Laboratory » au Japon. Suite à cette redécouverte, la communauté scientifique s'est largement penchée sur les propriétés uniques et remarquables de ces structures. En effet, un nanotube de carbone est un arrangement hélicoïdal d'atomes de carbone, disposés dans une structure planaire hexagonale, présentant des rapports de forme pouvant dépasser les 1/1000. Cette structure cristalline possède des caractéristiques électriques exceptionnelles (mobilité théorique de $100\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, supraconducteur à basse température) ; elle présente également des propriétés mécaniques très intéressantes (module d'Young de l'ordre du TPa, limite d'élasticité supérieure à 10GPa avec des tensions de rupture supérieures à 15%) et des caractéristiques thermiques (conductivité thermique de $3500\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) largement supérieures aux meilleurs matériaux connus jusqu'à présent. Ces propriétés inconnues jusqu'alors ont permis d'envisager leur utilisation pour des applications aussi diverses que le renforcement et l'allègement des structures mécaniques (remplacement du Kevlar, par exemple), pour le refroidissement de circuits électroniques, mais aussi pour les écrans plats, les pointes de microscope à force atomique, le stockage de l'hydrogène, les batteries nouvelle génération, les supercapacités, la réalisation de muscle artificiel ou les électrodes transparentes.

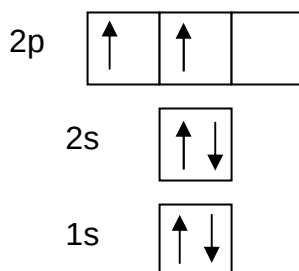
Enfin, pour l'application qui nous concerne, les nanotubes sont utilisés dans le domaine de l'électronique moléculaire pour la réalisation de transistors notamment pour les détections chimiques et biologiques.

Pour comprendre leur intérêt dans ce domaine de recherche, nous détaillerons dans les paragraphes suivants leurs propriétés cristallines fondamentales puis les propriétés électroniques qui en découlent. Cela nous amènera à nous intéresser à leur rôle de canal semi-conducteur dans la réalisation de transistors à effet de champ à base de nanotubes de carbone (CNTFET)

II.2. Structure Cristalline des nanotubes de carbone

Un nanotube peut se conceptualiser comme un enroulement fermé d'une feuille de graphène (monocouche de graphite). Pour comprendre la physique du nanotube de carbone, il est donc essentiel de comprendre au préalable celle du graphène.

Le graphène est une structure hexagonale compacte, en nid d'abeilles, constituée d'atomes de carbone. Le carbone est un élément chimique inscrit dans la deuxième période du tableau périodique ; il comporte 6 électrons. Sa configuration électronique à l'état fondamental est donc $(1s^2)(2s^2 2p^2)$:



Les deux électrons de la couche 1s sont fortement liés au noyau, tandis que ceux de la couche 2s et 2p sont à des niveaux d'énergie quasi similaires. Ils constituent donc les électrons de valence du carbone. En structure cristalline la différence d'énergie entre les couches 2s et 2p est faible face aux énergies de liaison chimique. Ainsi un des deux électrons 2s vient occuper la dernière orbitale 2p. L'occupation des orbitales est alors la suivante 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

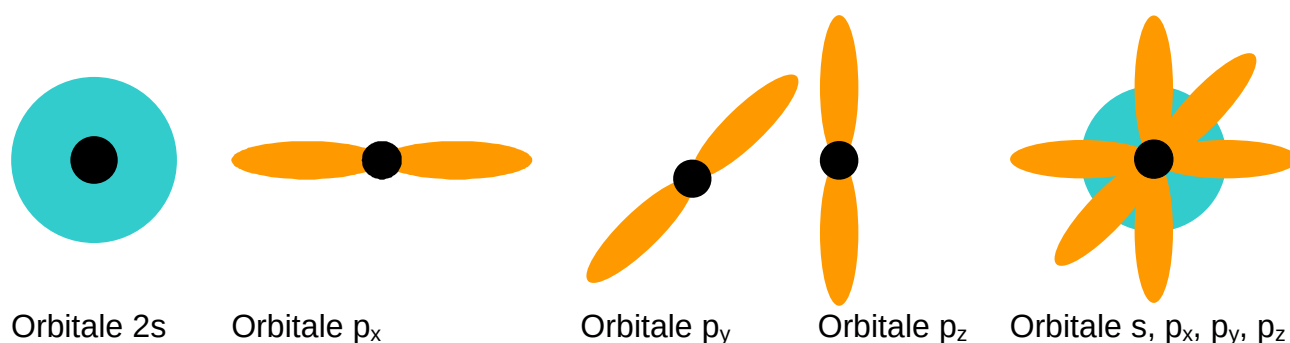


Figure 15. Représentation des orbitales 2s, p_x, p_y, p_z

A proximité d'un autre atome de carbone, ces niveaux d'énergie sont si proches qu'ils s'hybrident pour créer des doublets liants. Trois types d'hybridation peuvent se dérouler en fonction du nombre d'orbitales p impliquées. On parle alors d'hybridation sp, sp² ou sp³ (diamant). Dans le cas du graphène, nous sommes dans une configuration sp². Il y a donc hybridation entre l'orbitale s, l'orbitale p_x et l'orbitale p_y ; l'orbitale p_z reste intacte. On obtient trois orbitaux hybrides appelés orbitales trigonales (tr1, tr2, tr3) coupant le plan orthogonal à p_z en trois.

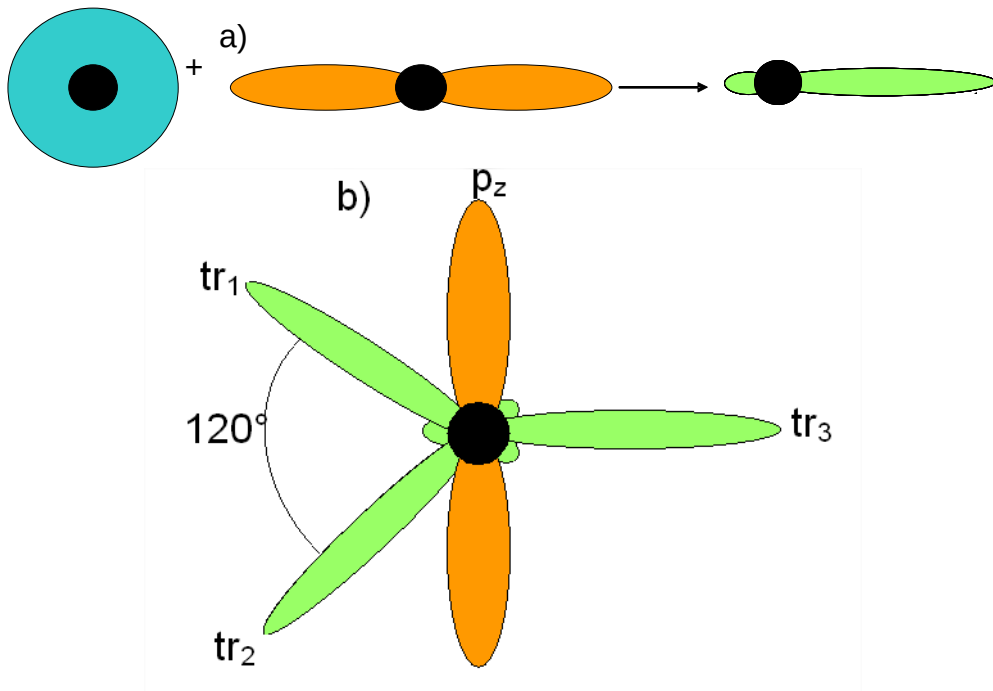
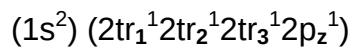


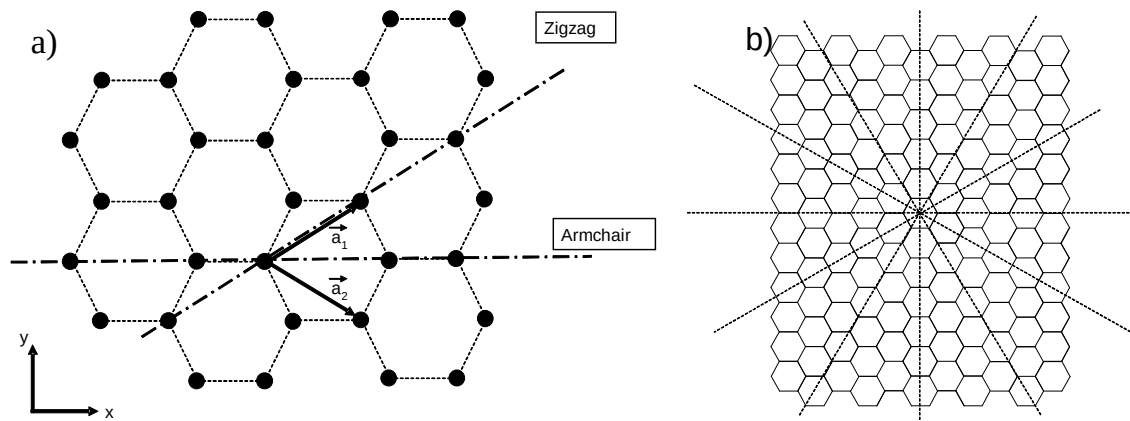
Figure 16. a) Hybridation des orbitales $2s$ et $2p_x$ b) structure des orbitales du carbone sp^2

La configuration électronique globale de chaque atome devient donc :



Les électrons présents dans ces orbitales hybrides forment alors avec les atomes voisins un doublet liant σ de la structure cristalline 2D du graphène. L'angle de 120° entre les orbitales hybridées explique la structure en nid d'abeille. D'un autre côté l'électron de l'orbitale $2p_z$, situé dans un plan orthogonal à la maille, forme des liaisons π faiblement localisées avec ses voisins du même plan. Ce sont principalement les électrons de la liaison π qui permettent la conduction dans la structure.

Dans cette structure, le paramètre de maille a (distance inter atomique C-C) vaut 0.142nm :



Cela nous donne un réseau d'atomes de carbone. Nous définissons, sur la figure précédente, les deux vecteurs de base du réseau a_1 et a_2 qui dans un repère cartésien (xOy) vaudraient :

$$(2.1) \quad \begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{a}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} & \vec{a}_2 &= \frac{a}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Comme nous l'avons dit précédemment, des nanotubes peuvent se représenter comme un enroulement de feuille de graphène. Il faut cependant remarquer qu'il peut y avoir différents angles d'enroulements.

Pour nous faciliter la tâche, notons les **6 axes de symétrie** de la structure du graphène. L'étude sur l'axe d'enroulement (axe selon lequel on plie la feuille de graphène) peut donc se restreindre à une plage d'angle (entre cet axe et le vecteur directeur a_1) comprise **entre 0 et 30°**.

Définissons le vecteur de chiralité du nanotube qui nous donne l'axe d'enroulement du nanotube :

$$Ch = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 \text{ où } n \text{ et } m \text{ sont tels que } 0 \leq |m| < n.$$

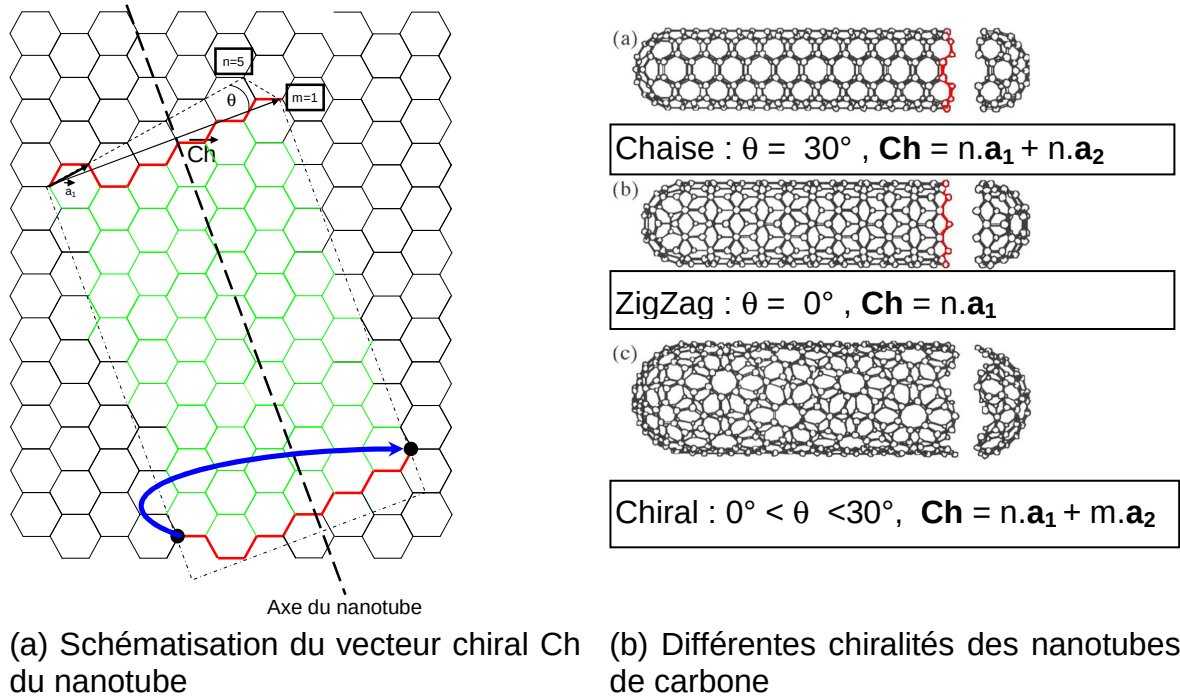


Figure 18. Représentation de l'enroulement du feuillet de graphène pour obtenir des nanotubes de carbone

L'angle est alors celui entre le vecteur $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{Ch}$: $\theta = (\mathbf{a}_1, \mathbf{Ch})$

Comme on peut le voir en Figure 18, on appelle zigzag les nanotubes pour lesquels θ vaut 0° et chaise ceux pour lesquels θ vaut 30° .

Tout ce qui vient d'être dit peut être résumé sous la forme d'un tableau :

Type	θ	$\mathbf{Ch}$	Forme de la section
Zigzag	0°	$(n, 0)$	Trans :
Chiral	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	(n, m)	Mélange de cis et de trans
Chaise	30°	(n, n)	Cis :

Le diamètre est ensuite calculé géométriquement et est donné par la formule suivante :

$$(2.2) \quad d = \frac{\sqrt{3}a}{\pi} \sqrt{(n^2 + mn + m^2)}$$

Ce diamètre est de manière expérimentale compris entre 0.4 et 3 nanomètres. Par un calcul géométrique similaire, on obtient

$$(2.3) \quad \cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}$$

Nous venons de parcourir les caractéristiques cristallographiques et morphologiques des nanotubes de carbone ; ceci nous a permis d'introduire un certain nombre de paramètres intrinsèques au nanotube. Ceux-ci déterminent

également les propriétés électroniques de ces derniers comme nous allons le voir à présent.

II.3. Caractéristiques électroniques de nanotubes de carbone

II.3.1. Structure électronique du graphène

Pour obtenir la structure électronique des nanotubes de carbone, il nous faut dans un premier temps connaître celle du graphène [25]. Or, les bandes d'énergie des électrons π peuvent être déterminées avec une exactitude proche des calculs ab initio à l'aide de la méthode des liaisons fortes [26]. Cette méthode présuppose que pour les électrons du cristal la fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger dans le cristal, soit une combinaison linéaire de fonction d'ondes des orbitales électroniques atomiques.

On se place dans le réseau réciproque de la maille réelle :

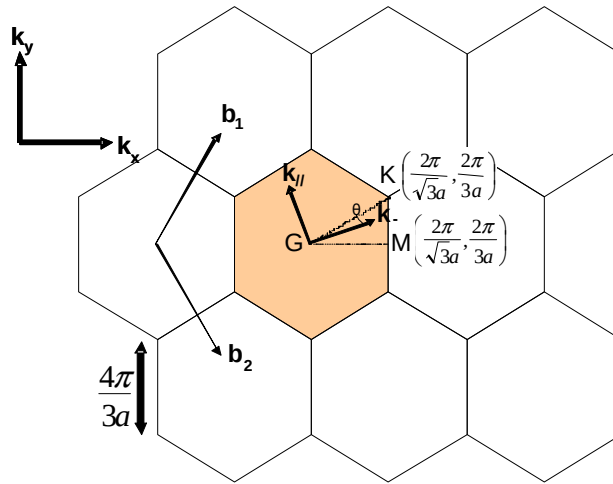


Figure 19. Réseau réciproque de la maille du graphène ou b_1, b_2 , représentent les vecteurs de maille Γ, K et M sont les points remarquables de la maille, $k_{||}$ et $k_{\perp}$ sont respectivement la direction parallèle et perpendiculaire au nanotube et θ l'angle entre ΓK et $k_{\perp}$

On note en orange la première zone de Brillouin. Les symétries et la périodicité du réseau permettent de restreindre l'étude au triangle ΓKM .

La relation de dispersion obtenue avec cette méthode est :

$$(2.4) \quad e(\vec{k}) = \pm \beta \sqrt{3 + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)) + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2)}$$

$$(2.5) \quad e(k_x, k_y) = \pm \beta \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2} k_y\right) \cos\left(\frac{a}{2} k_x\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a}{2} k_x\right)}$$

avec $a = \sqrt{3}a_0 = 2.49 \text{ \AA}$ et β est une grandeur caractéristique du graphène et vaut $\beta = -3.033 \text{ eV}$ [25]

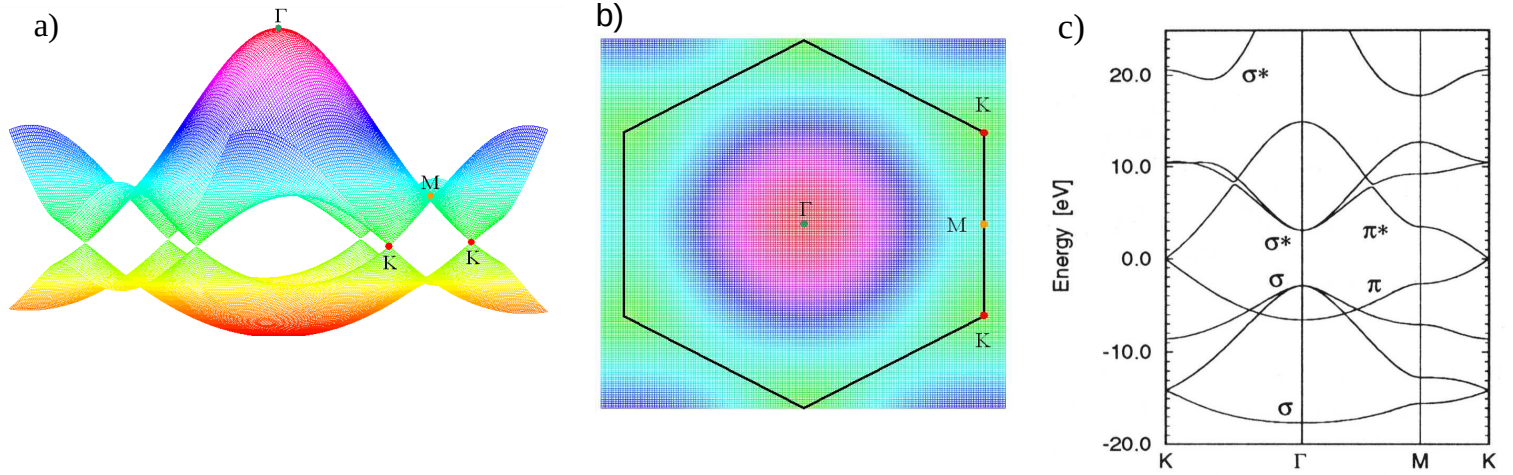


Figure 20. (a) Représentation 3D des bandes π et π^* du graphène, (b) vue du dessus de la structure de bande (c) structure de bande suivant un plan $K\Gamma K$ du graphène avec représentation des bandes π , π^* , σ et σ^*

Sur la Figure 20, la nappe haute (respectivement basse) représentée sur la figure correspond à l'énergie la plus faible (respectivement élevée) de la bande de conduction (respectivement bande de valence). Ces deux nappes se touchent en 6 points de dégénérescence appelés points K. De ce fait, le graphène est un semi-métal c'est-à-dire un métal à densité d'état nulle. Il en est tout autrement pour les nanotubes de carbone.

II.3.2. Structure électronique des nanotubes

Pour déterminer leurs propriétés électroniques, on définit dans un premier temps deux vecteurs $\vec{k}_{//}$ et $\vec{k}_{\perp}$, l'un, suivant l'axe du nanotube et l'autre, suivant le vecteur chiral. L'ensemble des vecteurs d'onde possibles pourra alors se décomposer dans cette base. Or, leur dimensionnalité latérale limitée empêche certains domaines du diagramme de bandes du graphène d'être atteints pour les nanotubes, le vecteur $k_{\perp}$ étant quantifié :

$$(2.6) \quad \pi d k_{\perp} = 2\pi j \quad \text{où } j \text{ est un entier}$$

$$(2.7) \quad \text{Soit } k_{\perp} = \frac{2j}{d}$$

Cela se traduit graphiquement par des sous-bandes 2D du diagramme de bande du graphène accessible aux nanotubes.

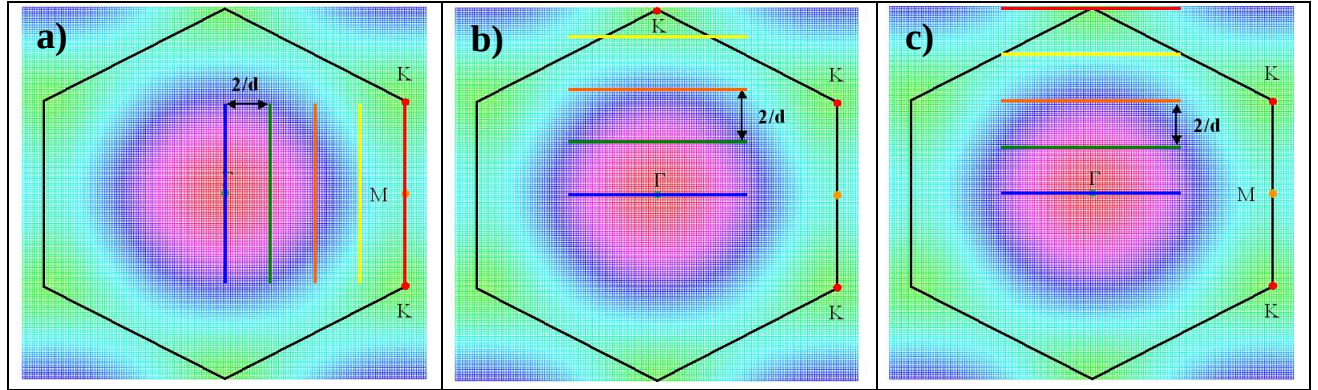


Figure 21. Représentation des plans des sous-bandes 2D des nanotubes de carbone pour un nanotube (a) armchair métallique, (b) zigzag semi-conducteur, (c) zigzag métallique

Ainsi, le nanotube sera métallique si l'un de ses plans contient un point K c'est-à-dire si la projection du vecteur $\overrightarrow{\Gamma K}$ suivant $\vec{k}_\perp$ a une norme qui est un multiple de $2/d$. Ce qui nous donne l'égalité suivante :

$$(2.8) \quad \|\overrightarrow{\Gamma K}\| \cos \theta = \frac{2j}{d}$$

Soit, en remplaçant par l'équation (2.3)

$$(2.9) \quad \frac{4\pi}{3a} \cdot \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}} = \frac{2\pi j}{a\sqrt{n^2+nm+m^2}}$$

Et donc, un nanotube est métallique si, et seulement si,

$$(2.10) \quad \frac{2n+m}{3} = j \text{ où } j \text{ est un entier.}$$

Ceci constitue la règle de Saito, établie en 1992. Ainsi l'ensemble des nanotubes de type armchair (n,n) sont de caractère métallique. Mais cela implique également que, sans précaution de production particulière, les nanotubes monoparoie seront pour 1/3 métalliques, l'autre partie étant semi-conductrice.

L'énergie de gap de ces nanotubes peut également être obtenue par la méthode des liaisons fortes. Elle est donnée par l'expression:

$$(2.11) \quad E_{gap} = \frac{2\beta a_0}{d} = \frac{0.83}{d(nm)}$$

On note donc une grande variabilité des propriétés des nanotubes en fonction de leur chiralité. Il semble par conséquent important de contrôler cette chiralité lors de la réalisation de dispositifs reproductibles ou de trouver des solutions pour moyenner ce phénomène.

II.3 Caractéristiques électroniques de nanotubes de carbone

Nous représentons, dans le diagramme suivant, la structure de bande des nanotubes (6,5) qui ont été les plus utilisés durant cette thèse, comme nous le verrons par la suite :

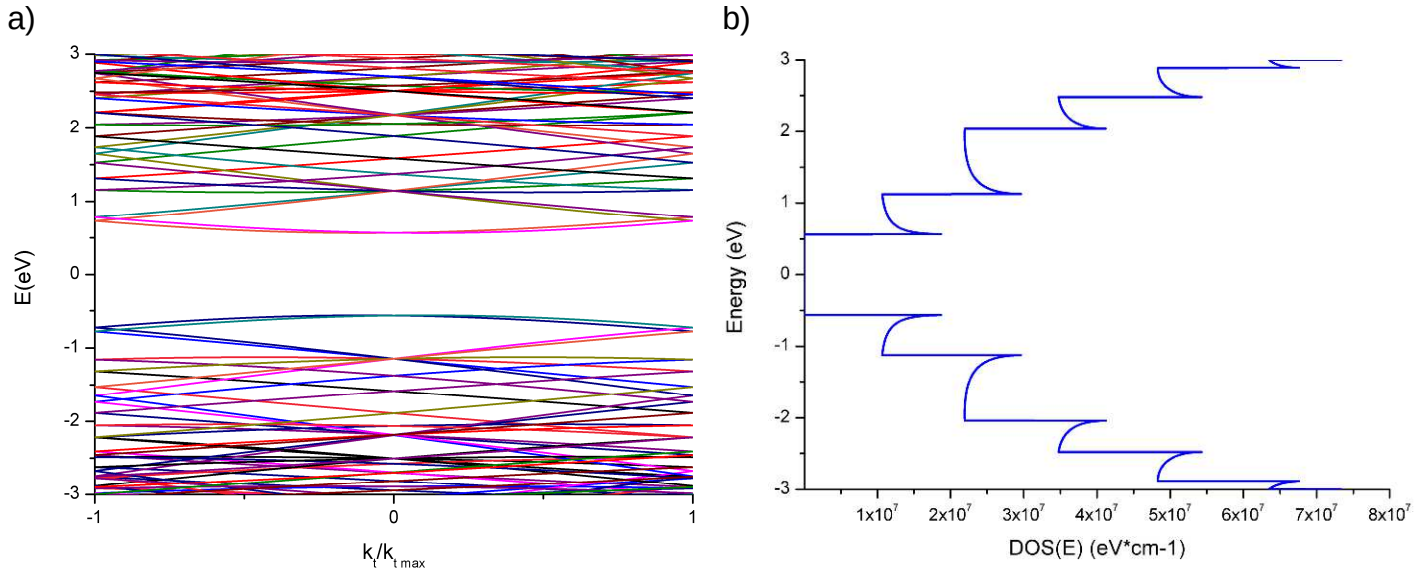


Figure 22. (a) Représentation de la structure de bandes des nanotubes (6,5) et de (b) leur densité d'état. On remarque des pics appelés singularité de Van Hove qui proviennent de la quantification du vecteur d'onde suivant parallèlement à C_h [27]

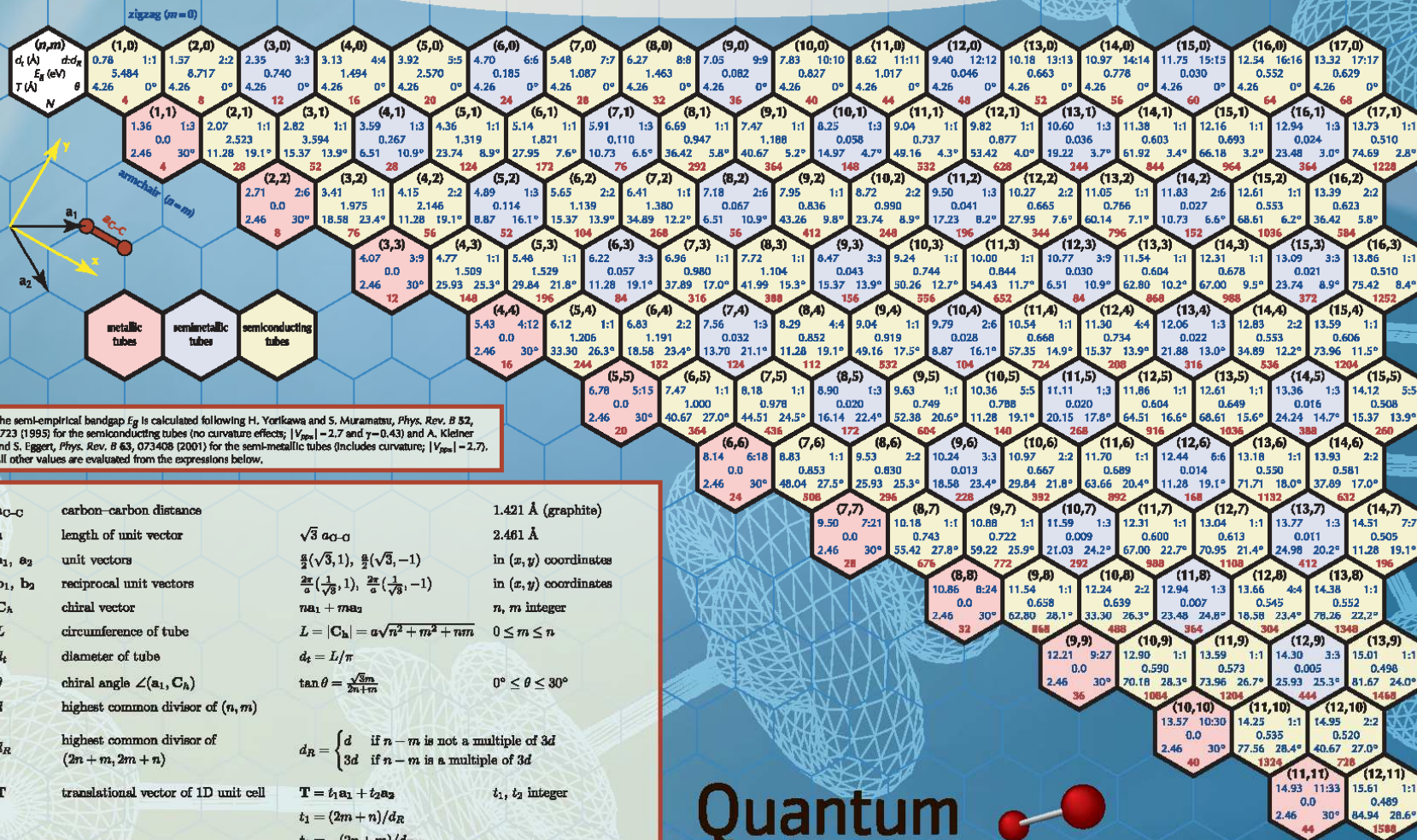
Sur la Figure 22.a, Chaque niveau d'énergie accessible est représenté par une ligne de couleur différente. La densité d'état disponible qui en découle est représentée sur la Figure 22.b sur chacune de ces deux figures, on observe une bande interdite $E_g=1.13$ eV pour le nanotube (6,5)

Cette simulation a été réalisée avec l'aide du support du site NanoHub et de son outil « CNTBands » [27].

De manière plus générale, le tableau suivant représente l'ensemble des propriétés des différents nanotubes en fonction de leur chiralité. Les effets de la loi de Saito sont représentés grâce à des couleurs : le rose et le bleu mettent en relief les nanotubes de type métallique, le jaune ceux de caractère semi-conducteur.

Dans ce tableau, sont également reportés, outre la largeur de la bande interdite située au milieu de l'hexagone, le diamètre des nanotubes en haut à gauche, la longueur du vecteur de translation en bas à droite (T), le nombre N d'atomes de carbone dans le nanotube par unité de longueur (tranche de longueur T) en bas à gauche et l'angle d'enroulement θ en $^\circ$ en bas à droite.

Periodic Table of Carbon Nanotubes



Quantum
Wise

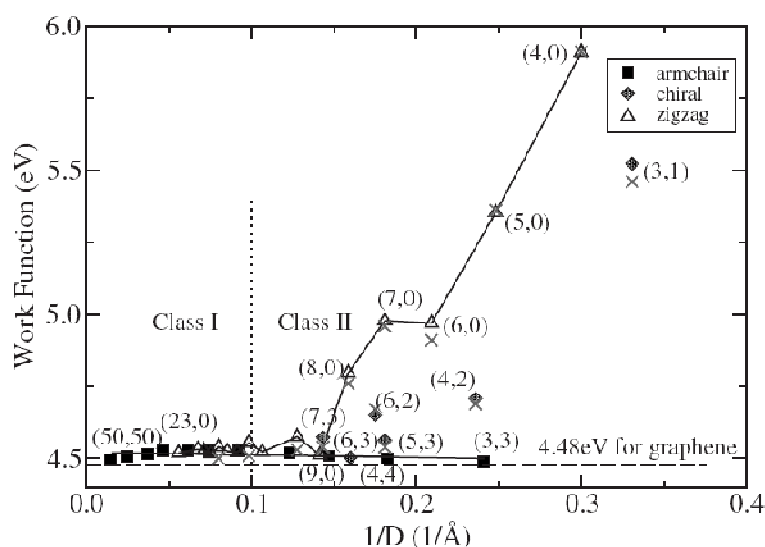
www.quantumwise.com

Figure 23. Tableau périodique pour les nanotubes de carbones issus du site quantumwise.com

Nous venons de décrire la structure de bandes de notre nanotube de manière théorique. Cependant, la méthode des liaisons fortes ne permet pas de déterminer le travail de sortie des nanotubes, il faut pour cela faire appel au premier principe.

II.3.3. Travail de sortie des nanotubes de carbone

Si la valeur du travail de sortie du graphène est bien connue, le travail de sortie des nanotubes ne se déduit pas trivialement. Il a fallu attendre, en effet, la publication de Su et al. en 2007 [28]. Dans un premier temps, ces auteurs ont séparé les nanotubes en deux catégories : ceux de diamètre supérieur à 1nm (10Å) qui ont un travail de sortie proche de celui du graphène qu'il évalue à 4.48eV. Tandis que pour ceux de diamètre inférieur, un déséquilibre de la distribution de charge se crée pour les atomes de carbone. De fait, les atomes de carbone se rapprochant de la paroi opposée, les effets répulsifs induits déplacent les nuages électroniques vers l'extérieur et ainsi modifient le dipôle de surface, augmentant ainsi le travail de sortie. Pour observer cette augmentation, des calculs ab-initio peuvent être réalisés.



Nous avons donc pu étudier, durant ce dernier chapitre, la façon dont les propriétés électroniques pouvaient varier d'un nanotube à un autre. Nous allons maintenant présenter les manières d'utiliser ces nanotubes pour réaliser des dispositifs à l'échelle nanométrique et présenter les principaux phénomènes qui gouvernent le fonctionnement d'un transistor à nanotube de carbone.

II.3.4. Dopages des nanotubes de Carbone

En l'absence d'interaction extérieure, les nanotubes de carbone semi-conducteur sont des semi-conducteurs intrinsèques et ne possèdent pas de ce fait de porteurs majoritaires. Cependant, ceci peut être modifié de plusieurs manières :

- Par la substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote ou de bore, pour respectivement un dopage de type n et de type p, sans modification de la morphologie du nanotube.
- Par intercalation de molécules ou d'ions qui modifient les nuages électroniques (intercalation d'ions potassium, par exemple [29])
- Par insertion de fullerène à l'intérieur du nanotube pour créer des peapods
- Par fluorination des parois du nanotube [30]
- Par fonctionnalisation covalente avec des molécules chimiques présentant une affinité chimique forte avec le nanotube.
- Par fonctionnalisation par interaction faible de molécules chimiques avec les électrons π

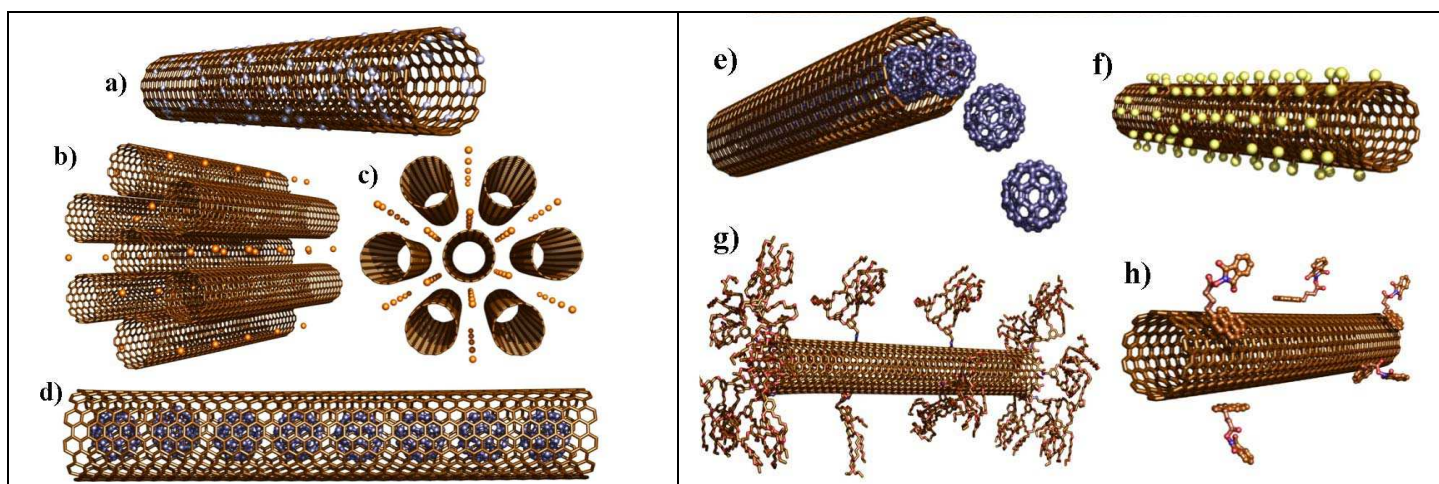


Figure 25. Différents types de dopage possibles pour un nanotube de carbone par (a) substitution d'un atome de carbone par un hétéroatome (N ou B) (b,c) par intercalation dans les fagots de molécules ou d'ions, par insertion de fullerènes à l'intérieur du nanotube (création de peapodes), par (f) fluorination des parois du nanotube, (g) par création de liaisons (fonctionnalisation) covalentes avec des molécules ou (h) par interaction faible de molécules chimiques avec les électrons π [31]

Si nous ne rentrons pas dans les détails de ces interactions, qui sont décrites par ailleurs, nous soulignons que chacune d'elles se traduit par la modification de la

densité d'état ou par une modification du nombre de porteurs de charge disponible dans le nanotube. Ceci peut se représenter graphiquement comme suit :

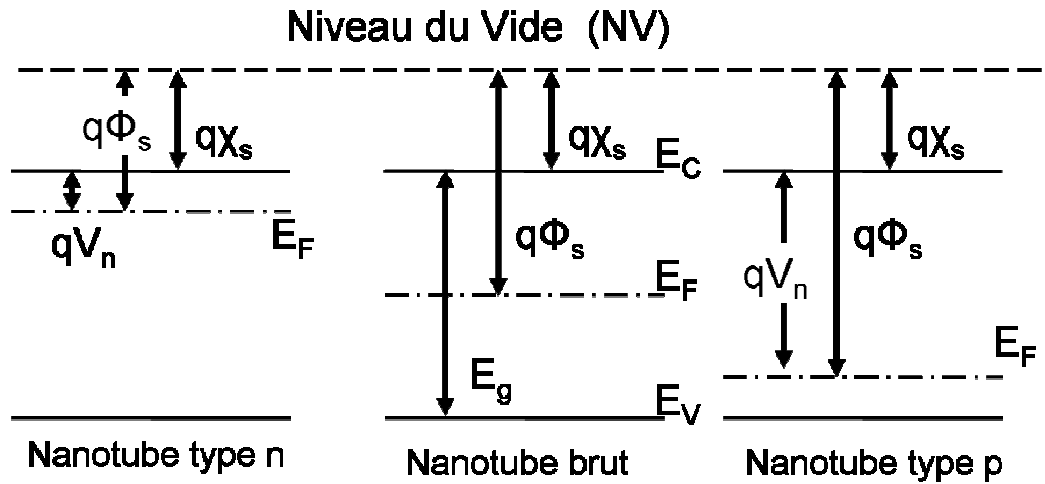


Figure 26. Représentation du schéma de bande des nanotubes de type n ($V_n < E_g/2$), brut ($V_n = E_g/2$) et de type p ($V_n > E_g/2$)

Dans le cas de la détection de gaz, les molécules étant faiblement énergétiques, elles ne peuvent que s'intercaler, former des liaisons covalentes ou interagir faiblement avec les électrons non liants de la structure du nanotube. Ainsi, pour les molécules classiquement étudiées en détection de gaz, les calculs ab-initio montrent que les interactions sont faibles et peuvent être considérées comme de la physisorption. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

	NO ₂	O ₂	H ₂ O	NH ₃	CH ₄	CO ₂	H ₂	N ₂	Ar
(10, 0) SWNT									
d (Å)	1.93	2.32	2.69	2.99	3.17	3.20	2.81	3.23	3.32
E_a (meV)	797	509	143	149	190	97	113	164	57
Q (e)	-0.061	-0.128	0.035	0.031	0.027	0.016	0.014	0.008	0.01

Tableau 5.2 Paramètres d'adsorption de plusieurs molécules gazeuses sur un nanotube de carbone (10,0) : d représente la distance nanotube molécule, E_a , l'énergie d'activation de l'adsorption et Q , la quantité de charges transmises par molécule adsorbée sur le nanotube [32]

Nous notons ainsi que l'oxygène et le dioxyde d'azote ont tendance à capter des électrons ($Q(e)$ négatif), ils sont donc des accepteurs d'électrons tandis que les autres gaz ont tendance à en céder. Cette adsorption a ainsi une influence sur la structure de bandes du nanotube et sur sa densité d'état électronique. Par exemple, lors de l'adsorption de NO₂ et de NH₃ nous obtenons :

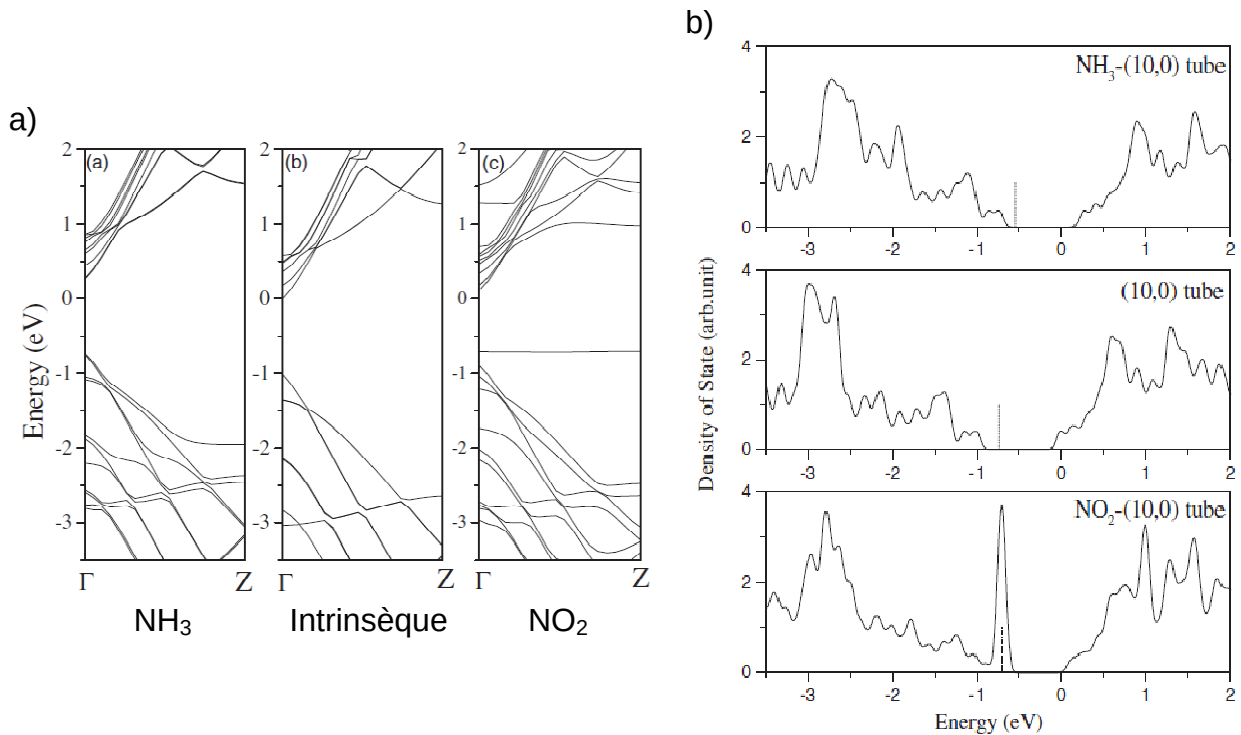


Figure 27. Modification de (a) la structure de bandes (resp (b) des densités d'états) d'un nanotube (10,0) semi-conducteur au milieu, sous l'effet de l'adsorption d'une molécule d'ammoniac (NH₃) à gauche (resp en haut) ou du dioxyde d'azote (NO₂) à droite (resp. en bas)[31]

On observe donc une faible modification de la structure de bandes et de la densité d'états du nanotube de carbone sous l'effet du NH₃, tandis que l'effet est beaucoup plus notable pour le NO₂ qui modifie totalement la structure de bandes du nanotube.

On déduit de ces observations qu'il ne faudra pas prendre en compte le dopage du nanotube par l'ammoniac, tandis que ce phénomène sera relativement important pour la détection de NO₂. Ces observations seront mises en évidence dans des cas concrets d'influence de l'analyte sur un dispositif de type transistor à nanotubes dans le chapitre suivant.

Abordons maintenant les techniques utilisées actuellement pour produire les nanotubes monoparois.

II.4. Techniques de synthèse des nanotubes de carbone

Au fil du temps, différentes techniques ont été utilisées pour la croissance des nanotubes de carbone. Dans cette section, nous exposerons brièvement les trois techniques principales (synthèses par arc électrique, par ablation laser et par CVD). Nous avons choisi de ne mettre l'accent que sur les techniques les plus récentes et sur celles qui sont directement associées aux matériaux utilisés (e.g. CoMoCat). Nous focaliserons notre analyse sur la réalisation de nanotubes monoparois qui sont les plus intéressants pour la réalisation de transistors.

II.4.1. Synthèse par arc électrique

La première méthode qui a permis d'obtenir des quantités exploitables de nanotubes de carbone est la technique définie par « arc électrique ». Cette technique se base sur l'application d'un fort courant électrique entre deux électrodes composées de matériaux carbonés, le tout sous flux de gaz neutre (e.g. Hélium, Argon). Le passage d'un courant électrique entre les électrodes entraîne la vaporisation des atomes de l'anode et, par la suite, la croissance des structures carbonées sur la cathode. Les nanotubes sont synthétisés sur les parties les plus chaudes de la cathode. Sur les parties les plus froides, on obtient un mélange de fullerènes, de carbone amorphe et de nanoparticules.

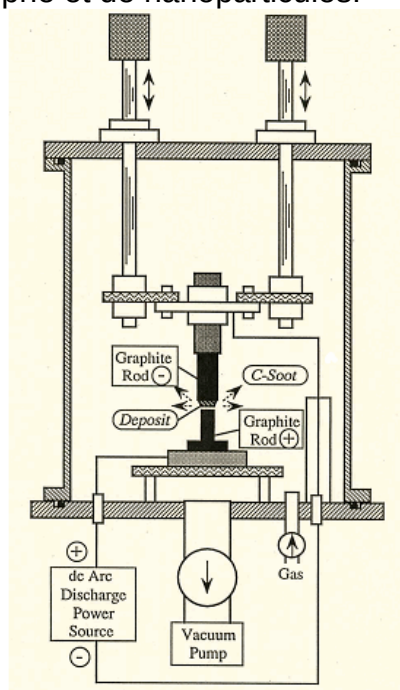


Figure 28. Système utilisé par Iijima pour la synthèse de nanotubes de carbone par arc électrique [33].

Au départ, la technique de croissance par « Arc-discharge » a permis de produire des nanotubes de carbone de très bonne qualité cristalline sans utiliser des catalyseurs. Les nanotubes obtenus étaient en très grande partie des nanotubes de type multiparois. Seul un bon contrôle de la pression du gaz inerte et du courant de décharge est suffisant pour obtenir leur synthèse.

Afin de connaître les paramètres utilisés, nous pouvons citer l'article de référence d'Aido et Iijima (1993), dans lequel la synthèse était effectuée en appliquant une tension de 25 volts pour un courant d'environ 220 ampères. La croissance était effectuée dans une atmosphère d'hélium à 100 Torr et la température de la zone de synthèse était d'environ 2500°C.

La croissance de nanotubes monoparoi est également possible avec cette technique.

Celle-ci a été démontrée par Bethune et al. à IBM en 1993 [34], en utilisant une anode qui contenait un pourcentage très faible de cobalt qui agissait comme catalyseur. Les nanotubes avaient, dans ce cas, un diamètre d'environ 1,2nm. Bethune et al. avaient utilisé des pressions entre 100 et 500 Torr et des courants variables entre 90 et 105 A. Nous pouvons enfin citer Journet et al. [35] qui ont obtenu des nanotubes monoparoi en utilisant d'autres types de catalyseurs tels que Ni-Co, Co-Y, Ni-Y, une pression d'hélium de 660 mbar et un courant de 100A (30Volts entre les électrodes).

II.4.2. Ablation laser

Cette technique a été développée en 1995 par Smalley et al. à l'Université de Rice (EU)[36]. La vaporisation laser permet d'obtenir des cordes de nanotubes monoparoi avec une efficacité de l'ordre de 70-80%. Pour obtenir ces résultats, l'équipe de Rice a utilisé un laser pulsé pour vaporiser une cible composée d'environ 98.8% d'atomes de carbone (graphite) et de 0.6% de cobalt et de nickel (sans catalyseur on n'obtiendrait que des nanotubes multiparoi), en la chauffant jusqu'à 1200°C degrés à l'intérieur d'un four en quartz (voir Figure 29). La pression d'Hélium ou d'Argon à l'intérieur de la chambre est de 500 mTorr. Les nanotubes se forment à proximité de la cible et sont donc entraînés par un flux d'azote en dehors du four ; ils se déposent alors sur un collecteur en cuivre refroidi à l'eau. Ils se présentent sous forme de cordes dont le diamètre est typiquement de 20nm. Leur longueur peut atteindre jusqu'à 100µm. La répartition des diamètres des nanotubes, déterminée par diffraction X et TEM, est très peu dispersée ($1.38\text{nm} \pm 0.02\text{nm}$).

Les principaux paramètres à maîtriser dans ce cas sont : la quantité de catalyseur, la puissance et la longueur d'onde d'émission laser, la température, la pression, le type de gaz inerte, la dynamique des fluides qui balayent la cible en carbone.

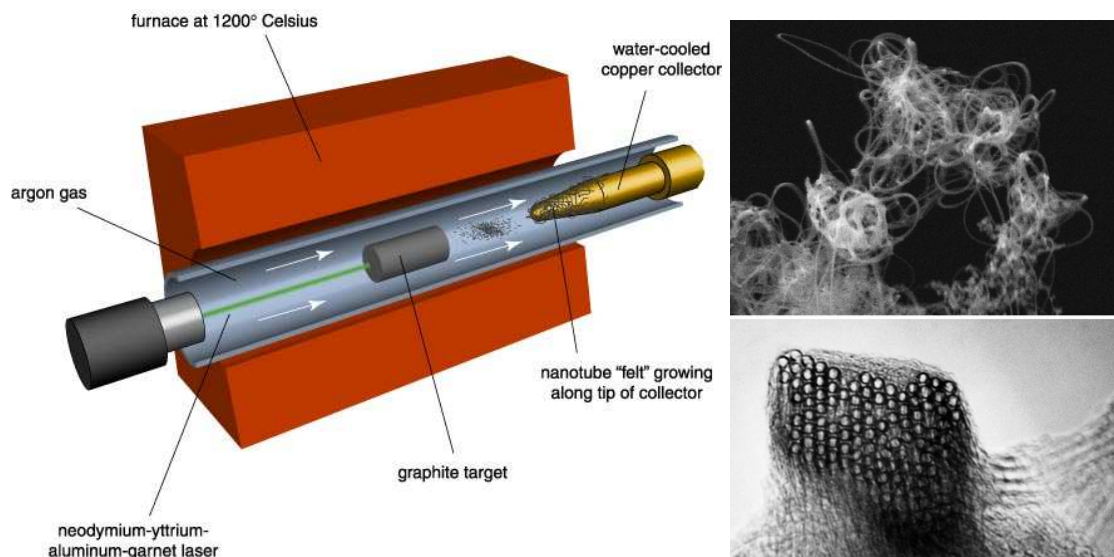


Figure 29. A gauche : schéma du système de production de nanotubes de carbone par ablation laser utilisé par l'équipe de R. Smalley à Rice[36]. A droite : cordes de nanotubes monoparoi obtenus par technique d'ablation laser a Rice. Les nanotubes ont un diamètre d'environ 1,4nm. Ils forment des cordes d'une longueur de quelques microns et de diamètre d'environ 20nm.

Les techniques par ablation laser et de synthèse par arc électrique présentent de nombreuses similarités. En effet, on utilise les mêmes gaz neutres et le même mélange de catalyseurs dans la cible en graphite. Elles présentent des désavantages : des quantités faibles de nanotubes peuvent être réalisées et les nanotubes obtenus sont fortement enchevêtrés avec d'autres formes de carbone et de résidus métalliques ; enfin les nanotubes ainsi produits sont difficilement purifiés et manipulés [37].

II.4.3. Synthèse par « Chemical Vapor Deposition »

La synthèse de nanotubes de carbone par méthode CVD consiste à introduire une source de gaz carboné (e.g. méthane, monoxyde de carbone, acétylène) et à utiliser une source d'énergie telle qu'un plasma (e.g. la technique « Plasma Enhanced CVD ») ou une résistance chauffante (e.g. la technique « Thermal chemical vapour deposition ») qui permet d'atteindre des températures d'environ 1200°C pour provoquer la décomposition des molécules de gaz et, ainsi, obtenir des atomes de carbone réactifs. Ces derniers diffusent ensuite vers le substrat chauffé, où résident les catalyseurs (e.g. Ni, Fe ou Co). Les atomes de carbone s'agglomèrent sur la surface des catalyseurs et forment les nanotubes de carbone, en relaxant leur énergie thermique. Cette technique permet le contrôle de l'indice de croissance du diamètre des nanotubes, en choisissant des catalyseurs spécifiques. La méthode CVD présente l'avantage de permettre la synthèse continue de nanotubes. En revanche, les nanotubes peuvent présenter des imperfections cristallines.

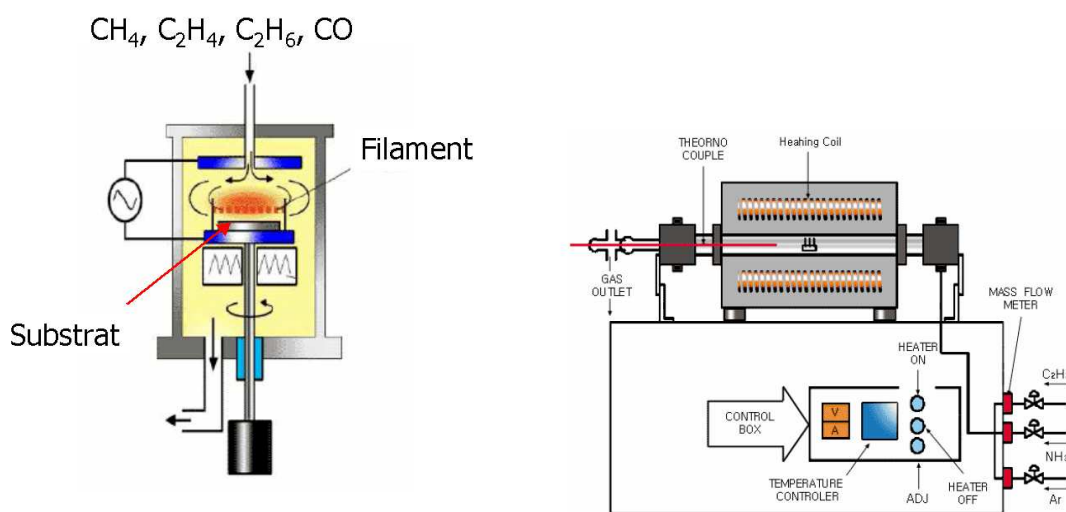


Figure 30. Schémas des systèmes pour la synthèse de nanotubes de carbone par technique CVD assistée par Plasma (à gauche) et par technique CVD assistée par dépôt thermique de vapeurs chimiques (à droite).

Les premières croissances de filaments de carbone avec cette méthode datent des années 1960. Cette technique fut utilisée la première fois pour la croissance de nanotubes multiparois en 1993 par Yacaman et al. [38] en exploitant la décomposition de molécules d'acétylène à proximité de catalyseurs de fer.

Pour résumer, la technique de croissance par CVD se base sur deux étapes fondamentales. Dans la première, les catalyseurs sont préparés sur le substrat par dépôt. Ils sont gravés chimiquement ou soumis à un recuit thermique (avec, en conséquence, la formation de clusters) pour favoriser la nucléation des particules métalliques. Les températures de synthèse atteintes avec cette technique sont d'environ 650-900°C avec une production de nanotubes d'environ 30%. En 2002, Chen et al. ont démontré la croissance de MWCNTs en utilisant cette technique mais à une température relativement basse (330°C), avec un taux de production environnant le 50%[39].

II.4.4. Technique de croissance catalytique « CoMoCat »

Nous insisterons sur la technique appelée « CoMoCat » puisque cette dernière permet d'obtenir des nanotubes avec un pourcentage de SWCNT semi-conducteur important (90%).

Historiquement, cette technique a été développée à l'Université de Oklahoma au début des années 2000[39] [40]. Elle se base sur une méthode catalytique qui permet de produire des SWCNTs de très grande qualité, avec une faible dispersion de diamètre. Cette méthode repose sur le phénomène de décomposition du monoxyde de carbone (CO) en carbone (C) et en dioxyde de carbone (CO₂), dans un flux de CO, à 700-950°C sous une pression totale comprise entre 1 à 10 atmosphères. Un des paramètres fondamentaux est la composition des catalyseurs utilisés à base de cobalt (Co) et de molybdène (Mo). Les deux métaux, en effet, doivent être présents sur le support en silice où se produit la croissance avec un rapport Co/Mo faible. En effet, en présence d'un seul des deux composants la croissance de nanotubes est non sélective et produit aussi bien des nanotubes monoparoi que multiparoi. En présence des deux composants, des clusters de cobalt de petite taille (i.e. <2 nm) viennent se former à la surface du molybdène ce qui permet de ne catalyser la synthèse de nanotubes de diamètre contrôlé. Pendant la réaction, le cobalt est progressivement réduit de l'état oxydé à la forme métallique. Simultanément, le molybdène est converti en carbure (Mo₂C). Le cobalt agit comme une espèce active dans l'activation du monoxyde de carbone. Le rôle du Mo est double. En premier lieu, il stabilise le cobalt dans sa forme Co²⁺, en évitant sa réduction. En second lieu, il modère la vitesse de formation des nanotubes (en formant du Mo₂C et donc en diminuant la quantité de C disponible), ce qui réduit le risque de formation d'autres formes de carbone. Un schéma de fonctionnement est présenté sur la Figure 31

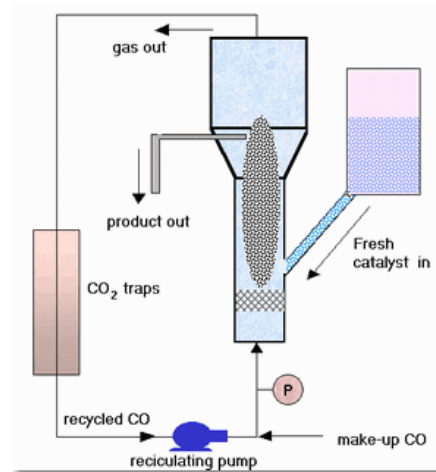


Figure 31. Configuration du système pour la croissance catalytique de SWCNT par méthode CoMoCat.

Un des principaux avantages de cette technique est qu'elle permet de produire des nanotubes de bonne qualité quelle que soit la taille du réacteur utilisé. Ainsi, une grande quantité de nanotubes monoparoie peut être produite à relativement bas coût. De plus, la température de croissance des nanotubes permet de contrôler leur diamètre de manière assez précise.

Enfin un certain contrôle de la chiralité du nanotube est possible avec cette technique en fonction du ratio Co/Mo et permet de produire en grande quantité des poudres possédant 90% de SWCNT semi-conducteurs. La caractérisation par photoluminescence dans le proche infrarouge de ces poudres permet d'obtenir leur teneur en chaque chiralité. Nous représentons ainsi sur la figure suivante le spectre des poudres commerciales SG65 de la société SWeNT propriétaire du procédé.

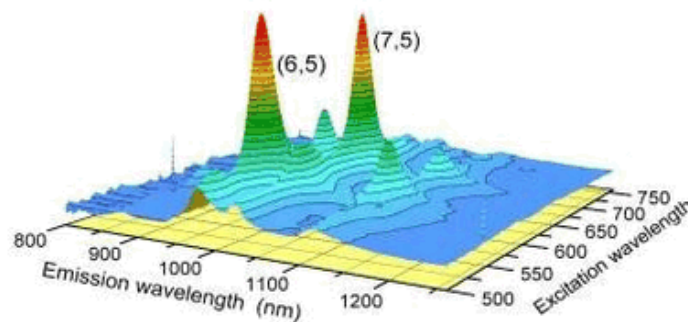


Figure 32. Image représentant le spectre de photoluminescence des nanotubes CoMoCat SG (6,5) dans la gamme du proche infra rouge (de 800 à 1200nm)

Sur celle-ci on remarque deux espèces majoritaires : les nanotubes (6,5) et (7,5). Une analyse quantitative permet de chiffrer à 50% le ratio de nanotubes (6,5) sur le nombre total et à 90% le ratio de semi-conducteurs.

Cette source de nanotubes est donc particulièrement appropriée pour la réalisation de transistors.

II.5. Conclusion

Nous avons donc décrit de manière théorique et expérimentale dans ce chapitre la plupart des caractéristiques électroniques et morphologiques des nanotubes de carbone. Ces notions nous permettront, dans le troisième chapitre, d'analyser le comportement d'un transistor à nanotubes de carbone en présence d'analytes. Ces interprétations ont conduit à considérer l'utilité de ces nanotubes en tant que capteurs de gaz.

D'autre part nous avons présenté les principales techniques de croissance de nanotubes de carbone en insistant sur les nanotubes CoMoCat qui est la principale source de nanotubes utilisée dans le cadre de cette thèse.

Bibliographie

- [25] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, et K. (Firm), Physical properties of carbon nanotubes. Imperial college press London, 1998.
- [26] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, et P. Ordejón, « Tight-binding description of graphene », Physical Review B, vol. 66, no. 3, p. 035412, juill. 2002.
- [27] G. Seol et al., CNTbands. 2006.
- [28] W. S. Su, T. C. Leung, et C. T. Chan, « Work function of single-walled and multiwalled carbon nanotubes: First-principles study », Physical Review B, vol. 76, no. 23, p. 235413, déc. 2007.
- [29] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, et P. Avouris, « Carbon Nanotubes as Schottky Barrier Transistors », Physical Review Letters, vol. 89, no. 10, p. 106801, 2002.
- [30] G. Seifert, T. Köhler, et T. Frauenheim, « Molecular wires, solenoids, and capacitors by sidewall functionalization of carbon nanotubes », Applied Physics Letters, vol. 77, p. 1313, 2000.
- [31] W. CHEN, « Doped nanomaterials and nanodevices, 3-Volume set », 2010.
- [32] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, et J. P. Lu, « Gas molecules adsorption on carbon nanotubes », in MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 2001, vol. 633, p. 13-13.
- [33] Y. Ando, « Carbon nanotubes at as-grown top surface of columnar carbon deposit », Carbon, vol. 15, no. 9B Part 2, 1993.
- [34] D. S. Bethune et al., « Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls », 1993.
- [35] C. Journet et al., « Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique », Nature, vol. 388, no. 6644, p. 756-757, 1997.
- [36] B. I. Yakobson et R. Smalley, « Fullerene nanotubes: C1, 000,000 and beyond », American Scientist, vol. 85, p. 324-337, 1997.
- [37] M. Wilson, Nanotechnology: basic science and emerging technologies. CRC Press, 2002.
- [38] M. Jose Yacaman, M. Miki Yoshida, L. Rendon, et J. G. Santiesteban, « Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure », Applied physics letters, vol. 62, no. 2, p. 202-204, 1993.

- [39] M. Chen, C. M. Chen, et C. F. Chen, « Preparation of high yield multi-walled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition at low temperature », *Journal of materials science*, vol. 37, no. 17, p. 3561-3567, 2002.
- [40] D. E. Resasco, B. Kitiyanan, J. H. Harwell, et W. Alvarez, Method of producing carbon nanotubes. WO0073205 dec 2000.

Chapitre 3

III. Transistor à nanotube unique

Sommaire

III.1.	LE DISPOSITIF DE TRANSISTOR A NANOTUBES DE CARBONE	66
III.2.	CNTFET : TRANSISTOR A BARRIERE SCHOTTKY	67
III.2.1.	<i>Barrière Schottky à l'interface nanotube/métal.....</i>	67
III.2.2.	<i>Transistors à nanotubes de carbone.....</i>	72
III.2.3.	<i>Courant thermoïonique</i>	74
III.2.4.	<i>Courant tunnel.....</i>	75
III.2.5.	<i>Influence de différents paramètres sur la courbe Ids - Vgs</i>	76
III.2.6.	<i>Effet du diamètre du nanotube et du travail de sortie du métal.....</i>	78
III.2.7.	<i>Comportement hystérétique d'un CNTFET</i>	80
III.2.8.	<i>Influence des espèces gazeuses sur la conduction.....</i>	83
III.2.9.	<i>Interaction gaz jonction métal/nanotube : effet sur la barrière Schottky</i>	87
III.3.	CONCLUSION	90
	BIBLIOGRAPHIE.....	90

Dans ce chapitre, nous décrivons dans un premier temps la structure d'un transistor à nanotube unique puis les phénomènes physiques qui régissent son fonctionnement. Nous utilisons cette approche car la plupart des travaux théoriques portent sur ce type de dispositif. En effet, il constitue un objet d'étude fondamental pour comprendre ensuite les caractéristiques de dispositifs plus complexes. Cela nous amènera à explorer les propriétés des barrières Schottky et l'influence que l'adsorption des gaz peut avoir sur ces barrières et donc sur le fonctionnement du transistor. Ces observations pourront ensuite être transposées dans les chapitres suivants sur les transistors à tapis de nanotubes de carbone.

III.1. Le dispositif de transistor à nanotubes de carbone

A partir de leur découverte, grâce à leurs dimensions nanométriques et leurs caractéristiques électriques de type semi-conducteur, de nombreuses équipes de scientifiques se sont intéressées à la réalisation de dispositifs, type transistors à effet de champ en utilisant les nanotubes de carbone. Ainsi en 1998, l'équipe de Sander Tans à l'Université de Delft [41], Pays bas puis l'équipe de Phaedon Avouris[42] (IBM) au Watson Research Center aux Etats Unis ont proposé la réalisation de ces nouveaux dispositifs avec l'architecture suivante : un nanotube de carbone semi-conducteur, déposé sur un substrat de silicium dopé avec un oxyde de surface d'épaisseur t , est placé entre deux électrodes métalliques ; celles-ci portent respectivement le nom de drain (D) et de source(S). Une tension V_{DS} est appliquée entre les deux électrodes et un champ électrique est créé en imposant une différence de potentiel V_{GS} entre la source (S) et le substrat dopé qui est utilisé comme une grille(G). Le courant I_{DS} circulant entre la source et le drain est mesuré en fonction de la tension V_{DS} et V_{GS} . Il s'agit ici d'une configuration classique de transistors à effet de champ (Field Effect Transistors (FET)) qui peut être représentée de la manière suivante :

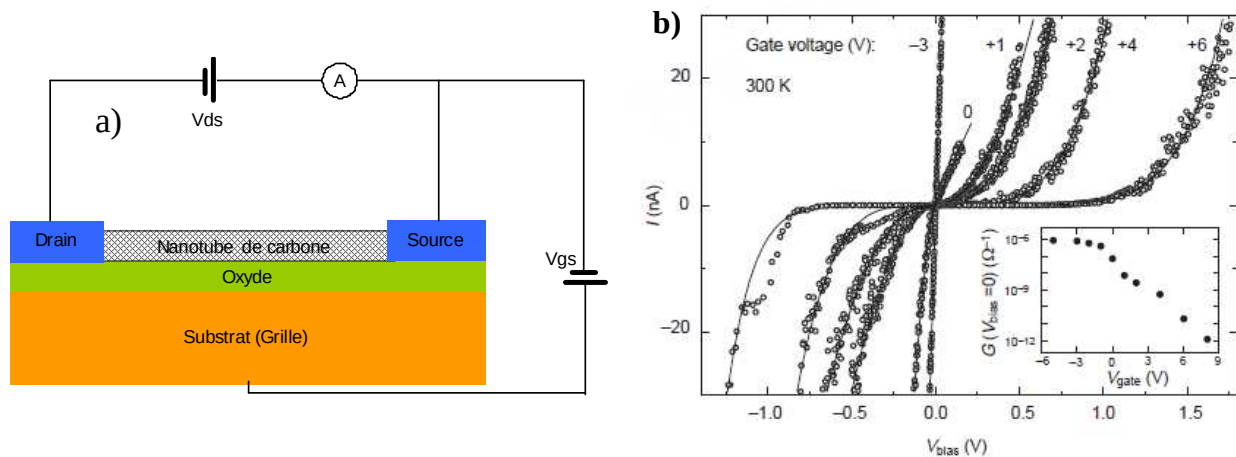


Figure 33. (a) Schéma du montage électrique réalisé d'un transistor à nanotubes de carbone (b) Caractéristiques $I_{DS}=f(V_{DS})$ en fonction de la tension V_{GS} et, dans l'encadré, la conductance $G=f(V_{GS})$ extrait de [41]

Les premiers résultats obtenus, reproduits à la Figure 33.b, montraient une modulation de la conductivité en fonction du potentiel de grille appliqué. La courbe $I_{DS}(V_{GS})$, représentée dans l'insert, montre une modulation de 5 à 6 ordres de grandeur et un comportement de type p (conduction des trous h^+ dans la structure). Ceci ouvrait la voie pour l'utilisation de ces dispositifs de taille nanométrique. De plus les transistors à nanotubes de carbone à effet de champs (CNTFET) présentent une grande résistance de contact entre le nanotube et les électrodes. Pour expliquer cette résistance importante, l'équipe d'IBM a rapidement proposé un modèle basé sur la prédominance de l'influence de la barrière Schottky à l'interface nanotube-métal. Nous allons décrire à présent la mise en évidence de ce comportement et l'explication théorique qui y est rattachée.

III.2. CNTFET : transistor à barrière Schottky

III.2.1. Barrière Schottky à l'interface nanotube/métal

L'existence d'une barrière Schottky à l'interface nanotubes/métal a été mise en évidence par plusieurs équipes grâce à différentes méthodes de mesures électriques [29][43] ou optiques[44]. Celle qui conduit aux résultats les plus significatifs est la caractérisation de la jonction métal-nanotube par microscopie à photo-courant à balayage laser (ou Scanning PhotoCurrent Microscopy (SPCM)) utilisée par Freitag et al.[45] en 2009. Dans cet article, un nanotube de diamètre important (entre 1 et 2 nm) est connecté à deux électrodes en palladium sur un substrat de silicium avec un oxyde de surface de 100 nm d'épaisseur. Un faisceau laser argon de longueur d'onde 457.9 nm et de largeur de faisceau de 400 nm vient balayer la surface de l'échantillon. Lorsque le faisceau éclaire la jonction nanotube/métal un photo-courant est généré : sous l'effet d'un photon, soit un électron du métal est excité et possède assez d'énergie pour franchir la barrière de potentiel, soit une paire électron-trou est dissociée dans le nanotube créant ainsi un flux de porteurs de charges. Sur la Figure 34.a est représentée la cartographie de la différence de potentiel en chaque point de l'échantillon générée par le laser pour des tensions de grille allant de 1V à 4V. De ces mesures sont extraites l'évolution potentielle de la bande de valence suivant l'axe du nanotube sur la Figure 34.b et c. Ces deux graphes montrent à la fois une baisse du potentiel au niveau du nanotube mais aussi une diminution de la largeur de la barrière de potentiel à franchir pour les électrons lorsque V_{GS} augmente. Pour se représenter les conséquences sur la conduction à travers le contact, la Figure 34.d illustre la structure de bande au niveau du contact pour $V_{GS}=1.6V$ et $V_{GS}=3.4V$. A 1.4V, la barrière entre le niveau de Fermi du métal et la bande de conduction est forte tandis que celle pour la bande de valence est faible permettant la conduction par les trous. A 3.4V la barrière pour les trous s'est agrandie, et celle pour les électrons s'est affinée, permettant une conduction de ces porteurs à travers une barrière de potentiel appelé barrière Schottky. Ceci explique le comportement ambipolaire du transistor.

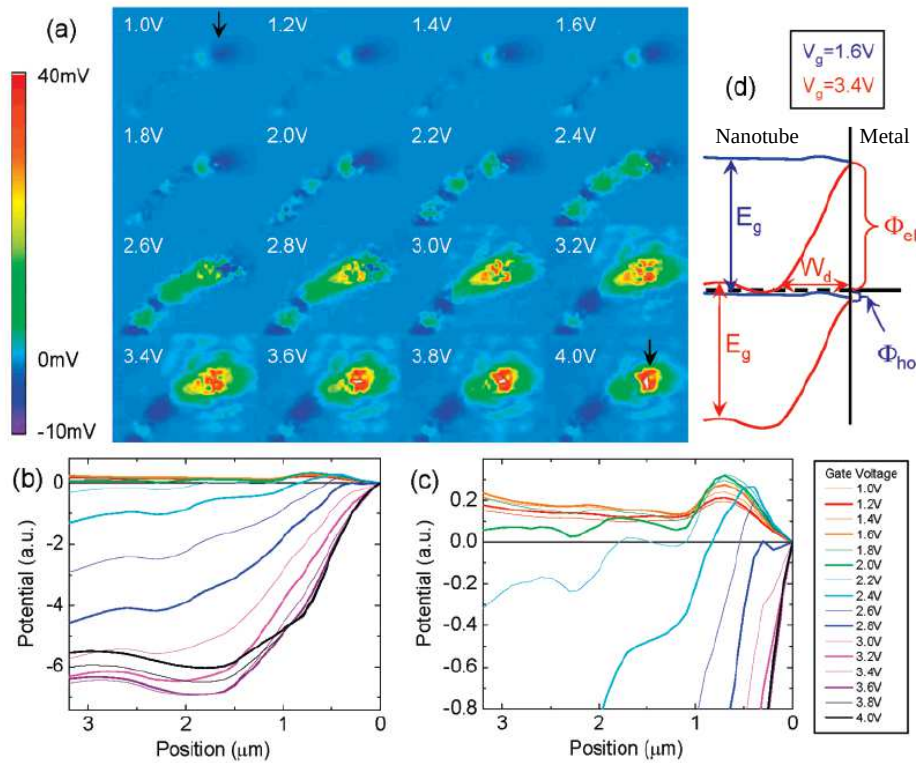


Figure 34. Mise en évidence des barrières Schottky au contact nanotube/métal par microscopie de photo-courant dans un circuit ouvert: (a) Images du contact pour des potentiels de grille (V_{GS}) compris entre 1 et 4V par pas de 0.2V (b) variation du potentiel au contact obtenu à partir des images de photo-courant (c) zoom de l'image (b) au niveau du contact (d) représentation de la barrière nanotube/métal à $V_{GS}=1.6\text{V}$ en bleu et 3.4V en rouge[45]

Nous observons donc ici, lors de l'augmentation de V_{GS} , une diminution du niveau de la bande de conduction dans le nanotube et l'apparition d'une barrière quasi triangulaire pour les électrons. Décrivons de manière théorique ce qui se passe à l'interface.

Dans un cas idéal, lorsqu'un nanotube de carbone est mis en contact avec un métal, le système retrouve son équilibre lorsque le niveau de Fermi du nanotube vient s'aligner sur celui de métal, imposant un transfert de porteurs pour compenser cet écart

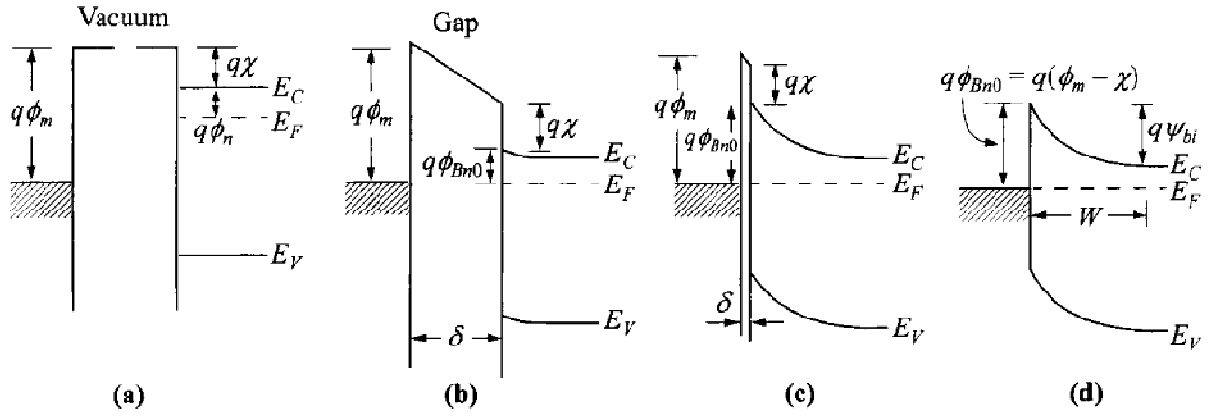


Figure 35. Diagramme des énergies de bande au contact métal semi-conducteur de type n. (a) représente le diagramme pour deux matériaux séparés (b) espacés d'une distance δ , δ est ensuite réduit (c) et s'annule (d) [46] q représente la charge du porteur, ϕ_m le travail de sortie du métal, χ l'affinité électronique du nanotube, E_C , E_F et E_V sont respectivement l'énergie de la bande de conduction de Fermi et de valence du CNT, $\phi_n = E_C - E_F$, ϕ_{bn} est la hauteur de barrière et W est la largeur de la zone charge espace

Lorsque ces deux éléments sont rapprochés, les électrons viennent s'accumuler à l'interface du métal et du nanotube créant ainsi une barrière de potentiel. Celle-ci est totalement établie lorsque les deux matériaux sont mis en contact et vaut :

$$(3.1) \quad q\phi_{bn} = q(\phi_m - \chi)$$

Où q est la charge du porteur, ϕ_m est le travail de sortie du métal et χ est l'affinité électronique des électrons dans le nanotube.

De la même manière, on obtient la barrière pour les trous ϕ_{bh} :

$$(3.2) \quad q\phi_{bh} = E_g - q(\phi_m - \chi)$$

Où E_g représente l'énergie de gap du nanotube

A l'équilibre thermique, nous aurons donc une barrière pour les électrons si ϕ_m est plus grand que χ et inversement pour les trous (déplétion de porteurs de charge).

Pour décrire complètement ces barrières, il est important de prendre en considération l'effet Schottky issu des effets de charges induites dans un métal.

En effet, une charge q , à une distance x de la surface plane d'un métal, induit une charge de surface qui par la méthode des charges-image, peut être considérée équivalente à celle d'une charge $-q$ située en $-x$. Ainsi, la charge est soumise à la force

$$(3.3) \quad F = \frac{-q^2}{4\pi(2x)^2\epsilon\epsilon_0}$$

Où ϵ est la permittivité relative du milieu et ϵ_0 est la permittivité du vide.

Donc l'énergie nécessaire pour amener une charge q de l'infini à x vaut :

$$(3.4) \quad E(x) = \int_{\infty}^x F dx = \frac{q^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x}$$

En y ajoutant un potentiel extérieur ξ , la charge est soumise à une énergie potentielle totale de

$$(3.5) \quad \frac{q^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} + q\xi x$$

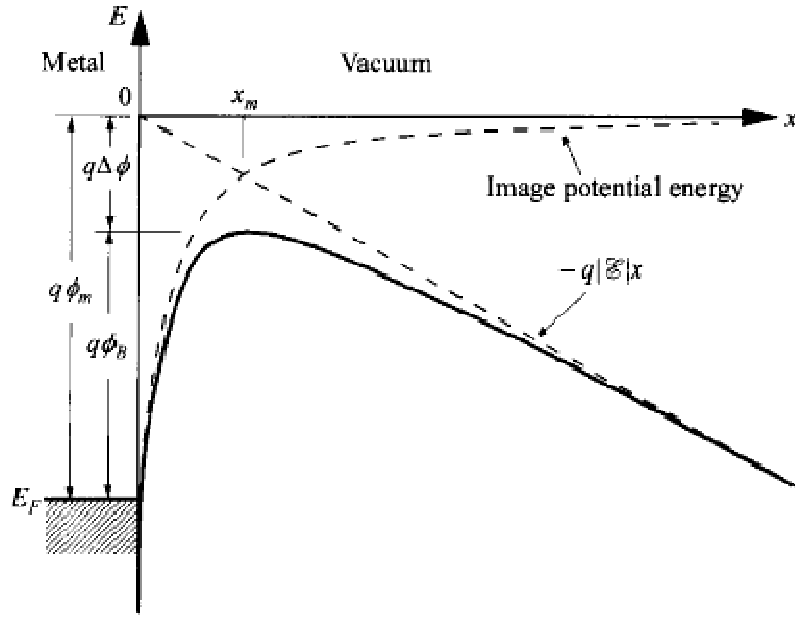


Figure 36. Représentation schématique de l'effet Schottky d'une charge soumise à un potentiel extérieur ξ . $\Delta\phi$ représente la différence de barrière induite et x_m est la coordonnée du maximum de potentiel [46]

Nous pouvons ainsi en déduire le maximum x_m de ce potentiel mixte. Il est tel que :

$$(3.6) \quad \frac{d}{dx} \left(\frac{q^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} + q\xi x \right) = 0$$

Soit

$$(3.7) \quad \frac{-q^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x_m^2} + q\xi = 0$$

Le maximum de potentiel est donc atteint en

$$(3.8) \quad x_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon\epsilon_0 \xi}}$$

Soit une baisse de potentiel de

$$(3.9) \quad \Delta\phi = \sqrt{\frac{q\xi}{4\pi\epsilon\epsilon_0}}$$

Cette diminution de barrière peut également se retrouver au niveau d'un contact métal semi-conducteur. Il faut donc la prendre en compte lorsque l'on considère ce type de phénomène, celle-ci étant dépendante du potentiel appliqué au semi-conducteur comme on peut le voir sur la figure suivante.

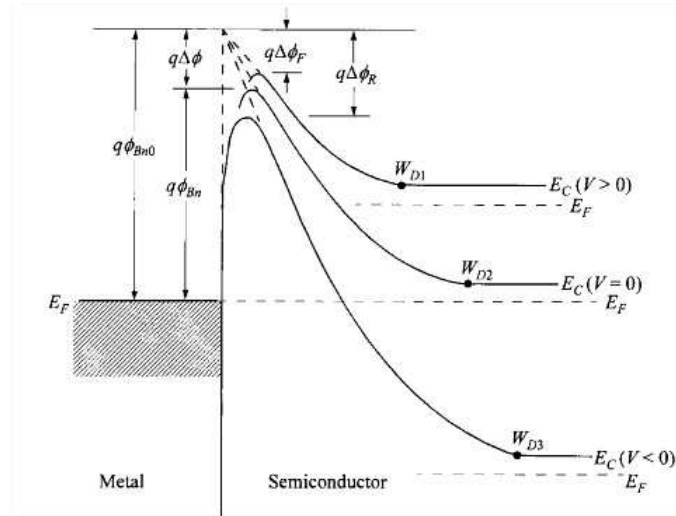


Figure 37. Modulation de l'effet Schottky en fonction de la polarisation d'une jonction métal semi-conducteur [46]

Lorsque le contact est polarisé sous un potentiel V , on obtient

$$(3.10) \quad \Delta\phi = \left(\frac{q^3(\phi_{bn0} - \phi_n + V)}{8\pi^2\epsilon^2\epsilon_0^2} \right)^{\frac{1}{4}}$$

La variation de la barrière sous l'effet Schottky évolue donc comme la variation de potentiel à la puissance $1/4$.

L'ensemble de ces phénomènes qui intervient lors de la mise en contact d'un nanotube et d'un métal est regroupé sous le nom de barrière Schottky. Celle-ci est à l'origine du comportement des transistors à nanotube de carbone unique.

Expliquons maintenant les effets du potentiel de grille sur la structure de bande d'un transistor à nanotube et les conséquences que cela implique sur la conduction à travers ce dernier.

III.2.2. Transistors à nanotubes de carbone

Le courant dans un nanotube semi-conducteur peut être modulé Sous l'effet d'un potentiel V_{gs} , appliqué entre la source et la grille, les lignes de champ dans le nanotube sont modifiées d'un potentiel

$$(3.11) \quad \Delta V = \alpha V_{GS}$$

Avec

$$(3.12) \quad \alpha = \frac{C_{NT}}{C_{NT} + e^2 \cdot DOS(V_n)}$$

Comme cela a été décrit dans le modèle présenté par Yamada [47],

Où $DOS(V_n)$ est la densité d'état dans le nanotube au potentiel V_n et

$$C_{NT} = 2\pi \frac{L_{NT} \epsilon_{NT}}{\ln\left(\frac{t_{ox}}{d_{NT}}\right)}.$$

Ce paramètre α a une valeur de 0.1 pour des nanotubes de diamètre 1.4 nm avec une épaisseur d'oxyde de 15 nm et une valeur de 0.025 pour une épaisseur d'oxyde de 200 nm [48]. La Figure 38 représente ainsi l'effet de l'application d'un potentiel de grille de 6V sur un CNTFET. On observe ainsi un gradient de potentiel au contact métal nanotube et un potentiel constant au milieu du nanotube

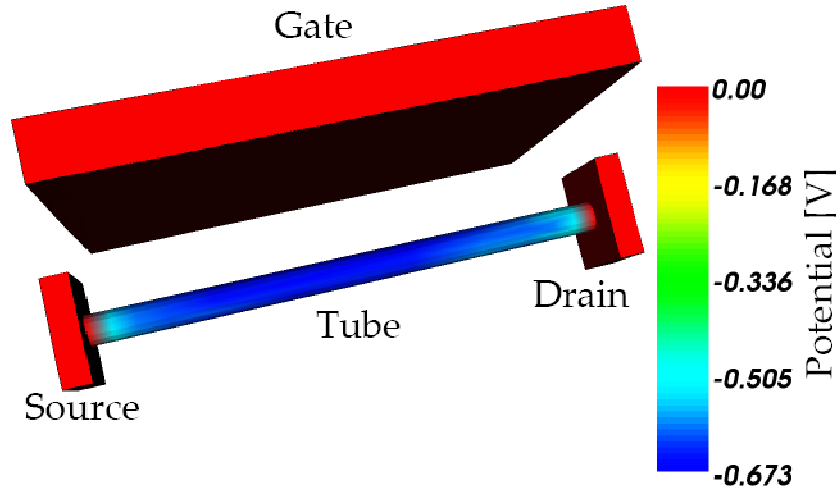


Figure 38. Simulation tridimensionnelle montrant l'effet du potentiel de grille sur le nanotube de carbone, qui est le canal du transistor pour une épaisseur de grille $t=15$ nm[49]

Il en découle donc une modulation de la barrière par effet Schottky valant :

$$(3.13) \quad \Delta\phi = \left(\frac{q^3 (\phi_{bn0} - \phi_n + \alpha V_{GS})}{8\pi^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2} \right)^{\frac{1}{4}}$$

Et graphiquement nous pouvons représenter maintenant l'ensemble des niveaux de bande de ce système :

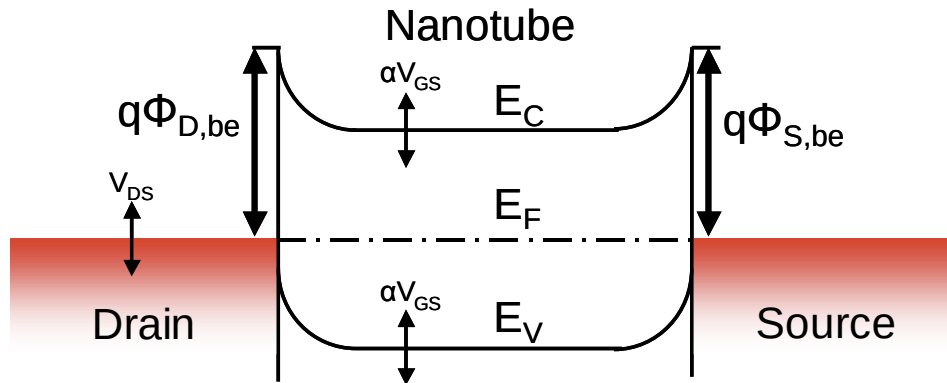


Figure 39. Diagramme de bande général d'un transistor à nanotube de carbone

En ajoutant la polarisation entre le drain et la source, le comportement d'un transistor réel peut être expliqué ainsi:

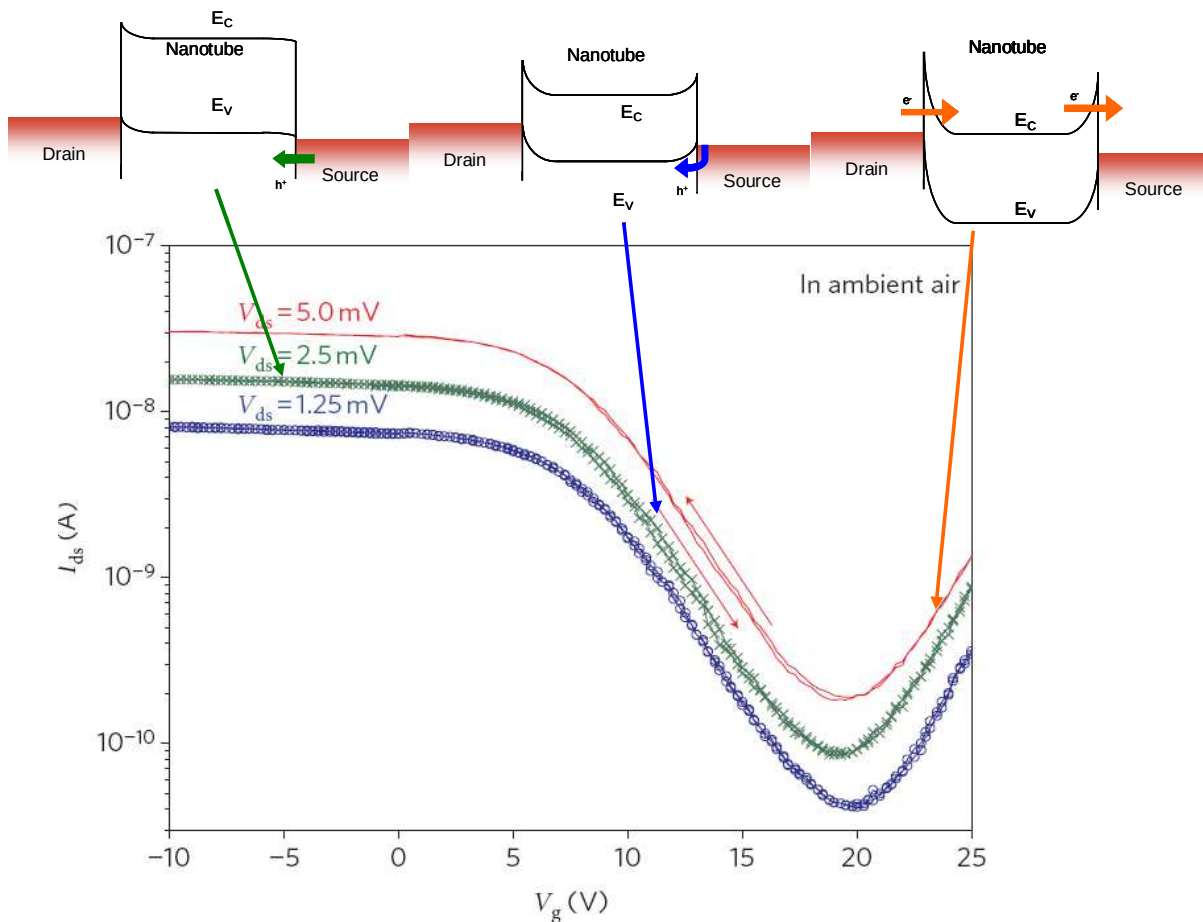


Figure 40. Caractéristique d'un transistor à nanotube de carbone suspendu de diamètre 4 nm en contact avec deux électrodes en palladium présentant un caractère p marqué et une ambipolarité pour les forts potentiels de grille ($>20V$) ; à droite, la structure de bande du transistor correspondante [50]

Sous des tensions de grille négatives (en haut en vert), la barrière pour conduction des trous est annulée et ainsi tous les trous, avec une énergie suffisante, peuvent franchir l'interface métal/nanotube au niveau de la source et assurer la conduction à travers le nanotube. Les électrons ont une barrière beaucoup plus importante à franchir et le nombre de porteurs est donc logiquement très réduit.

Pour un potentiel V_{GS} croissant entre 5 et 20 V, la barrière augmente pour les trous. Ainsi celles qui participent à la conduction sont moins nombreuses. Pour les électrons, comme dans le premier cas, la barrière est encore trop importante pour permettre une quelconque conduction.

Lorsque le potentiel V_{GS} dépasse 20V, les électrons sont soumis à une barrière Schottky importante mais ils peuvent la traverser par effet tunnel et donc participer au courant. En revanche, les trous ont une barrière importante à franchir et donc leur influence sur le courant total est fortement réduite.

III.2.3. Courant thermoïonique

Cette description intuitive peut se traduire mathématiquement. Pour ce faire nous considérerons trois zones distinctes dans ce système : deux zones d'injection situées au niveau de la source et du drain et une région centrale où la conduction est balistique. Avec ces considérations, le courant total est la somme du courant généré sur chaque zone d'injection par les porteurs de charge du semi-conducteur vers le métal et réciproquement. Le courant global à travers la structure peut être calculé à l'aide de la formule de Landauer-Büttiker qui donne la conductance à travers un nano-objet unidimensionnel de conduction balistique. Pour cela nous prenons en compte la distribution en énergie des porteurs de charges à une température donnée au niveau du Drain (F_D) et de la source (F_S) que nous multiplions par la probabilité de transmission à chaque contact T_S et T_D . Nous intégrons l'ensemble pour des énergies entre 0 et l'infini, ce qui nous donne:

$$(3.14) \quad I_{DS} = \frac{4e}{h} \left(\int_0^{\infty} F_S(E) T_S(E) dE - \int_0^{\infty} F_D(E) T_D(E) dE \right)$$

où e est la charge de l'électron, h la constante de Planck.

En considérant une émission uniquement thermoïonique à chaque contact à $V_{DS} > 0$ [51], on obtient:

$$(3.15) \quad I_{DS} = A_s A_e^* T^2 \exp\left(\frac{-q(\phi_{SBe} - \Delta\phi_{SBe})}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] + A_d A_h^* T^2 \exp\left(\frac{-q(\phi_{DBh} - \Delta\phi_{DBh})}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

On ne considère alors que les électrons capables de passer la barrière de la source et les trous capables de passer la barrière du drain.

Où A_s (resp A_d) représente la surface de contact au niveau de la source (respectivement du drain) ϕ_{SBe} (resp ϕ_{DBh}) la hauteur de barrière pour les électrons (respectivement pour les trous) au niveau de la source (respectivement du drain),

Et A_e^* (resp A_h^*) la constante de Richardson des électrons (respectivement des trous) valant :

$A_e^* = \frac{4\pi q m_e^* k_B^2}{h^3}$ et $A_h^* = \frac{4\pi q m_h^* k_B^2}{h^3}$ où m_e^* et m_h^* sont les masses effectives des porteurs de charges dans la structure.

Ainsi, dans le cas où ϕ_{SBe} est important, cela nous donne :

$$(3.16) \quad I_{DS} = A_d A_h^* T^2 \exp\left(\frac{-q(\phi_{DBh} - \Delta\phi_{DBh})}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

Et la conduction n'est effectuée que par les trous.

Dans le cas où ϕ_{DBh} est important, alors seule la conduction par les électrons à travers le drain est considérée.

Cependant, cette description n'est pas suffisante pour les transistors à nanotubes en général.

III.2.4. Courant tunnel

Appenzeler et al. de l'équipe de Ph.Avouris à IBM [52] ont montré à travers des simulations et des mesures de ces dispositifs l'influence prépondérante de l'effet tunnel dans un CNTFET. Pour ce faire, ils ont représenté les caractéristiques de transfert d'un CNTFET pour différents potentiels de grille et à différentes températures (voir Figure 41).

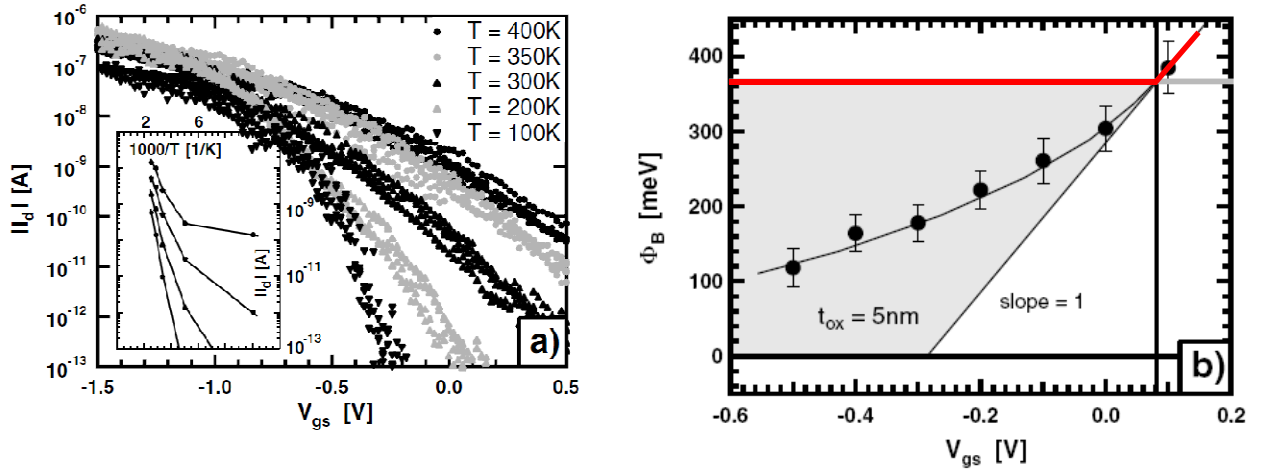


Figure 41. Représentation des caractéristiques $I_{DS}=f(V_{GS})$ à différentes températures de 50 à 400K pour des systèmes expérimentaux avec $t_{ox}=5$ nm. Dans les insertions, représentation de $I_{DS} = f(1/T)$ pour $V_{GS} = 0.1V, -0.1V, -0.5V$ et $-1V$

La Figure 41 représente les caractéristiques I_{DS} - V_{GS} expérimentales (a) d'un CNTFET avec une épaisseur d'oxyde de 5 nm pour des températures allant de 50K

à 300 K. Nous observons ainsi que plus la température augmente plus le courant augmente ce qui est la conséquence de l'excitation thermique des charges. Ces résultats permettent de tracer une courbe semi-logarithmique $I_{DS} = f(1/T)$. Si l'on considère que ce comportement est uniquement de type thermoïonique tels que décrit à l'équation (3.16) ces courbes permettent d'en extraire le potentiel Φ_{Bh} . Les valeurs extraites sont représentées par les points en noir sur la Figure 41.b tandis que la courbe attendue pour un comportement thermoïonique est celle en rouge. En effet, pour $V_{GS} > 0$, la barrière de potentiel augmente linéairement avec le potentiel de grille appliqué. Ainsi à $V_{GS} = 0.1V$ et $0V$ le comportement est thermoïonique. Au contraire pour des $V_{GS} < 0$, la variation du V_{GS} agit sur la barrière qui est affinée au fur et à mesure que la valeur de cette tension devient négative mais n'influe alors plus sur la hauteur de barrière ce qui devrait conduire à une courbe plane. Or ce n'est pas le cas et nous observons que la hauteur de barrière est surévaluée dans ce cas. Il faut donc prendre en compte l'effet tunnel assisté thermiquement pour expliquer cette diminution de la barrière

Lorsque l'on considère simultanément l'émission thermoïonique et l'effet tunnel, le courant peut alors s'écrire :

$$(3.17) \quad I_{DS} = I_{DS0} \left[\exp\left(\frac{qV}{\eta kT}\right) - 1 \right]$$

Où $\eta = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln(I_{DS}/A))}$ est le facteur d'idéalité de la jonction, qui est donc variable en fonction de la polarisation du contact, et I_{DS0} est le courant de saturation de la jonction qui possède une expression complexe difficile à exploiter expérimentalement.

Si une expression analytique simple ne peut être obtenue, on observe cependant sur la Figure 42 que le comportement du courant en fonction de la hauteur de barrière peut être approximé par une loi polynomiale du troisième ordre :

$$(3.18) \quad \phi_{bh} = aV_{GS}^3 + bV_{GS}^2 + cV_{GS} + d$$

Ce que nous retrouverons pour nos transistors à tapis de nanotube de carbone dans le Chapitre 4.

Nous venons de présenter les équations liées au comportement d'un CNTFET à barrière Schottky. Observons maintenant l'effet de la variation de certains paramètres sur la courbe I_{DS} - V_{GS} .

III.2.5. Influence de différents paramètres sur la courbe I_{DS} - V_{GS}

Avant de décrire les phénomènes interférents sur ce type de dispositif, il est intéressant de comprendre l'influence de la variation de certains paramètres fondamentaux du transistor sur sa conduction. Nous faisons ici appel à la publication de Svensson et al. [51]. Dans cette dernière, quatre paramètres sont étudiés : la modification du potentiel de grille, la variation de la hauteur de barrière Schottky, celle de la capacité de grille et enfin celle de la mobilité du canal.

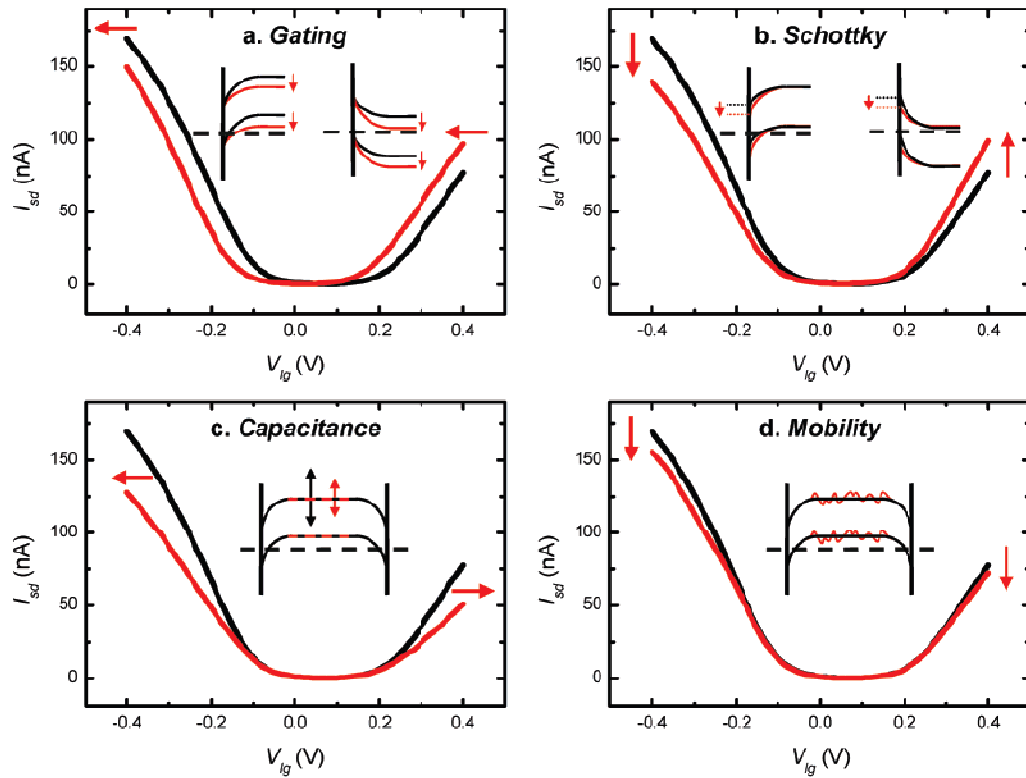


Figure 42. Représentation de l'effet sur la courbe $I_{DS}-V_{GS}$ de la variation (a) du potentiel de grille, (b) de la hauteur des barrières Schottky, (c) de la capacité d'oxyde et (d) de la mobilité dans le nanotube[51]

Analysons en détail le résultat des simulations proposées par Svensonn[51]. Comme montré dans la Figure 42.a, lorsqu'une cause extérieure au système modifie le potentiel de grille ($V' = V + \alpha \Delta V_{GS}$), la courbe $I_{DS}-V_{GS}$ est translatée sur l'axe des abscisses traduisant une augmentation du nombre de porteurs de charge disponibles (Figure 42).a).

Dans la Figure 42, il est mis en évidence qu'une variation de la barrière Schottky ($\phi_{DBh}' = \phi_{DBh} + \lambda$ et $\phi_{SBe}' = \phi_{SBe} - \lambda$) influence la conduction des trous et des électrons. Pour λ positif, cela se traduit par une injection moins importante des trous au niveau du drain et une augmentation de celle des électrons au niveau de la source ; ce qui se représente par un basculement de la courbe vers la gauche.

D'autre part, une augmentation de la capacité d'oxyde diminue le facteur α . Un potentiel plus important est alors nécessaire pour imposer un même ΔV au nanotube et donc étale l'échelle de V_{GS} (Figure 42).c).

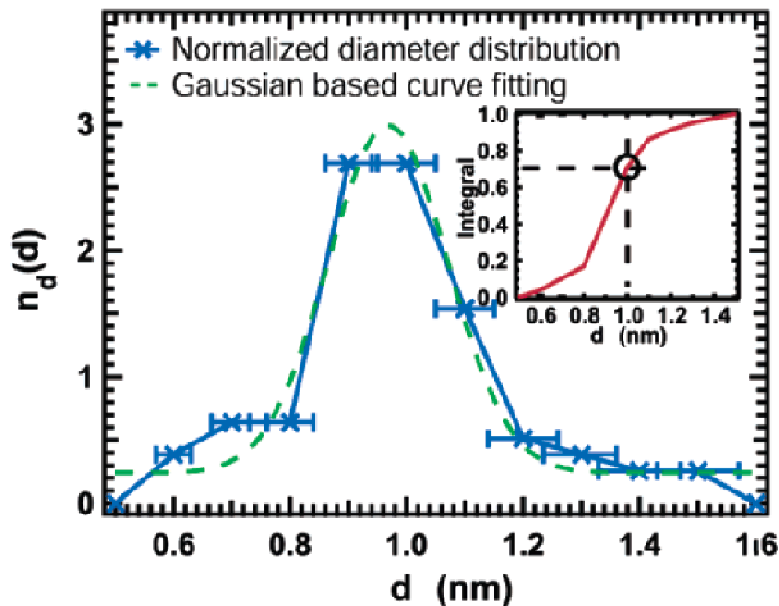
Enfin, une diminution de la mobilité du canal augmente la résistance globale du système (pour chaque porteur de charge μ augmente donc m^* diminue ainsi que A^*) ce qui implique une diminution de la conduction dans le nanotube et donc du courant (Figure 42).d).

La description de ces perturbations nous permettra par la suite de mieux comprendre l'influence de différents phénomènes sur le comportement général d'un CNTFET.

Nous avons décrit dans ce paragraphe le comportement général d'un transistor à nanotube de carbone. Cependant nous n'avons pas pris en compte les interactions possibles avec son environnement lors de sa réalisation effective sur silicium oxydé en configuration « back gate » et avec des métaux exposés à l'air libre. Or, plusieurs de ces éléments viennent perturber le fonctionnement et induisent des effets complémentaires sur le comportement des transistors. Nous les décrivons dans le paragraphe suivant.

III.2.6. Effet du diamètre du nanotube et du travail de sortie du métal

Comme observé dans le modèle développé précédemment, la largeur de la bande interdite et le travail de sortie du métal interviennent dans la formule qui décrit le courant passant à travers un CNTFET. Ce problème est traité dans l'article de Chen et al. [43] écrit en 2005. Ces auteurs utilisent des poudres de nanotubes de type CoMoCat (technique de production détaillée dans le chapitre 2) ces poudres possèdent 90% de tubes semi-conducteurs dont les diamètres sont compris entre 0.6 nm et 1.6 nm et répartis selon une courbe de Gauss représentée sur la 0. (Ces mesures de diamètre ont été effectuées à l'aide d'un Microscope électronique à Transmission)



Répartition des diamètres mesurés par TEM des nanotubes CoMoCat fournis par l'université de Rice (similaire aux nanotubes de la société SWeNT utilisés dans la suite de la thèse et analysées par Chen et al [43].

Ils représentent alors le schéma de bande du transistor dans deux cas :

Sur la Figure 43(a), nous avons la représentation de la structure de bande pour 3 nanotubes de diamètres différents (du plus grand en rouge au plus petit en vert) : Si le transistor est à l'état allumé, il y a déplétion pour les trous avec la bande de valence au niveau de Fermi du métal d'électrode. Dans ce cas, on se rend compte que plus le diamètre du nanotube est petit plus la barrière Schottky est importante et donc moins le transistor est passant. Ceci se traduit, comme montré dans la Figure 43 (c), par une courbe logarithmique à pente négative du courant I_{ON} en fonction de

l'inverse du diamètre. Ainsi sur une gamme de 0.6 à 1.6 nm, on peut observer une chute du courant I_{ON} de plus de deux ordres de grandeur (de 10^{-6} à 10^{-8} A par exemple pour le palladium). Cela illustre la nécessité de bien contrôler le diamètre du nanotube afin d'obtenir des transistors reproductibles. Cette variabilité se traduit également par une distribution des niveaux de courant en fonction des métaux d'électrodes utilisés (Figure 43).d). Cette distribution correspond à la répartition gaussienne des nanotubes de carbone présentée en 0.

De manière analogue, les schémas de structure de bande sont représentés en Figure 43 (b) pour une variation du travail de sortie de l'électrode. On observe ainsi que le contact est quasi ohmique pour le palladium (travail de sortie compris entre 5.0 et 5.2 eV) tandis qu'il est plus faible pour le titane (compris entre 4.2 et 4.4 eV) ; la barrière est la plus élevée pour l'aluminium (compris entre 4.1 et 4.3 eV) cela se traduit par des courants I_{ON} évoluant par ordre croissant du travail de sortie

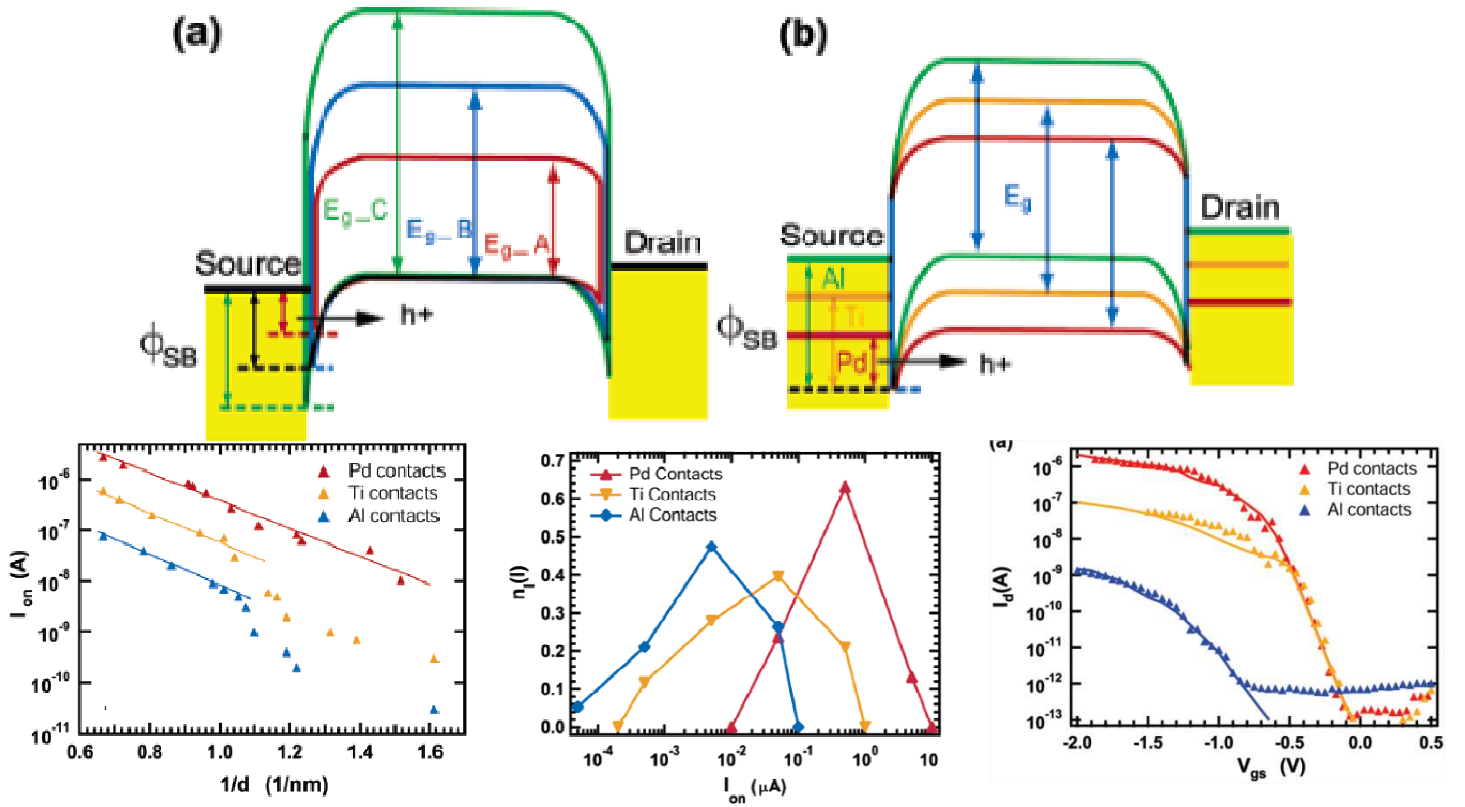


Figure 43. (a) Schéma de bande en fonction du diamètre du nanotube (b) Schéma de bande en fonction du métal d'électrode. La courbe (c) représente le courant I_{on} en fonction de l'inverse du diamètre pour le Pd, Ti et Al. (d) le nombre de transistors mesuré en fonction de leur courant I_{on} et (e) les courbes $I_{DS}-V_{GS}$ caractéristiques pour les trois métaux. [43]

Ces observations permettent de souligner l'importance de la hauteur de barrière sur le comportement des nanotubes et donc la nécessité de bien choisir leur diamètre ; elles montrent également le rôle essentiel du travail de sortie du métal sur le contrôle des performances du transistor. Enfin, on note que l'utilisation de métaux à travail de sortie variable permet de moduler la hauteur effective de la barrière Schottky et donc d'en réaliser une mesure précise.

III.2.7. Comportement hystérétique d'un CNTFET

Lors de la mesure de la courbe I_{DS} - V_{GS} d'un CNTFET à l'air libre, la courbe mesurée n'est pas la même en fonction du sens de balayage de V_{GS} un décalage de la courbe est observé en fonction que l'on balaye la courbe de tension positive vers des tensions négatives ou l'inverse. On parle de phénomène d'hystérésis, c'est à dire que le courant I_{GS} ne dépend pas uniquement de V_{GS} mais également du déroulé de la mesure traduisant un effet mémoire du système.

La Figure 44.a présente la mesure effectuée par Kim et al. [53] sur un CNTFET réalisé sur oxyde de silicium en configuration grille arrière, et testé sous condition ambiante, présentant un effet d'hystérésis sur les caractéristiques $I_{DS} = f(V_{GS})$ contrairement au cas d'une configuration avec un nanotube suspendu. Ces mesures mettent en évidence que l'effet d'hystérésis dépend du diélectrique sur lequel le nanotube est posé dans une configuration grille-arrière.

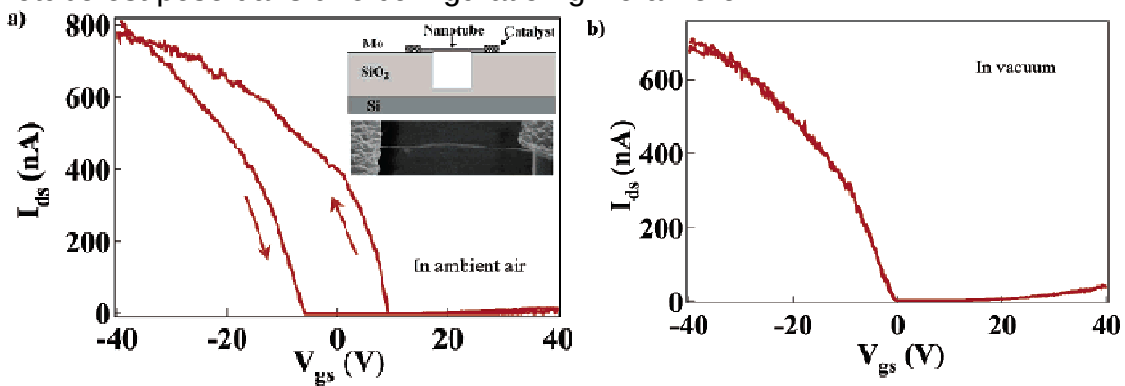


Figure 44. Caractéristique I_{DS} - V_{GS} (a) dans les conditions ambiantes ou (b) après recuit sous vide. On observe dans le second cas une disparition du phénomène d'hystérésis soulignant la possibilité de piégeage de charges liées aux molécules d'eau adsorbées [53]

Cet effet peut être mis en évidence également par des mesures de variation de potentiel autour du nanotube par microscopie à sonde Kelvin. La Figure 45 ci-dessous reproduit la mesure effectuée par Umesaka and al. [54] du potentiel déterminé par microscope à sonde de Kelvin à proximité d'un transistor à nanotube. Sur l'image de droite après application d'un potentiel V_{GS} négatif, on observe une augmentation du potentiel de surface (zone claire) au voisinage du nanotube traduisant l'accumulation de charges négatives. Inversement sur l'image de gauche après avoir appliqué un V_{GS} positif les charges positives s'accumulent à proximité du nanotube.

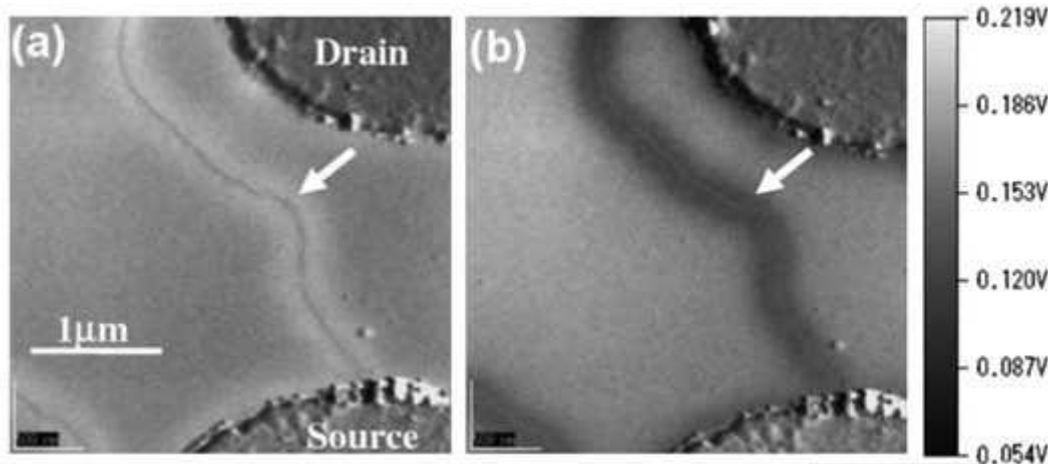


Figure 45. Mesure du potentiel de surface par Kelvin Force Microscopy à $V_{GS} = 0V$ et $V_{DS} = -0.3V$ après application d'un potentiel de grille de $-5V$ (a) et de $5V$ (b) montrant respectivement la présence de charges positives et de charges négatives à proximité du nanotube [54]

Il apparaît que la présence de charges en surface influe sur le potentiel effectif appliqué au nanotube. Cela se traduit par une translation de la caractéristique $I_{DS}-V_{GS}$ comme nous l'avons expliqué sur la Figure 42.a au paragraphe III.2.5 . La grille est donc modulée par l'injection de charges à proximité du nanotube.

D'autre part, dans la littérature [53][55] , il a été mis en évidence que la largeur de l'hystérésis dépend de la vitesse de balayage de V_{GS} et du taux d'hygrométrie. Analysons les mesures effectuées par l'équipe d'Hondje Dai, relatives à la vitesse de balayage.

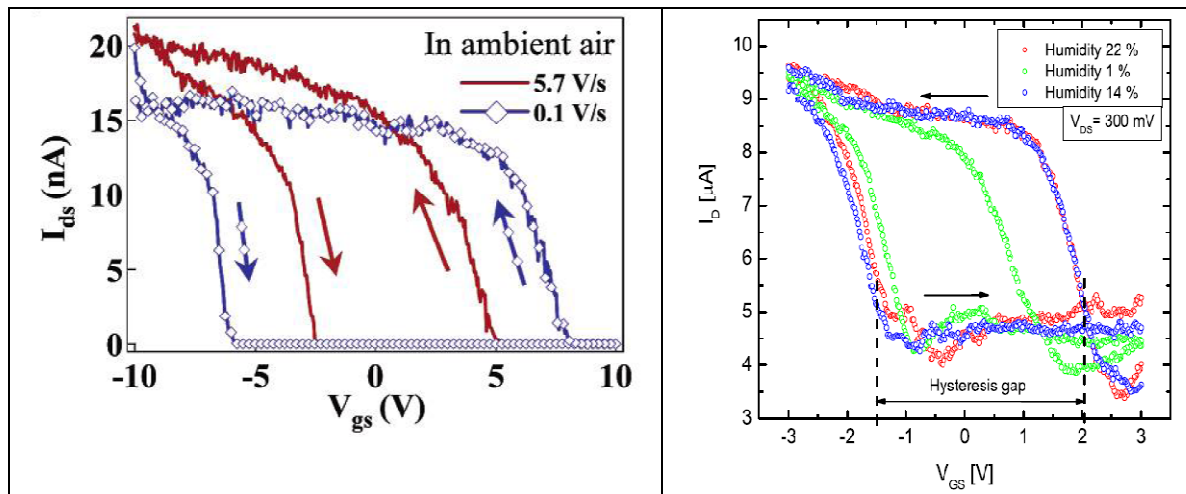


Figure 46. (a) Influence de la vitesse de balayage sur la largeur de l'hystérésis [53] et (b) celle du taux d'humidité [55] ; on observe un élargissement de l'hystérésis lorsque la vitesse de balayage diminue et lorsque le taux d'hygrométrie augmente.

Nous observons dans la Figure 46.a, que plus le balayage est rapide, moins l'hystérésis est importante ($\Delta H_{5.7V/s} < \Delta H_{0.1V/s}$). Le lien avec la vitesse de balayage

suggère que l'accumulation de charges au voisinage du nanotube se fasse de manière capacitive.

De la même façon, comme l'ont souligné l'équipe Finlandaise de Markus Rinki, lorsque l'hygrométrie augmente, la largeur de l'hystérésis augmente également. En effet, on augmente le nombre de molécules d'eau au voisinage du nanotube ; les pièges de charges sont donc plus nombreux et l'hystérésis augmente.

Une dernière preuve de ce phénomène est l'utilisation de substrat totalement hydrophobe pour éviter la présence de molécules d'eau au voisinage du nanotube ; dans ce cas, il n'y a pas d'hystérésis. C'est le cas, par exemple, avec un dépôt d'une couche auto-assemblée d'octadecyltrichlorosilane (OTS ou $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{17}\text{SiCl}_3$) [56] fortement hydrophobe.

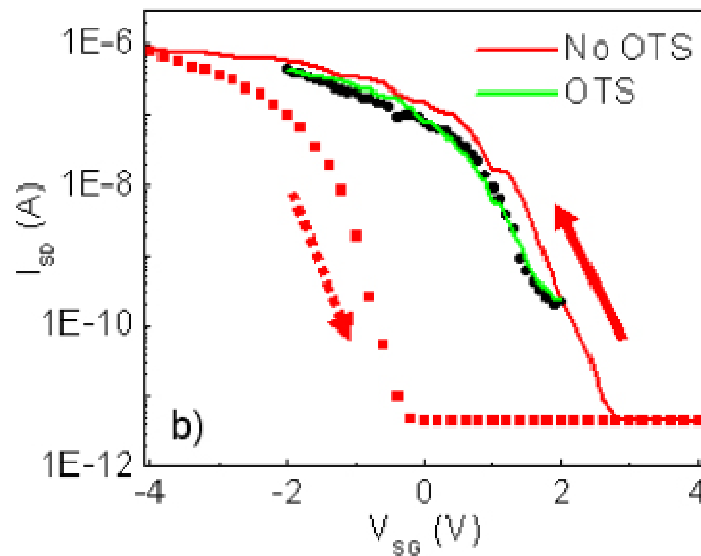


Figure 47. Courbe du transistor sans couche d'OTS (en rouge) et avec OTS (en vert et noir) on observe la disparition de l'hystérésis en présence d'OTS

En présence d'OTS, l'absence d'hystérésis demeure même en présence d'humidité.

L'ensemble de ces observations incite à expliquer l'effet d'hystérésis par un phénomène de piégeage de charges par des molécules d'eau, entre la silice et le nanotube. Ainsi, les molécules d'eau peuvent s'adsorber chimiquement en créant des liaisons avec la silice pour former des terminaisons silanols ou physiquement en induisant des ions OH^- et H_3O^+ qui peuvent servir de pièges pour les charges créées par le balayage de potentiel V_{GS} .

Si d'autres effets tels que la physisorption d'eau directe sur le nanotube avaient précédemment été avancés pour expliquer cet effet, Sung [57] démontre que celle-ci n'a que peu d'influence sur la conduction dans le nanotube. En effet, d'une part l'énergie d'adsorption de l'eau sur un nanotube est faible et d'autre part le transfert de charge lié à la présence de molécule d'eau à proximité du nanotube est négligeable.

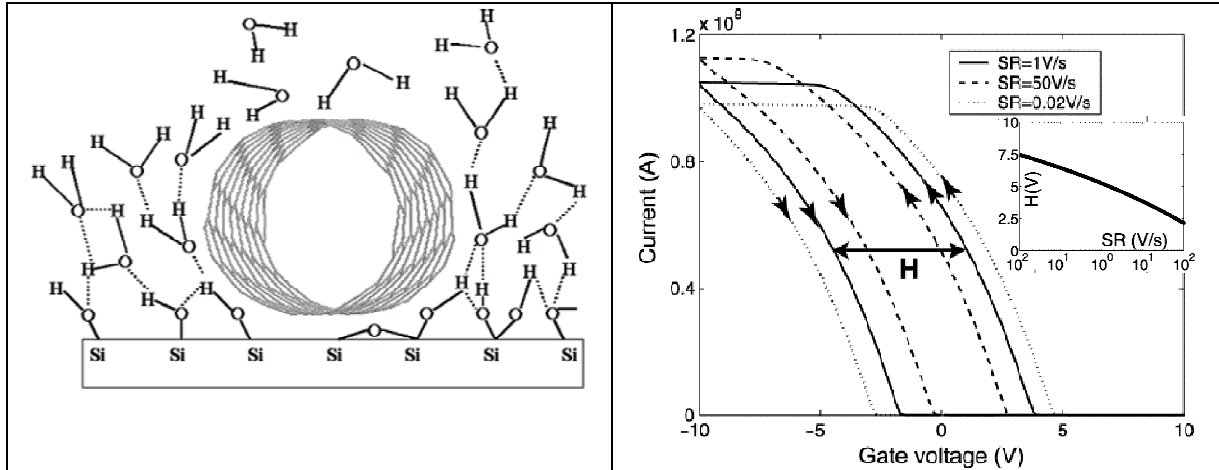


Figure 48. (a) Représentation des molécules d'eau adsorbées à proximité du nanotube de carbone qui viennent créer des liaisons silanol avec la silice et des pièges de charges lors du fonctionnement du CNTFET [53]. (b) Modélisation de l'hystérésis en considérant l'injection de charges de puis la grille arrière et le nanotube et variation de celle-ci en fonction de la vitesse de balayage en insertion [58]

Cet effet peut être modélisé en considérant l'injection de charges du nanotube et de la grille arrière vers les pièges de charges [58]

III.2.8. Influence des espèces gazeuses sur la conduction

Le premier article qui a mis en évidence les grandes potentialités des CNTFETs pour la détection de gaz a été publié en 2000 par Kong et al. (membres de l'équipe de H.Dai) de l'Université de Stanford [59]. Dans cet article, les chercheurs ont reporté les résultats obtenus après l'exposition à différents gaz, d'un transistor composé par un seul SWCNT, utilisé comme canal entre deux électrodes en or, fabriqué sur un substrat SiO₂/Si (en configuration « back gate »). Ils y démontrent que la présence d'ammoniac et de dioxyde d'azote modifie la conduction à travers ces éléments.

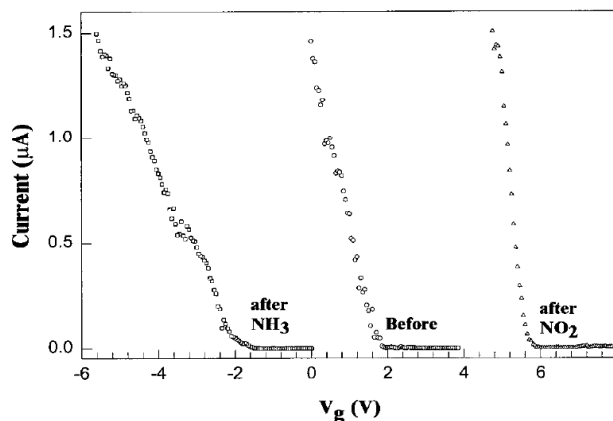


Figure 49. Première mesure d'exposition d'un dispositif CNTFET en 2000 par Kong et al ; elle montre une diminution du courant en présence d' 1% de NH₃ et une augmentation pour 200ppm de NO₂ [59]

Différentes approches ont été utilisées pour expliquer ce phénomène invoquant le dopage du nanotube par l'adsorption d'analyte, ou encore un effet complémentaire sur la capacité de grille. Si pour le NO_2 le dopage peut expliquer en partie cette variation comme nous l'avons vu au chapitre 2, il n'en est pas de même pour le NH_3 .

En effet, plusieurs études dans lesquelles les contacts métal-nanotube sont passivés, montrent que les transistors ne répondent alors que très peu à ces analytes ; la sensibilité est alors largement diminuée [60–62].

Ainsi Peng et al [62] à l'Université Technologique de Nanyang à Singapour utilisent un nanotube de carbone déposé par diélectrophorèse entre deux électrodes en or. Ils exposent ensuite le transistor à différentes concentrations de NH_3 lorsque les contacts sont exposés et lorsque ceux-ci sont passivés à l'aide de nitrure de silicium (Si_3N_4). Ils observent que la sensibilité est très bonne dans le premier cas et devient pratiquement nulle en cas de passivation.

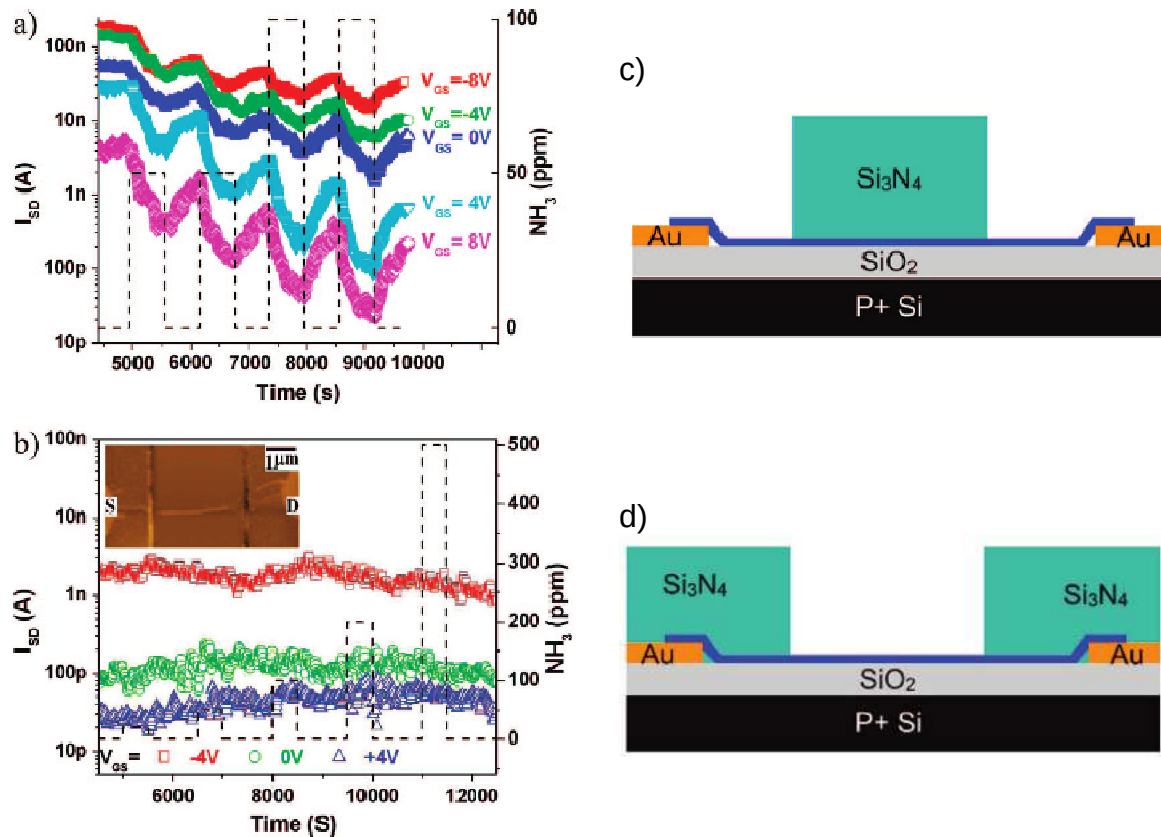


Figure 50. Démonstration de la diminution de la sensibilité du CNTFET au NH_3 lorsque les contacts métal- nanotube sont passivés. (a) représente les courbes $I_{ds}(t)$ pour le système (c) à canal passivé et (b) pour le système (d) à contact passivé

Parallèlement, une équipe de l'Université de Georgetown aux Etats-Unis a effectué des mesures sur des CNTFETs (à un seul nanotube) composés par deux électrodes en palladium sur un substrat de type SiO_2/Si . Pour montrer que l'effet fondamental du gaz sur les CNTFETs était situé principalement au niveau des contacts électrodes/SWCNT, les chercheurs de Georgetown ont passivé ces contacts avec une couche de 200 nm de polyméthyle-méthacrylate (PMMA) et de $2\mu\text{m}$ de SU8 (résine négative). Ils ont ensuite exposé le CNTFET à une concentration de 200 ppm de NO_2 et n'ont enregistré aucun changement de la caractéristique de transfert par rapport aux résultats obtenus dans l'air. Toutefois, après 30 minutes, en raison de la diffusion du gaz à travers les couches de polymères, le CNTFET a fini par réagir. Un résultat équivalent avait été obtenu dans le cas d'un CNTFET entièrement couvert de résine.

Ces résultats semblent confirmer que l'influence principale du gaz sur le CNTFET, est localisée au niveau des contacts électrodes/SWCNT.

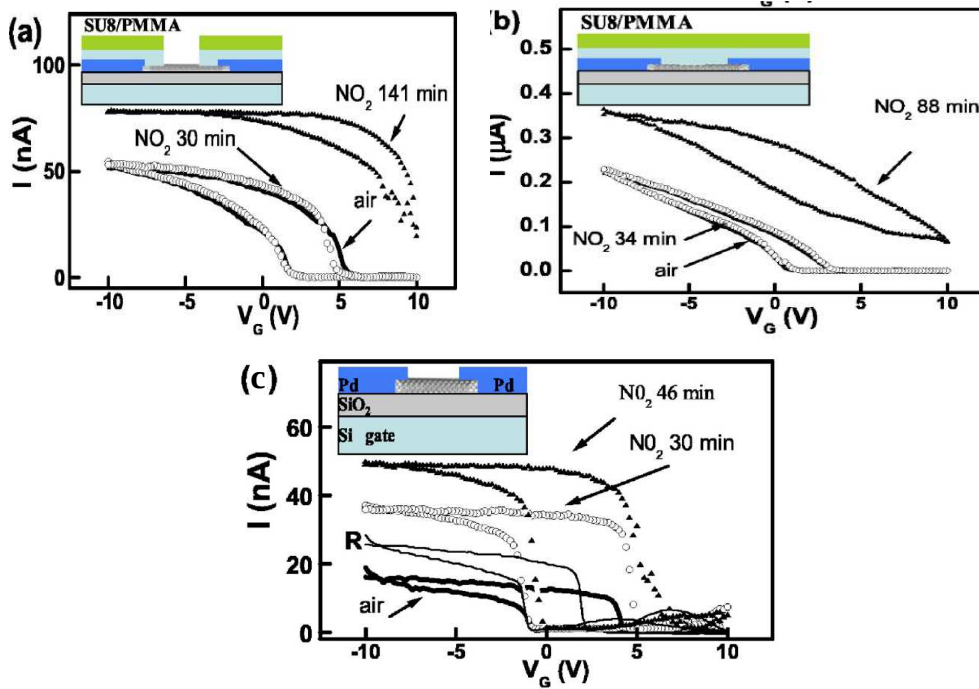


Figure 51. Caractéristique de transfert d'un CNTFET après exposition à du NO_2 (a) dans une configuration à « contacts passivés » et (b) complètement passivée ou (c) totalement non passivée

L'explication de ce phénomène repose sur le modèle développé par Yamada et repris par Peng récemment [48], [61], [63], [64]. Ce modèle suppose des contacts « non intimes » entre le nanotube et le métal d'électrode. En effet, nous avons jusqu'à présent considéré un contact semi-conducteur-métal parfait. Or, les nanotubes sont souvent simplement déposés sur les électrodes (c'est le cas en particulier pour la méthode de dépôt employée dans cette thèse et développée au chapitre 4) ; De ce fait, seules les forces de Van der Waals lient le nanotube au métal et la distance δ au niveau du contact n'est pas nulle mais de l'ordre de quelques

angström. On appellera cette zone de vide : la zone de transition. Cette distance peut également être calculée par calculs ab initio. Elle dépend du type de métal et de son orientation cristalline comme le montre la figure suivante.

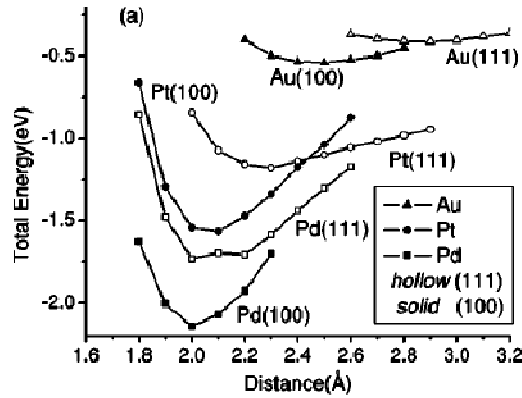


TABLE I. Binding energy and Schottky barrier at equilibrium distances.

Metal (Orientation)	Equilibrium binding distance (Å)	Binding energy(eV)	Schottky barrier(eV)
Au(111)	2.91	0.61	0.23
Au(100)	2.40	0.74	0.42
Pd(111)	2.12	2.00	0.26
Pd(100)	2.04	2.70	0.15
Pt(111)	2.12	1.69	0.35
Pt(100)	2.10	2.30	0.29

Figure 52. (a) Energie d'interaction méta/ nanotube en fonction de leur distance. Le tableau 1 montre que celle-ci est supérieure à 0.2 nm et qu'elle dépend, comme le travail de sortie, à la fois de la nature du métal mais aussi de l'orientation cristalline des métaux [65]

Ces résultats montrent la possibilité de présence d'une molécule à la surface de contact à des distances intermédiaires. La présence d'adsorbat peut en effet modifier la barrière Schottky à cette interface ; il faut alors envisager une zone de transition dans laquelle des molécules chargées modifient la géométrie de la barrière.

Nous reprenons donc les considérations évoquées dans les paragraphes précédents en introduisant un isolant d'épaisseur δ et de permittivité ϵ_0 dans lequel des charges permanentes représentées, par une densité de charge par unité de volume $\rho(x)$, peuvent être présentes.

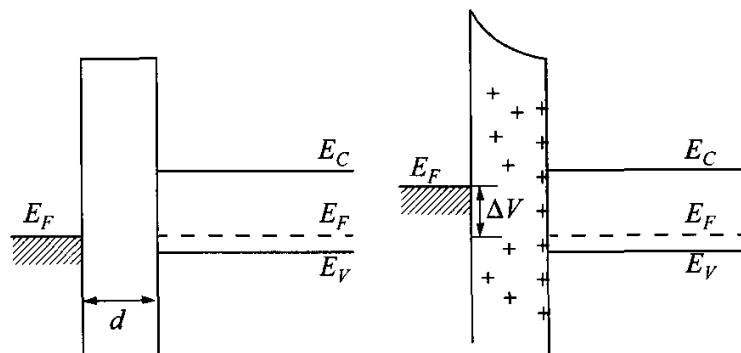


Figure 53. Evolution de la barrière de contact en fonction de la présence de charges d'interface

La présence de ces charges induit une variation du potentiel de barrière qui peut être calculé à l'aide de la formule de Gauss :

$$(3.19) \quad U_{ox} = -\frac{1}{C_i} \left(\frac{1}{\delta} \int_0^\delta x \rho(x) dx \right)$$

$$\text{Où } C_i = \frac{\epsilon_0}{\delta}$$

Et si la charge est homogène avec une densité surfacique σ_{ox} cela nous donne :

$$(3.20) \quad U_{ox} = \frac{q \delta \sigma_{ox}}{\epsilon_0}$$

Ainsi, la répartition spatiale des charges à la surface du métal est prépondérante pour connaître l'influence de l'adsorption des gaz à l'interface métal-nanotube. En fonction du caractère de l'adsorption, deux cas peuvent être envisagés.

III.2.9. Interaction gaz jonction métal/nanotube : effet sur la barrière Schottky

Un cas très intéressant pour analyser le modèle précédemment introduit est celui de l'interaction de l'oxygène avec une jonction métal/nanotube. Considérons l'adsorption de molécules d'oxygène sur le métal. Celle-ci se fait par formation d'ions oxygène O^- . Si l'on considère un taux de recouvrement de σ_{ox} (que l'on peut calculer à l'aide de la formule de Langmuir telle que décrite dans le premier chapitre), il faut également prendre en compte les charges induites dans le nanotube (σ_{nt}) et en surface du métal (σ_m).

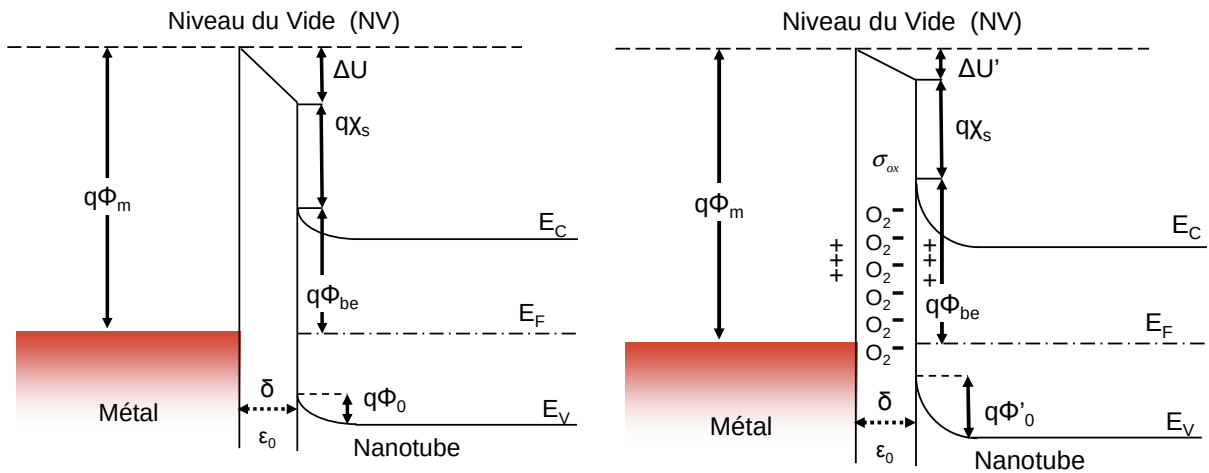


Figure 54. Représentation du diagramme de bande dans le cas du modèle Schottky non intime. Interviennent ainsi la distance nanotube/métal ainsi que les charges issues des molécules polaires adsorbées adapté de [64]

Un bilan des charges nous donne alors :

$$(3.21) \quad \sigma_m + \sigma_{ox} + \sigma_{NT} = 0$$

L'application du théorème de Gauss nous donne également

$$(3.22) \quad \sigma_m = -\frac{\Delta U \cdot \epsilon_0}{e\delta}$$

Enfin ΔU peut s'écrire

$$(3.23) \quad \Delta U = \phi_m - \chi_s - \phi_{be} \text{ ou } \Delta U = \phi_m - \chi_s - E_g + \phi_{bh}$$

Ainsi la présence d'oxygène (charge négative) implique que $\Delta U > \Delta U'$ et donc $\phi_{be} < \phi_{be}'$ et $\phi_{bh} > \phi_{bh}'$.

La variation de ces barrières se manifeste expérimentalement par un basculement de la caractéristique vers un caractère p en présence d'oxygène tandis que le transistor sera de type n sans son interaction. Ce phénomène a été observé par Derycke et al. à IBM en 2001:

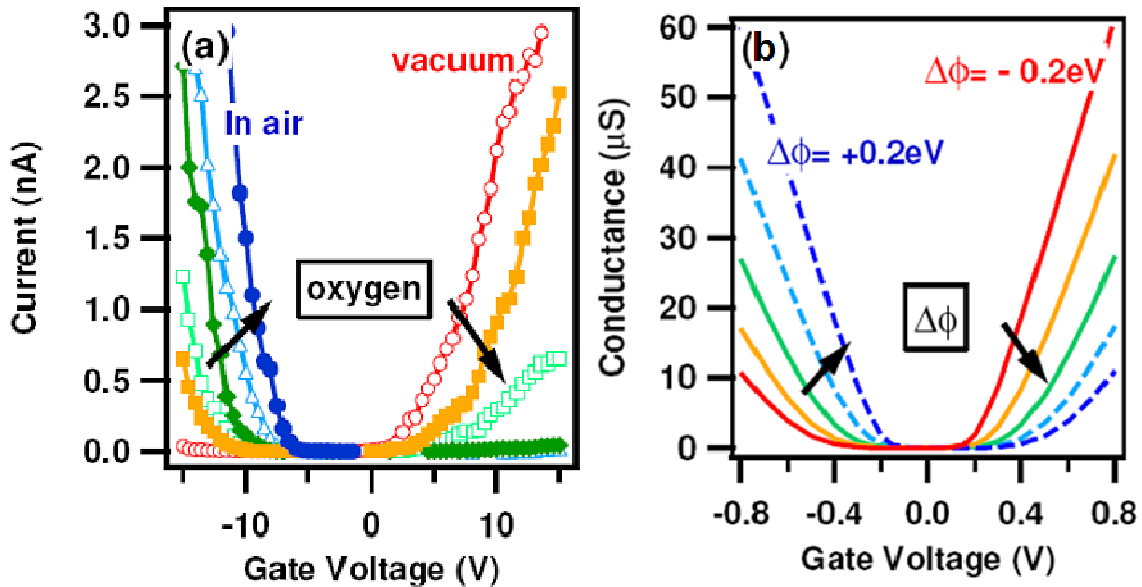


Figure 55. (a) Caractéristique du transistor après deux minutes d'exposition à $P = 0$ Torr (rouge), $P = 10^{-4}$ Torr (orange) $P = 5 \times 10^{-4}$ Torr (vert clair), $P = 5 \times 10^{-3}$ Torr (vert foncé), $P = 10^{-1}$ Torr (bleu clair) et sous atmosphère ambiante (bleu), de la gauche à la droite et (b) simulation de l'influence du changement de travail de sortie d'électrodes de -0.2 eV (rouge), -0.1 eV (orange), 0 eV (vert), $+0.1$ eV (bleu clair), and $+0.2$ eV (bleu), de la gauche à la droite.[66]

Un transistor avec un nanotube de diamètre de 1.4 nm est placé entre deux électrodes d'or puis recuit sous vide. Le transistor présente, dans ces conditions, une caractéristique de type n (courbes rouges). En introduisant progressivement de l'oxygène, la caractéristique bascule pour devenir d'abord ambipolaire (courbe verte claire) puis de type p (courbe bleue). On en déduit tout d'abord qu'il n'y a pas d'effet de dopage sur le nanotube (ceci aurait entraîné une translation de la courbe) mais bien une modification de la barrière Schottky entre l'or et le nanotube. D'autre part, cette expérience dévoile une sensibilité de ce type d'élément à des concentrations très faibles en oxygène (0.1m Torr) ; la variation du signal est forte pour les tensions

de grille très faibles ou très élevées, c'est à dire lorsque l'une des interfaces est en déplétion d'un des porteurs de charge.

Les mêmes calculs peuvent être effectués dans le cas d'une physisorption de molécules neutres (comme le NO_2 ou le NH_3) à l'interface nanotube-métal. La modification de la barrière Schottky va alors dépendre de la géométrie de la molécule en surface ; en effet, la répartition des charges ne sera pas uniforme dans le volume entre le nanotube et le métal. Nous avons vu en outre, précédemment, que le NO_2 était un accepteur d'électrons tandis que la molécule NH_3 est plutôt un donneur d'électrons. Ainsi, le NH_3 entraîne une diminution du travail de sortie et le NO_2 une augmentation de celui-ci. Cela se traduit comme nous pouvons le voir sur la Figure 49 par une diminution du courant I_{ds} pour le NH_3 et une augmentation de celui-ci pour le NO_2 .

Le dernier cas à étudier est celui de l'absorption de l'analyte dans le métal ; c'est le cas de l'hydrogène dans le palladium. L'article [67] présente des transistors ($d \approx 1.7 \text{ nm}$ et $L \approx 3 \mu\text{m}$) à nanotube avec électrodes en molybdène, titane-or et palladium qui sont exposés au dihydrogène. Aucun effet n'est constaté sur les transistors avec des électrodes en molybdène et en titane-or ; en revanche, l'effet sur les électrodes en palladium est évident : on observe un basculement de la caractéristique en fonction de la concentration de dihydrogène. L'interprétation est la suivante : le dihydrogène est adsorbé en surface du palladium, il se dissocie facilement en hydrogène atomique très soluble dans le palladium. Sous l'effet de sa dissolution, le travail de sortie du palladium diminue [68–70], augmentant de ce fait la barrière Schottky pour les trous et diminuant celle des électrons.

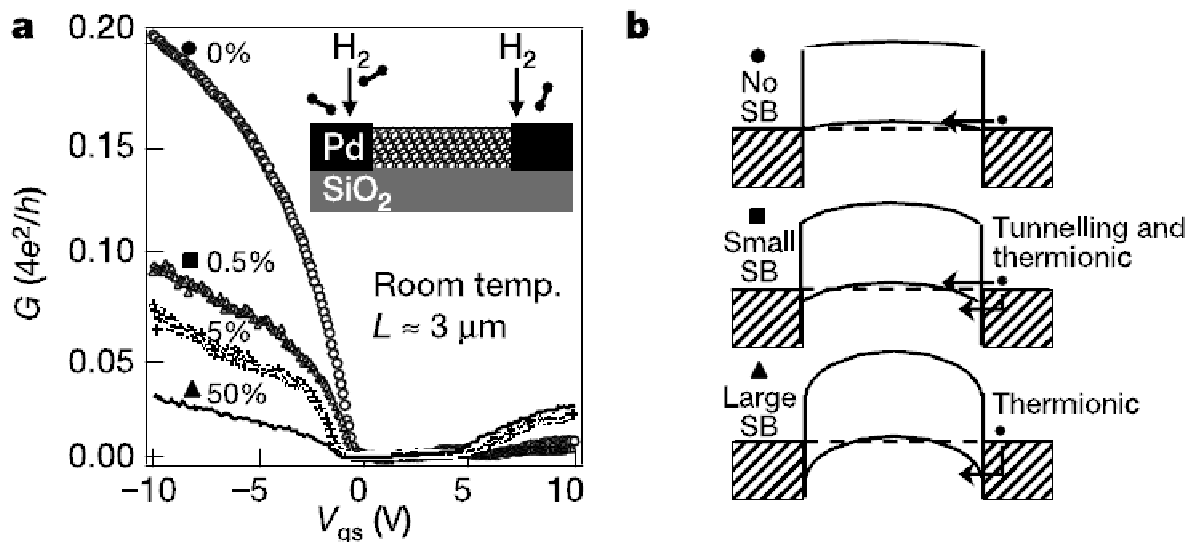


Figure 56. (a) Effet de l'absorption du dihydrogène sur la caractéristique du transistor ainsi que (b) les diagrammes de bande expliquant cette variation [67]

Cette expérience souligne le caractère spécifique de l'interaction métal-gaz (forte influence du dihydrogène sur les transistors avec électrodes en palladium et nulle pour celle en molybdène ou titane-or). La réalisation de matrices de transistors à

nanotubes de carbone avec des électrodes métalliques diversifiées devrait permettre, dans certains cas, de détecter certains gaz de manière sélective. C'est l'approche adoptée dans cette thèse et qui sera développée au chapitre 5 ; elle utilise pour cela des transistors à tapis de nanotubes.

III.3. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les mécanismes qui régissent le comportement d'un CNTFET : tout d'abord en mettant en évidence de la présence de barrière Schottky au niveau des contacts nanotubes-électrode. Nous avons ensuite décrit théoriquement ces barrières. A l'aide des équations obtenues, nous avons pu analyser le comportement global du transistor en prenant en compte à la fois l'émission thermoïonique et l'effet tunnel. Dans un second temps, nous avons présenté les différents éléments qui influent sur les caractéristiques électriques de ces composants allant du diamètre du nanotube au métal d'électrodes en passant par le phénomène d'hystérésis liées aux molécules d'eau. Enfin nous avons également montré, et c'est là le point le plus important, la sensibilité de ces dispositifs à la présence d'analytes, la localisation à l'interface nanotube-métal de cette influence par variation de la barrière de Schottky, l'importance de la nature du métal pour l'adsorption de l'analyte.

Ce sont ces constatations qui nous ont poussés à proposer un concept de matrice de transistors à nanotubes de carbone avec électrodes diversifiées afin de détecter sélectivement différents analytes et d'appliquer ce concept à la sécurité. C'est l'approche que nous présenterons dans le chapitre 5.

Auparavant, il nous faudra aborder le problème de la réalisation de ces dispositifs. Ces derniers sont d'ordinaire obtenus soit par positionnement d'un nanotube à l'aide d'une pointe AFM, soit par une prise de contact à l'aide d'un appareil de lithographie électronique ou encore par des techniques de diélectrophorèse. Or, excepté pour la diélectrophorèse, ces techniques ne permettent pas de réaliser de grandes séries de transistors du fait de leur caractère très artisanal d'assemblage. Elles ne permettent pas, par ailleurs, de connaître à priori le caractère du nanotube utilisé pour le transistor ; il peut aussi bien être métallique que semi-conducteur. Ces remarques incitent, d'un point de vue industriel, à se tourner vers des solutions plus simples à mettre en œuvre et plus faciles à reproduire telle que l'utilisation de tapis de nanotubes de carbone. Nous avons ainsi été conduits à étudier la faisabilité de concepts autour de capteurs de gaz à nanotubes de carbone.

Bibliographie

- [41] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, et C. Dekker, « Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube », *Nature*, vol. 393, no. 6680, p. 49-52, mai 1998.
- [42] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, et P. Avouris, « Single-and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors », *Applied Physics Letters*, vol. 73, p. 2447, 1998.
- [43] Z. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, Y.-ming Lin, et P. Avouris, « The Role of Metal-Nanotube Contact in the Performance of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors », *Nano Letters*, vol. 5, no. 7, p. 1497-1502, juill. 2005.

- [44] J. Y. Huang, F. Ding, B. I. Yakobson, P. Lu, L. Qi, et J. Li, « In situ observation of graphene sublimation and multi-layer edge reconstructions », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, no. 25, p. 10103 -10108, juin 2009.
- [45] M. Freitag, J. C. Tsang, A. Bol, D. Yuan, J. Liu, et P. Avouris, « Imaging of the Schottky Barriers and Charge Depletion in Carbon Nanotube Transistors », *Nano Letters*, vol. 7, no. 7, p. 2037-2042, juill. 2007.
- [46] S. M. Sze et K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Blackwell, 2007.
- [47] T. Yamada, « Modeling of kink-shaped carbon-nanotube Schottky diode with gate bias modulation ». AIP, 2002.
- [48] N. Peng, H. Li, et Q. Zhang, « Nanoscale Contacts between Carbon Nanotubes and Metallic Pads », *ACS Nano*, vol. 3, no. 12, p. 4117-4121, déc. 2009.
- [49] « E. Ungersboek, R. Entner, Rapport interne, TU Wien, 2003 ».
- [50] MuothM., HelblingT., DurrerL., LeeS.-W., RomanC., et HieroldC., « Hysteresis-free operation of suspended carbon nanotube transistors », *Nat Nano*, vol. 5, no. 8, p. 589-592, 2010.
- [51] Johannes Svensson et al, « The dependence of the Schottky barrier height on carbon nanotube diameter for Pd–carbon nanotube contacts », *Nanotechnology*, vol. 20, no. 17, p. 175204, 2009.
- [52] J. Appenzeller, M. Radosavljević, J. Knoch, et P. Avouris, « Tunneling Versus Thermionic Emission in One-Dimensional Semiconductors », *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 4, p. 048301, janv. 2004.
- [53] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li, et H. Dai, « Hysteresis caused by water molecules in carbon nanotube field-effect transistors », *Nano Lett*, vol. 3, no. 2, p. 193–198, 2003.
- [54] T. Umesaka, H. Ohnaka, Y. Ohno, S. Kishimoto, K. Maezawa, et T. Mizutani, « Surface potential measurement of carbon nanotube field-effect transistors using kelvin probe force microscopy », *Japanese journal of applied physics*, vol. 46, no. 4, p. 2496-2500, 2007.
- [55] M. Y. Z. Marcus Rinki, « Effect of humidity on the hysteresis of single walled carbon nanotube field-effect transistors », *physica status solidi (b)*, vol. 245, no. 10, p. 2315-2318, 2008.
- [56] S. A. McGill « High-performance, hysteresis-free carbon nanotube field-effect transistors via directed assembly », *Appl. Phys. Lett.* 89, 163123, 2006.
- [57] D. Sung et al., « Ab initio study of the effect of water adsorption on the carbon nanotube field-effect transistor ». *Appl. Phys. Lett.* 89, 243110 ,2006.
- [58] A. Robert-Peillard et S. V. Rotkin, « Modeling hysteresis phenomena in nanotube field-effect transistors », *Nanotechnology*, *IEEE Transactions on*, vol. 4, no. 2, p. 284-288, 2005.
- [59] J. Kong et al., « Nanotube molecular wires as chemical sensors », *Science*, vol. 287, no. 5453, p. 622, 2000.
- [60] J. Zhang, A. Boyd, A. Tselev, M. Paranjape, et P. Barbara, « Mechanism of NO₂ detection in carbon nanotube field effect transistor chemical sensors », *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 12, p. 123112, 2006.
- [61] Ning Peng et al, « Study of gaseous interactions in carbon nanotube field-effect transistors through selective Si₃N₄ passivation », *Nanotechnology*, vol. 19, no. 46, p. 465201, 2008.

- [62] N. Peng, Q. Zhang, C. L. Chow, O. K. Tan, et N. Marzari, « Sensing Mechanisms for Carbon Nanotube Based NH₃ Gas Detection », *Nano Letters*, vol. 9, no. 4, p. 1626-1630, avr. 2009.
- [63] T. Yamada, « Modeling of carbon nanotube Schottky barrier modulation under oxidizing conditions », *Physical review B. Condensed matter and materials physics*, vol. 69, no. 12, p. 125408-125408, 2004.
- [64] T. Yamada, « Equivalent circuit model for carbon nanotube Schottky barrier: Influence of neutral polarized gas molecules », *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 8, p. 083106, 2006.
- [65] B. Shan et K. Cho, « Ab initio study of Schottky barriers at metal-nanotube contacts », *Physical Review B*, vol. 70, no. 23, p. 233405, déc. 2004.
- [66] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, et P. Avouris, « Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors », *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 15, p. 2773-2775, avr. 2002.
- [67] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, et H. Dai, « Ballistic carbon nanotubes field effect transistors », *Nature*, vol. 424, p. 654-657, 2003.
- [68] J. Janata et M. Josowicz, « Chemical Modulation of Work Function as a Transduction Mechanism for Chemical Sensors », *Accounts of Chemical Research*, vol. 31, no. 5, p. 241-248, mai 1998.
- [69] J. Janata, « Chemical modulation of the electron work function », *Analytical Chemistry*, vol. 63, no. 22, p. 2546-2550, 1991.
- [70] H. Conrad, G. Ertl, et E. E. Latta, « Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces », *Surface Science*, vol. 41, no. 2, p. 435-446, févr. 1974.
- [71] E. S. Snow, J. P. Novak, P. M. Campbell, et D. Park, « Random networks of carbon nanotubes as an electronic material », *Applied Physics Letters*, vol. 82, p. 2145, 2003.

Chapitre 4

IV. Transistors à tapis de nanotubes

Sommaire

IV.1.	LES TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE.....	96
IV.1.1.	<i>Percolation de bâtonnet</i>	96
IV.2.	METHODES DE REALISATION DE TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE.....	99
IV.2.1.	<i>Croissance In-Situ</i>	99
IV.2.2.	<i>Méthode de dépôt de solution de nanotubes de carbone</i>	100
IV.2.3.	<i>Dépôt de goutte par micro pipette</i>	100
IV.2.4.	<i>Imprimante à jet d'encre</i>	103
IV.2.5.	<i>Dip coating ou trempage</i>	104
IV.2.6.	<i>Technique de Langmuir</i>	104
IV.2.7.	<i>Spin coating (tournette)</i>	105
IV.2.8.	<i>Dépôt par filtration</i>	106
IV.2.9.	<i>Aérographe</i>	107
IV.3.	DEPOT PAR AEROGAPHE ROBOTISE POUR APPLICATION GRANDE SURFACE	107
IV.3.1.	<i>Choix des nanotubes (techniques de croissance CoMoCat)</i>	107
IV.3.2.	<i>Caractérisation des nanotubes</i>	107
IV.3.3.	<i>Propriété de l'atomiseur/spray statique</i>	110
IV.3.4.	<i>Balayage pour un dépôt uniforme</i>	113
IV.3.5.	<i>Densité de nanotubes de carbone</i>	117
IV.4.	CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES TRANSISTORS	118
IV.5.	MODELISATION SEMI-ANALYTIQUE DES CARACTERISTIQUES DES TRANSISTORS	122
IV.6.	CONCLUSION	124
	BIBLIOGRAPHIE	126

IV.1. Les tapis de nanotubes de carbone

Les scientifiques n'ayant pas trouvé de solution pour la réalisation à grande échelle de transistors à nanotube unique, se sont tournés vers une solution plus facile à mettre en œuvre : proposée en 2003 par Snow et al [71], elle exploite des tapis entremêlés de nanotubes de carbone comme matériaux semi-conducteurs. Dans cet article, ces tapis sont décrits avec une mobilité de l'ordre de $10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et des ratios $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 10^5 pour des caractéristiques similaires à celles obtenues pour des nanotubes uniques. Ces valeurs sont obtenues pour des tapis de densité d'environ 1 nanotube / μm^2 comportant des nanotubes de diamètre moyen 1.7 nm.

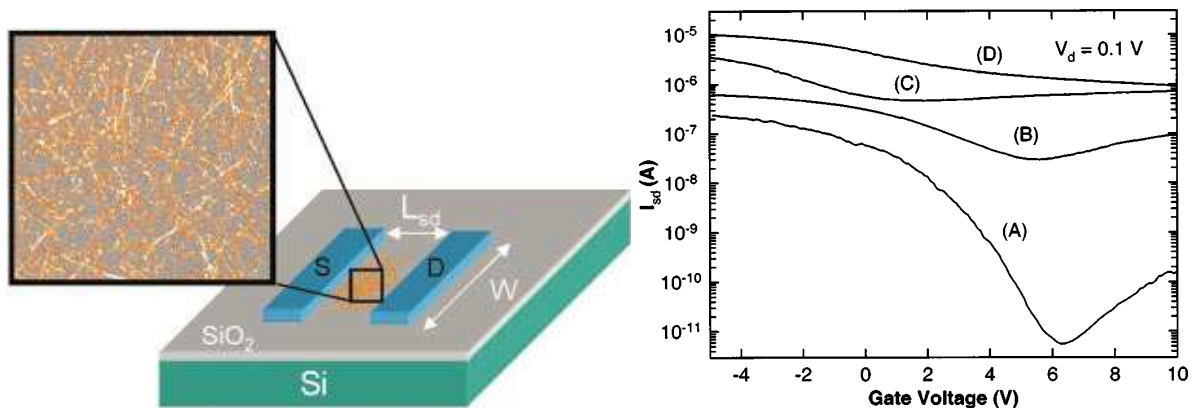


Figure 57. (a) Schéma représentant les dispositifs obtenus par Snow et al et (b) les caractéristiques de ces dispositifs pour 4 types de croissance de nanotubes différents (densité de 1 à 10 $\text{cnt}/\mu\text{m}^2$ de bas en haut) pour $V_d=0.1 \text{ V}$ ($L_c=1 \mu\text{m}$, $L_s=10 \mu\text{m}$, $W=35 \mu\text{m}$)

Les tapis ont été réalisés par croissance CVD sans précaution particulière concernant la chiralité et le diamètre des nanotubes. De ce fait, 33% des nanotubes du tapis sont métalliques ; ceci explique que pour des densités plus importantes le rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ soit plus bas, la conduction des nanotubes métalliques n'étant pas modulée par l'effet de champ. Il faut prendre en compte par conséquent les effets de percolation (la densité de percolation correspond à la densité minimale de nanotubes nécessaire pour connecter une électrode à l'autre) aussi bien des nanotubes semi-conducteurs que des nanotubes métalliques de manière à ne faire percoler que les premiers d'entre eux ; on obtient ainsi un matériau semi-conducteur, indispensable à l'apparition de la barrière Schottky qui est l'élément sensible de notre capteur comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

IV.1.1. Percolation de bâtonnet

Si la notion de percolation est largement utilisée dans de nombreux domaines mathématiques pour étudier différents objets, nous ne nous intéresserons qu'au cas de la percolation des bâtonnets pour des dimensions finies dans le cadre de l'étude

des tapis de nanotubes (assimilés à des bâtonnets). Pour modéliser ce tapis de nanotubes, nous considérons un réseau 2D de bâtonnets de longueur L_t et de densité ρ_t connectant deux électrodes distantes de L_c . La densité de percolation est donnée par Pike et al.[72] :

$$(4.1) \quad \rho_{th} = \frac{4.236^2}{\pi.L_t^2}$$

Ce qui, pour des nanotubes de $1\mu\text{m}$ de longueur, donne une densité globale de $5.7 \text{ cnt.}\mu\text{m}^{-2}$, de $8,6 \text{ cnt.}\mu\text{m}^{-2}$ pour un chemin de nanotubes semi-conducteurs (66% des nanotubes) et de $17.1 \text{ cnt.}\mu\text{m}^{-2}$ pour les tubes métalliques (33% des nanotubes).

Cependant, les nanotubes métalliques et semi-conducteurs peuvent également percoler entre eux. Il faut donc prendre en compte la conduction au contact entre les nanotubes. Or, comme l'a démontré Fuhrer [73], si le contact inter-nanotubes métalliques et inter-nanotubes semi-conducteurs est faible ($\sim 0.1e^2/h$), les contacts semi-conducteur/métallique, eux, sont gouvernés comme les contacts métal/nanotube par une barrière Schottky de hauteur $E_g/2$.

La conduction à travers un tapis est considérée comme étant diffusive. Cependant pour des tensions V_{DS} faibles et à V_{GS} constant, le terme de diffusion est faible et la conduction dans chaque nanotube peut s'écrire :

$$(4.2) \quad J = q\mu N_C d\phi / ds$$

Où μ est la mobilité, N_C le nombre de porteurs dans le nanotube, ϕ est le potentiel et s la position dans le tube. En considérant que, sur un chemin de nanotubes, la conduction au contact est continue ($dJ/ds=0$) on obtient le potentiel dans le i -ème tube du chemin:

$$(4.3) \quad \frac{d^2 \phi_i}{ds^2} + c_{ij}(\phi_i - \phi_j) = 0$$

Où $c_{ij} = G_0/G_1$ est un coefficient de transmission entre nanotubes

G_0 est la conductance inter tubes ; elle a une valeur de $0.1e^2/h$ pour des tubes de même caractère et est beaucoup plus faible pour les connexions métalliques/semi-conducteur du fait de la présence de barrière Schottky; et enfin G_1 est la conductance du tube $q\mu N_C \Delta s$ [74]

Si un résultat analytique ne peut être obtenu, ces équations permettent de simuler le comportement de ces tapis. Ainsi, en fonction de la fraction en nanotubes métalliques et de la densité, la conduction dans le tapis peut être bloquée comme le rapporte Topinka et al.[75] . La Figure 58 montre les simulations obtenues avec des tubes de $4 \mu\text{m}$ de long entre deux électrodes distantes de $40\mu\text{m}$ pour différentes fractions de semi-conducteurs.

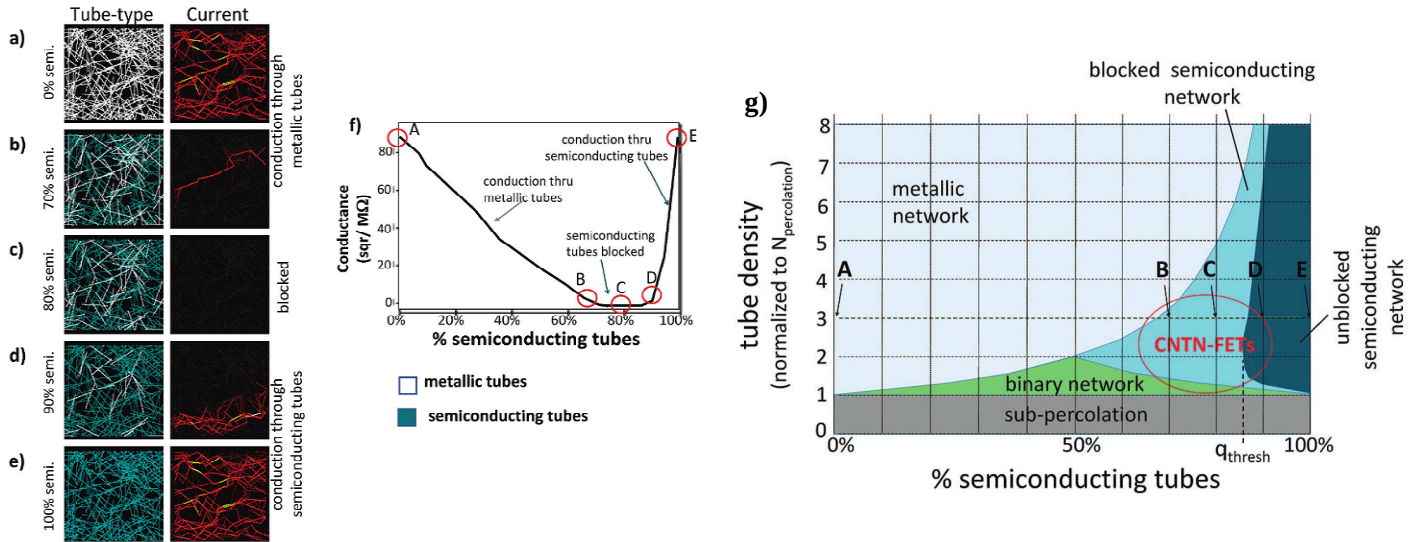


Figure 58. (a-e) Répartition des nanotubes métalliques (blanc) et semi-conducteurs (bleu) à des fractions différentes ainsi que le courant qui les traverse, et (f) représentation de la conductance du tapis à $V_{gs}=0$ en fonction de la fraction métallique / semi-conducteur. (g) à droite diagramme de phase des tapis de nanotubes représentant le type de conduction en fonction de la fraction de nanotubes semi-conducteurs et de la densité normalisée de tubes

Pour des fractions de nanotubes semi-conducteurs compris entre 60 et 86% la conduction est quasiment bloquée dans tous les cas (Figure 58.b,c). Topinka représente ainsi dans un diagramme binaire (Figure 58.g) le comportement d'un tapis de nanotubes en fonction de sa fraction de nanotubes semi-conducteurs et de la densité normalisée globale (ρ/ρ_{th}). Dans la zone bleue très claire, les nanotubes métalliques percolent et leur conduction écrase toute la conduction des nanotubes semi-conducteurs et donc annihile toute modulation. La zone verte représente la zone binaire dans laquelle ni les semi-conducteurs ni les métalliques ne percolent et donc celle où la conduction est pratiquement nulle. La zone bleue cyan représente les cas pour lesquels les contacts Schottky bloquent la plupart des chemins de conduction et enfin la zone bleue foncée représente la partie pour laquelle la conduction se fait principalement entre tubes semi-conducteurs et dans laquelle le courant peut être modulé par effet de champ. D'après cette étude, il semble nécessaire, pour obtenir une conduction et une possibilité de modulation, d'avoir une fraction de nanotubes semi-conducteurs supérieure à 86%.

Cette analyse est légèrement réductrice puisqu'elle ne prend pas en compte la conduction pour des densités sous le seuil de percolation. En effet, dans le cas (A) de la Figure 58.b, nous avons une densité de seulement $1 \text{ cnt.}\mu\text{m}^{-2}$ inférieure à celle de percolation théorique de $5.7 \text{ cnt.}\mu\text{m}^{-2}$; or les deux électrodes sont connectées par le réseau de nanotubes avec une caractéristique semi-conductrice et ambipolaire; la fraction de semi-conducteurs n'est pourtant que de 2/3 ce qui, en théorie, ne devrait pas permettre ce type de comportement. L'explication tient aux dimensions finies ($<20L_t$) du dispositif dans lequel un chemin de nanotubes peut s'établir entre les deux électrodes en dessous de la densité de percolation. Cependant pour réaliser ces tapis de manière reproductible, il faut un ajustement beaucoup plus fin de la densité. C'est pourquoi, nous avons cherché la technique la plus adaptée à la réalisation de manière reproductible ce type de tapis.

Nous allons parcourir à présent les techniques actuellement disponibles pour réaliser ce type de tapis et leur applicabilité aux capteurs de gaz.

IV.2. Méthodes de réalisation de tapis de nanotubes de carbone

Lors de la préparation des tapis de nanotubes, le contrôle simultané de la fraction semi-conductrice et de la densité du tapis déterminera les propriétés du dispositif réalisé. Deux procédés sont utilisés : la croissance directe de nanotubes sur un substrat qui s'appuie sur des techniques de dépôt chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et le dépôt sur un substrat de suspensions de nanotubes de carbone, à partir de poudres obtenues auparavant. Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients.

IV.2.1. Croissance In-Situ

Les nanotubes de carbone peuvent être produits directement sur un wafer et ensuite permettre la réalisation d'un transistor. Pour cela, un catalyseur métallique (fer, nickel ou cobalt) est déposé sur le dispositif et mis en forme par plusieurs techniques : dépôt de couche mince et démouillage ou dépôt de sels métalliques (organometallocènes). Ces catalyseurs sont ensuite exposés à un hydrocarbure (ou une autre source carbonée) sous forme gazeuse, liquide ou solide dans un four à haute température (de 400°C à 1100°C). Dans le cas de source liquide ou solide un gaz porteur doit être utilisé. En fonction des conditions de croissance, des nanotubes mono-paroi ou multi-parois sont obtenus. Il est ainsi possible d'obtenir des tapis de nanotubes plus ou moins denses en contrôlant ces paramètres de croissance. Cette technique permet de réaliser des nanotubes présentant très peu de défaut car ceux-ci ont subi peu voir pas de transformation. Les substrats utilisés doivent cependant être adaptés à de hautes températures et les tapis présentent une fraction de nanotubes métalliques de 33%. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas retenu cette méthode pour la réalisation de nos transistors.

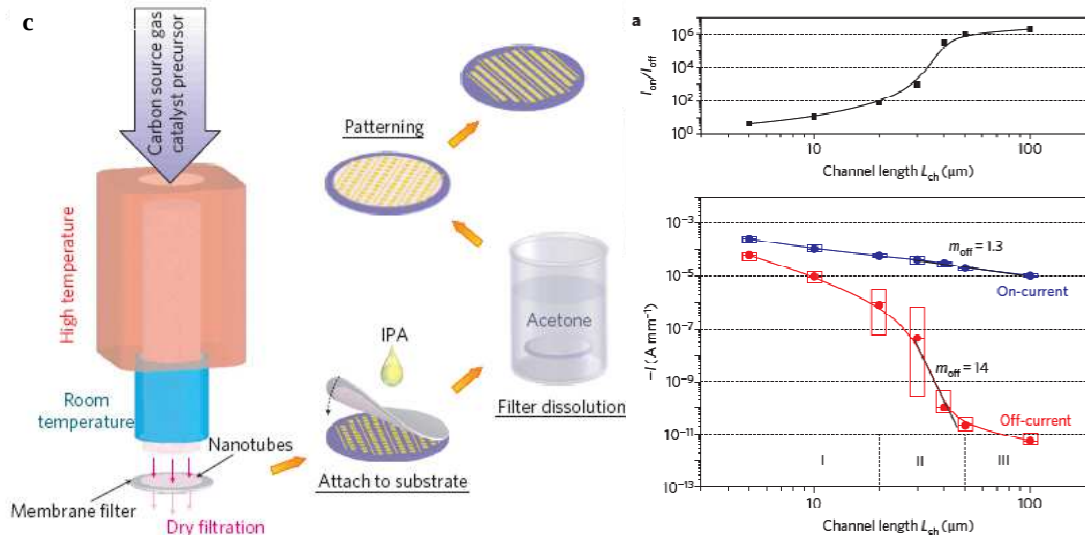


Figure 59. Technique de réalisation de transistors à nanotubes de carbone par dépôt in situ sur membrane filtrante puis transfert sur le substrat approprié et performances obtenues en fonction de la distance inter électrodes [76]

Une technique de substitution rapportée par Zavodchicova et al. [6], [7] permet d'éviter la contrainte de température sur le substrat : elle utilise une croissance CVD avec des catalyseurs sous forme d'aérosols dans un réacteur et un dépôt direct sur les surfaces-cibles. Cette méthode donne ainsi des résultats prometteurs et il serait intéressant d'analyser son potentiel pour la réalisation de capteurs de gaz lors de prochains travaux.

IV.2.2. Méthode de dépôt de solution de nanotubes de carbone

Pour obtenir des solutions enrichies en nanotubes semi-conducteurs, plusieurs techniques ont été mises en place. Nous avons vu dans le chapitre 2, que la méthode CoMoCat permet d'obtenir des poudres de nanotubes pouvant contenir jusqu'à 90% de semi-conducteurs grâce à un contrôle particulier des catalyseurs et des conditions de croissance. Cependant d'autres techniques de tri de nanotubes de carbone ont été développées à ce jour. Ces techniques de séparation sont nombreuses : attaque chimique d'une espèce [77–81], chauffage et combustion des nanotubes métalliques par effet Joule [71], affinité chimique [82], diélectrophorèse [83][84], séparation chromatographique [85] ou une séparation par ultracentrifugation [86]. Seule cette dernière technique permet à l'heure actuelle d'obtenir des fractions de semi-conducteurs très élevées pouvant atteindre 99% ; les coûts de fabrication restent élevés et les quantités produites sont faibles. Ainsi les difficultés d'approvisionnement, le coût (500\$ par mg) et le manque de recul nous ont dissuadés d'utiliser ces nanotubes pour notre recherche, mais cette technologie peut présenter une perspective intéressante dans le cadre de développements ultérieurs.

Quelle que soit leur provenance, les nanotubes sont ensuite mis en solution pour éliminer les impuretés (éléments métalliques, résidus carbonés) et désenchevêtrer les nanotubes. En effet les nanotubes, sous forme de poudre, viennent se coller les uns aux autres à cause des forces des Van der Waals ; il est nécessaire de les séparer de nouveau pour éviter de dégrader leurs performances électriques. Cette mise en solution a été abondamment étudiée utilisant des solvants organiques tels que la N-Méthyl-1-Pyrrolidone (NMP), le DiMéthylFormamide (DMF), le DiMéthyle SulfOxyde (DMSO) [87], ou d'autres solvant comme le chloroforme , l'éthanol, voir de l'eau. Dans ce dernier cas, les nanotubes n'étant pas naturellement solubles dans l'eau, il est nécessaire d'utiliser des tensioactifs ou de fonctionnaliser les nanotubes avant leur mise en solution [88].

IV.2.3. Dépôt de goutte par micro pipette

Le dépôt de goutte par micropipette est la plus rudimentaire et la plus ancienne technique connue pour déposer des nanotubes sur un substrat [89]. En effet, il s'agit simplement de déposer (soit à la micropipette, soit avec une seringue) une goutte de la solution de nanotubes sur une surface puis de laisser le solvant s'évaporer. Si cette technique est simple, sa reproductibilité est cependant très aléatoire en raison du manque d'homogénéité du dépôt de nanotubes dans la goutte. Lorsqu'une micro goutte de 15µL de solution est déposée sur un substrat-plan puis séchée à l'air libre

ou sur une plaque chauffante, la quantité de nanotubes déposée n'est pas la même sur toute la goutte : le nombre de nanotubes déposés est plus important en périphérie de la goutte qu'en son centre.

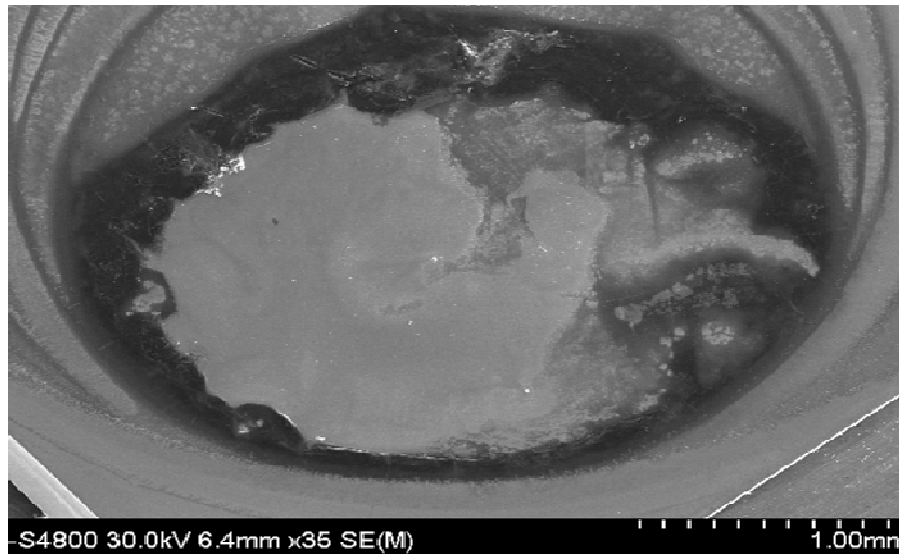


Figure 60. Image MEB d'une micro goutte déposée sur un substrat de silicium

La densité de nanotubes est donc très variable sur toute la goutte en raison de l'effet « goutte de café » que nous allons expliquer à présent. Nous nous référerons aux travaux de Robert D. Deegan et de son équipe, publiés dans la revue Nature [90] ainsi qu'à ceux de Hua Hu [91].

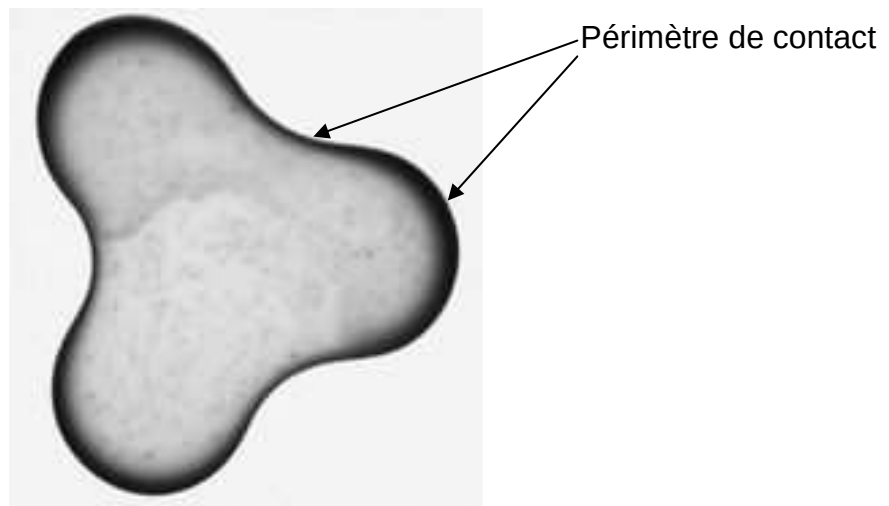


Figure 61. Goutte de café séchée contenant 1% en masse de particules. La densité de particules est plus importante sur les bords de la goutte où le rayon de courbure est le plus important.

Dans son article, R. D. Deegan explique qu'une goutte de solvant chargée en particules lorsqu'elle sèche dépose plus de particules sur sa périphérie qu'en son centre. Ceci est lié à la tension de surface de la goutte : lorsque la goutte de liquide est déposée sur une surface solide celle-ci répond au phénomène de mouillage.

Ainsi, en fonction des caractéristiques physiques du support (rugosité, miscibilité, affinité solide-liquide...) la goutte va soit s'étaler complètement (mouillage total) soit former une goutte avec un angle de contact et un périmètre de contact donné. Elle va ensuite s'évaporer sur toute sa surface de contact avec l'air : l'évaporation est alors plus importante au voisinage du périmètre de la goutte.

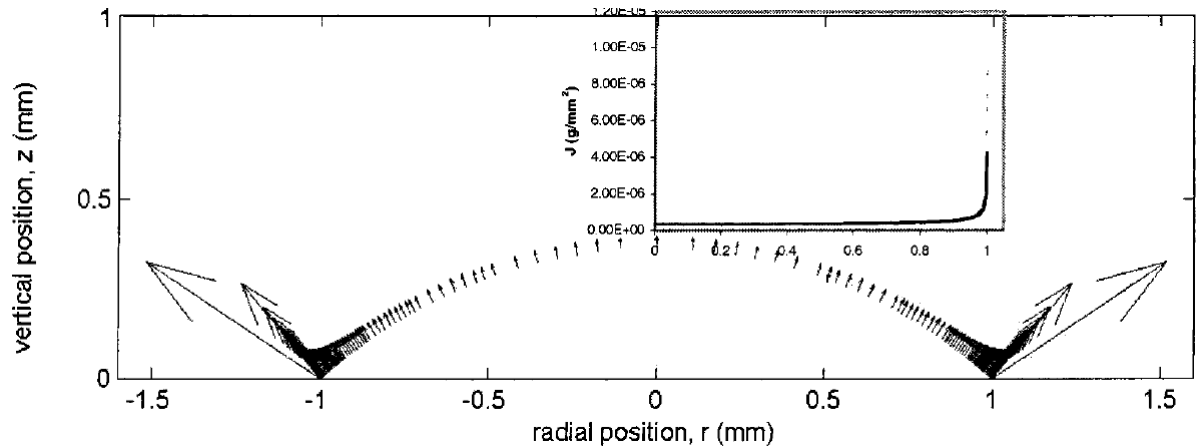


Figure 62. Flux de l'évaporation du liquide le long de sa surface de contact avec l'air

Sous l'effet de l'évaporation, la goutte va diminuer de volume, mais la tension superficielle de celle-ci l'oblige à conserver son périmètre de contact. Afin de compenser l'évaporation plus importante aux limites de la goutte, un flux de liquide allant de son centre vers sa périphérie s'installe.

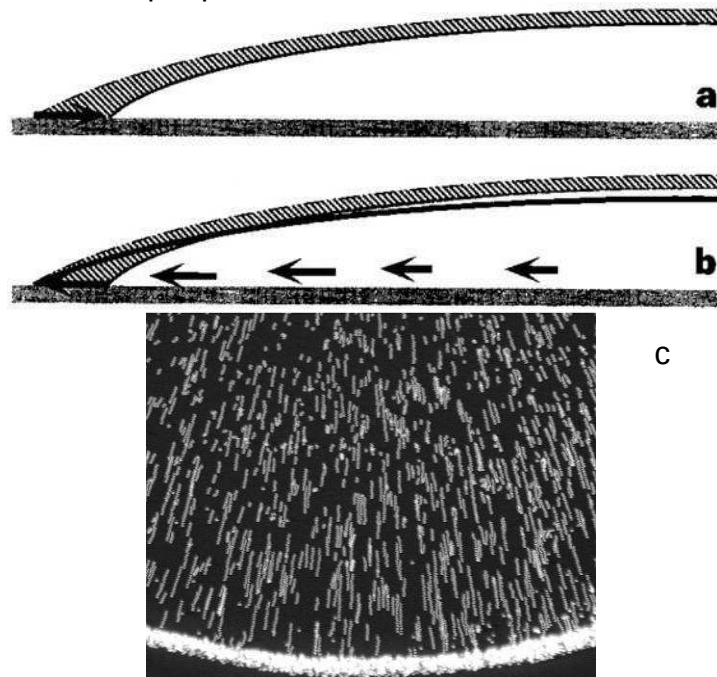


Figure 63. (a) Perte de volume dû à l'évaporation, (b) flux de liquide pour compenser la perte de volume (c) mouvement des particules (circulaires) de café au sein de la goutte

L'évaporation est toujours plus importante aux bords de la goutte et le flux de particules permet d'expliquer, donc, que globalement après séchage total, plus de particules se seront déposées en périphérie. De la même manière, on peut expliquer que la densité de particules déposées va suivre un gradient caractérisé en figure 34 par un dégradé de gris. La technique des dépôts par micro-gouttes ne permet donc pas d'obtenir un tapis de nanotubes uniforme.

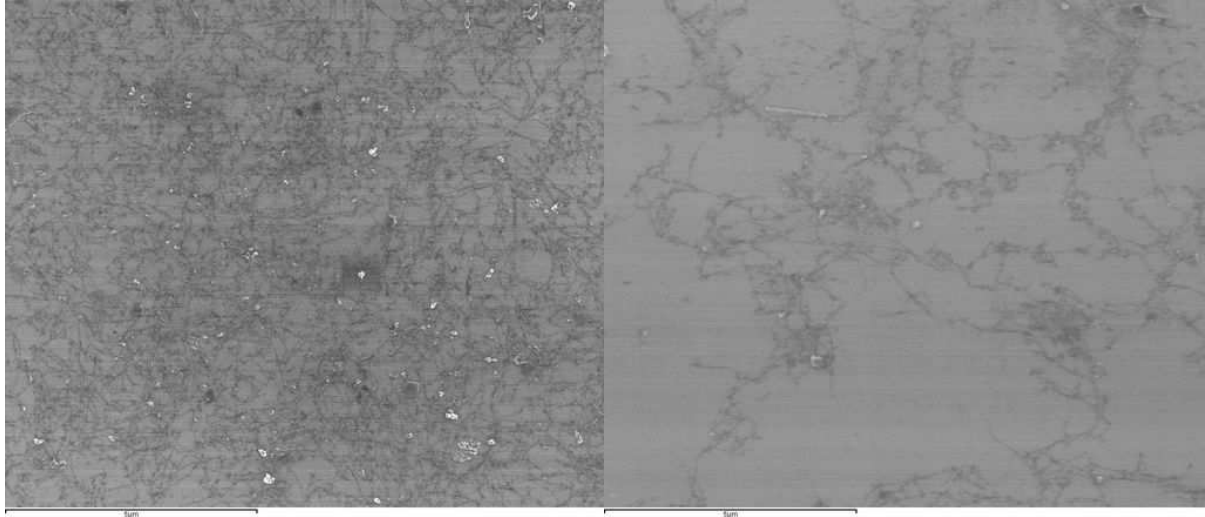


Figure 64. image MEB de la densité en nanotube en périphérie (à gauche) de la goutte et au centre (à droite)

De plus la reproductibilité est tributaire du manipulateur qui dépose la micro-goutte.

Il apparaît que cette technique n'est pas adaptée à l'échelle industrielle.

IV.2.4. Imprimante à jet d'encre

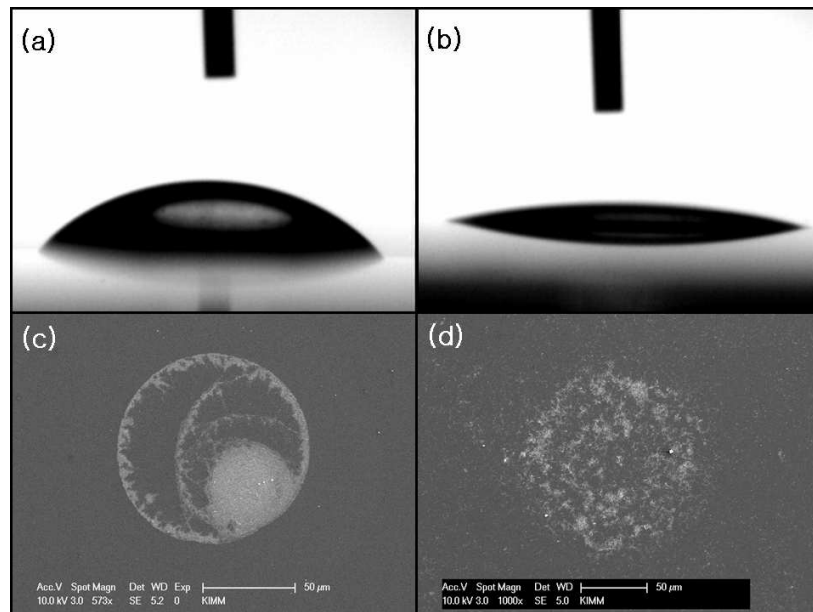


Figure 65. Mesure d'angle de contact pour dépôt de goutte de DMF déposée par inkjet sur substrat de verre brut (a) et traité par plasma oxygène(b) et les dépôts de nanotubes correspondants (c,d) [92]

La technique par impression jet d'encre est plus avancée car elle permet de réaliser des gouttes de plus petite taille ; leur diamètre peut descendre jusqu'à $5\mu\text{m}$ soit un volume de 15 femtolitres [93]. Cette goutte est générée par un système micro-fluidique assisté d'un système piézoélectrique pour libérer des gouttes de différentes tailles. Cependant, pour des solutions de nanotubes de carbone, il est difficile de descendre à des diamètres inférieurs à $50\mu\text{m}$ (0,5 picolitre) à cause du bouchage potentiel des buses de dépôt par des amas de nanotubes de carbone. D'autre part, ces gouttes s'étalant lors du dépôt, les inhomogénéités de densité peuvent alors être importantes. Même si cette technique permet d'éviter l'étape de lithographie, les inhomogénéités potentielles du tapis limitent son intérêt dans le cadre de la réalisation en masse de transistors pour la détection de gaz.

IV.2.5. Dip coating ou trempage

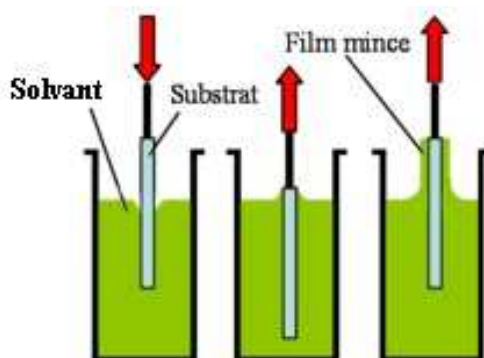


Figure 66. Méthode de dépôt par « dip coating »

Le trempage d'un substrat dans une solution de nanotubes de carbone est également un moyen assez rudimentaire pour réaliser le dépôt de nanotubes sur une surface. Ce procédé est peu décrit dans la littérature [94], principalement à cause de la formation de gouttes lors du séchage de la plaque. A nouveau, l'effet « goutte de café » induit des inhomogénéités dans le tapis et les résultats sont, à l'image du dépôt de gouttes, très peu reproductibles.

IV.2.6. Technique de Langmuir

Cette technique, proche du dip coating, utilise des nanotubes fonctionnalisés avec une terminaison carboxylique (C(O)OH) grâce à un traitement post-production. Le nanotube forme ainsi une chaîne amphiphile, avec une extrémité hydrophile, la terminaison carboxylique, et une extrémité hydrophobe, le nanotube de carbone. La solution de nanotubes est ensuite déposée à la surface d'un bain d'eau ultra-pure formant une monocouche uniforme [95], [96].

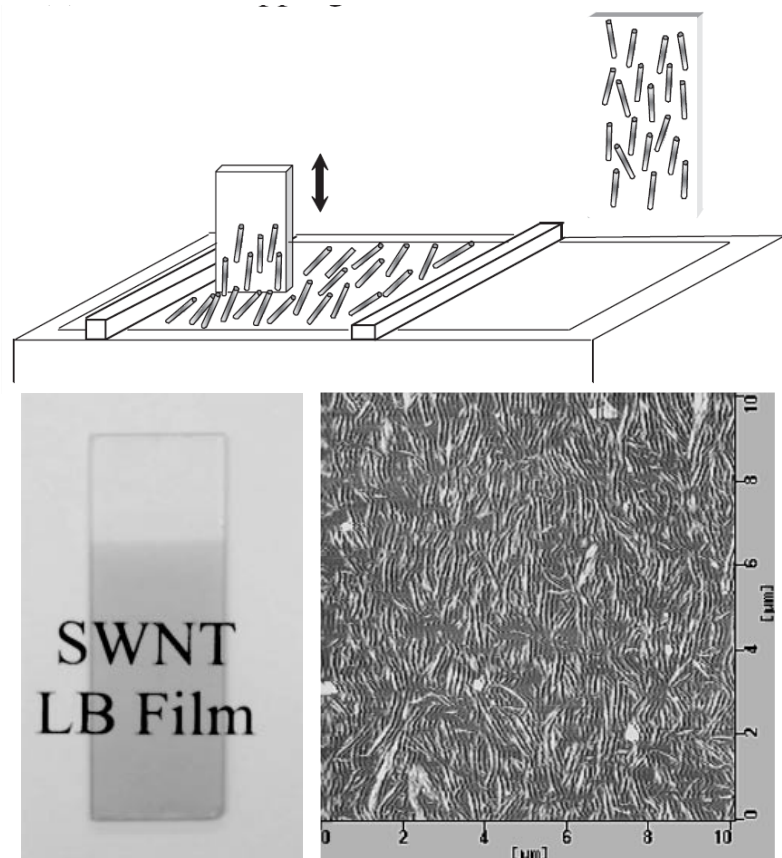


Figure 67. Technique de Langmuir-Blodgett pour le dépôt de films de nanotubes partiellement alignés [95]

Celle-ci est ensuite déposée par extraction verticale d'un substrat plongé auparavant dans le bain. Cette technique permet d'obtenir un dépôt uniforme de nanotubes alignés. Cependant les étapes de traitement des nanotubes entraînent une dégradation de la cristallinité et empêchent l'utilisation de cette technique pour la réalisation de transistors à nanotubes.

IV.2.7. Spin coating (tournette)

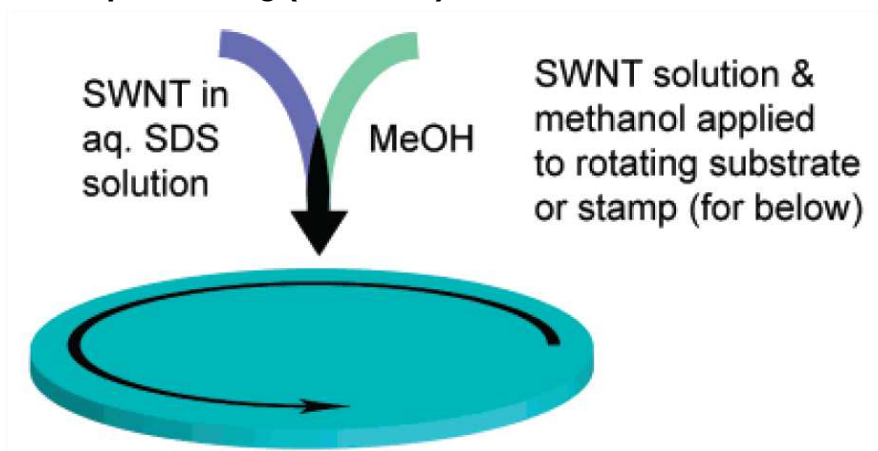


Figure 68. Méthode de dépôt de solution de nanotubes par spin coating [97]

Différentes équipes ont étudié le dépôt par « spin coating » [97][98]. Celui-ci consiste à déposer une solution sur un wafer, disposé sur une tournette à vitesse de rotation contrôlée. En fonction de la vitesse de rotation et de la viscosité du liquide, la solution vient former un film d'épaisseur variable. Pour promouvoir l'adhésion des nanotubes au substrat, une fonctionnalisation chimique est en revanche préconisée et modifie la chimie de surface. Or celle-ci n'est pas désirable car elle modifierait la nature de l'adsorption des analytes étudiés sur les métaux d'électrodes et interférerait ainsi sur la méthode de détection. En outre cette technique aboutit à un alignement radial des nanotubes, ce qui obligerait à dessiner des électrodes variables en fonction de la position sur le wafer. Par conséquent, cette technique n'est pas adaptée à notre application spécifique.

IV.2.8. Dépôt par filtration

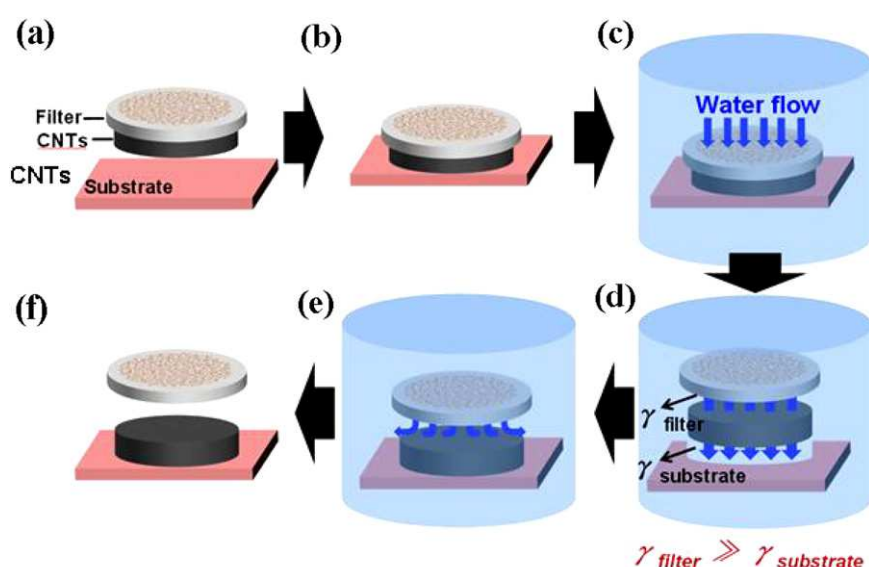


Figure 69. Technique de filtration et de transfert de films de nanotubes obtenus à partir de suspensions [99]

La technique de dépôt par filtration se base sur le passage de la solution de nanotubes à travers une membrane de filtration à parois poreuses en aluminium ou en nitrocellulose (diamètres de pores de l'ordre de la dizaine de nanomètres) [100]. Les nanotubes en solution ne pouvant franchir le filtre, viennent s'y déposer tandis que le solvant passe au travers des pores. Cette méthode permet de déposer un tapis sur le filtre, de le rincer d'un surfactant éventuel puis de le transférer sur le substrat souhaité, quelle que soit sa nature. Elle est très intéressante pour la réalisation reproductible de couches de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. C'est la technique actuellement la plus utilisée pour réaliser des électrodes transparentes en nanotubes. Elle ne permet pas cependant de réaliser de manière reproductible des tapis de nanotubes sub-monocouche sans créer des inhomogénéités lors du transfert. C'est pourquoi elle nécessite une fraction de semi-conducteurs proche de 100% pour obtenir un tapis avec des propriétés semi-conductrices.

IV.2.9. Aérographe

Enfin, la technique de dépôt par aérographe ou spray est également une technique très simple à mettre en œuvre puisqu'elle consiste uniquement à « aérosoliser » la solution de nanotubes de carbone sur la surface sur laquelle ils doivent être déposés. Cette technique permet de déposer sur tout type de substrat des tapis de nanotubes sub-monocouche ; elle peut être réalisée sur une grande surface au prix de certaines précautions. C'est la technique que nous avons développée dans le cadre de cette thèse et que nous présenterons dans le paragraphe suivant.

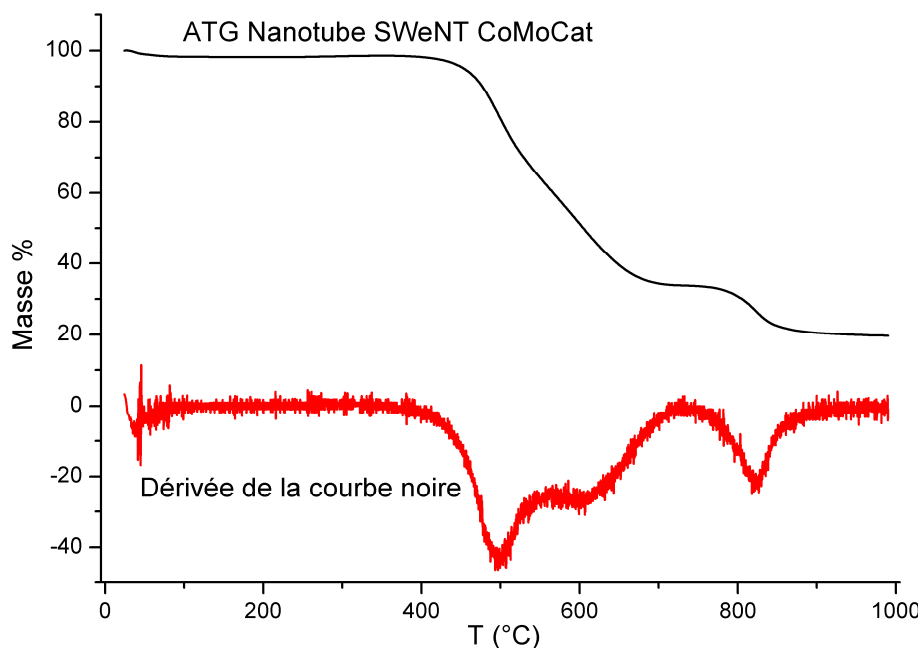
IV.3. Dépôt par aérographe robotisé pour application grande surface

IV.3.1. Choix des nanotubes (techniques de croissance CoMoCat)

Les nanotubes utilisés pour la réalisation de transistors à nanotubes de carbone à l'aide de la technique de spray ont besoin d'être enrichis en semi-conducteurs comme nous l'avons développé au paragraphe IV.1.1. En conséquence, nous avons choisi d'utiliser des nanotubes de type CoMoCat SG65 de la Société SWeNT qui présentent une très bonne pureté (90% des nanotubes présents dans la poudre sont semi-conducteurs) ; leur diamètre est contrôlé (compris entre 0.8 et 1.2 nm cf. chapitre 3) et leur rapport qualité-prix très intéressant (500\$ par gramme sachant qu'1 mg permet de réaliser plusieurs milliers de transistors)

IV.3.2. Caractérisation des nanotubes

Avant de réaliser un dépôt, la qualité des nanotubes est contrôlée par Analyse Thermo Gravimétrique (ATG) afin d'éviter la dispersion des caractéristiques des poudres d'origine commerciale. Cette analyse ATG consiste à mesurer la perte de masse effective liée à une augmentation de la température. Chaque élément ayant une température de combustion spécifique, on peut ainsi analyser la qualité de l'échantillon. Ici l'objectif est de pouvoir comparer la courbe obtenue à celle qui est mise en ligne par le fabricant pour chaque échantillon livré. La mesure, effectuée sous oxygène, est représentée à la Figure 70. On observe la présence de 3 espèces différentes. L'une dont la température de combustion optimale est de 500°C, la seconde moins abondante changent d'état à une température de 600°C et une dernière espèce est éliminée au delà 800°C. Par comparaison avec d'autres mesures effectuées en parallèle, nous observons que la troisième espèce correspond à du noir de carbone et représente moins de 10 % en masse. Les deux autres espèces représentent 75% en masse ; ce sont des nanotubes de carbone. Les derniers composés ne brûlent pas à moins de 1000°C ; nous considérerons qu'il s'agit d'impuretés métalliques de cobalt ou de molybdène issus du catalyseur. Parmi les nanotubes de carbone une espèce est présente à 50%. En corrélant ce chiffre avec les données du fournisseur on peut considérer que ces 50% sont des nanotubes de chiralité (6,5), les 25% restants représentant des tubes (7,6) et (7,5).



Après le contrôle de la qualité des poudres de nanotubes, la préparation d'une solution se fait en plusieurs étapes.

Dans un premier temps nous introduisons une masse m (en mg) de nanotubes et complétons avec du solvant, pour obtenir 100 mL de solution mère de concentration massique $m/100 \text{ mg.mL}^{-1}$; cette solution pourra être diluée par la suite pour atteindre une concentration désirée de nanotubes.

La solution est ensuite sonifiée, à l'aide d'un doigt de sonification qui envoie des ultrasons par intermittence. Ces ultrasons aident à désolidariser les fagots de nanotubes présents dans les poudres. Ces fagots sont composés de plusieurs nanotubes liés entre eux par des forces de Van der Waals. Pour désolidariser ces fagots, il est nécessaire de trouver un solvant dont les paramètres de solubilité soient proches de celui des nanotubes afin de permettre au nanotube d'être plus stable, isolé en solution plutôt qu'en fagot.

Suit alors une étape-clé de centrifugation de la solution. Le surnageant de la solution sonifiée est prélevé puis placé dans une centrifugeuse. Le but de cette étape consiste à faire se déposer au fond du tube les fagots non désolidarisés et les autres formes d'impuretés (les résidus des catalyseurs métalliques ou les résidus carbonés).

Enfin, la concentration des solutions est contrôlée par mesure d'absorbance par spectroscopie UV-vis-IR pour éviter la dispersion des résultats avant dépôt.

Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres: les solvants, la puissance et le temps de sonification ainsi que le temps de centrifugation.

Le choix du solvant a été délicat car les nanotubes de carbone sont peu solubles. Le solvant choisi doit posséder, en outre, un point d'ébullition assez faible afin de s'évaporer facilement durant la phase de pulvérisation. Ce problème peut être évité avec l'utilisation de tensioactifs qui permettent de « désolidariser » les nanotubes et d'obtenir ainsi une solution parfaitement homogène. La dispersion des nanotubes de carbone dans de l'eau devient alors possible. Mais les surfactants présents dans la solution sont difficiles à éliminer après dépôt sur le substrat. Les propriétés des nanotubes sont alors modifiées et le tapis de nanotubes en général de moins bonne qualité.

Il était donc nécessaire de trouver un bon solvant qui permette une bonne dispersion, sans l'ajout de surfactant, et respectant la condition d'évaporation. Les différents solvants testés ont été le DCE, le DCB, le DMF et la NMP. Les deux premiers solvants permettent d'obtenir des solutions de faible concentration (30 mg/L) qui flocculent assez rapidement tandis que le DMF offre une solution stable pendant quelques jours et concentrée (80mg/L), la NMP enfin permet d'obtenir des concentrations supérieures à 100mg/L avec une bonne stabilité dans le temps. Ces résultats s'expliquent en tenant compte des paramètres de solubilité des SWCNT et des solvants utilisés dans le formalisme présenté par Hansen [101]. En effet, ce dernier introduit l'enthalpie de mélange nanotube/solvant qui est donnée par :

$$(4.4) \quad \Delta H_m = \Phi_S \Phi_{CNT} [(\delta_{d,S} - \delta_{d,CNT})^2 + (\delta_{p,S} - \delta_{p,CNT})^2 + (\delta_{h,S} - \delta_{h,CNT})^2]$$

Où Φ_{CNT} : fraction volumique du soluté (Nanotube)

Φ_S : Fraction volumique du solvant

δ_d : Paramètre de solubilité partielle relié aux forces de London,

δ_p : Paramètre de solubilité partielle relié aux forces de polarité de Keesom,

δ_h : Paramètre de solubilité partielle relié aux forces de liaisons hydrogène. [102]

Ces paramètres correspondent aux interactions moléculaires décrites dans le premier chapitre de cette thèse. Leurs valeurs sont regroupées dans le tableau suivant :

	δ_d (en MPa ^{1/2})	δ_p (en MPa ^{1/2})	δ_h (en MPa ^{1/2})
CNT [103]	17.8	7.5	7.6
NMP(N-méthyl-2-pyrrolidone) [104]	18	12.3	7.2
DMF Diméthyl formamide [105]	17.5	13.7	11.2
DCE (Dichloroethane) [106]	16.6	8.2	0.4
DCB(Dichlorobenzène)[106]	19.2	6.3	3.3
Eau[106]	16.0	42.3	47.8

Tableau 5.3 Paramètres de solubilité des solvants et des nanotubes

L'enthalpie de mélange est bien la plus faible pour la NMP ce qui explique les résultats obtenus ; l'ensemble des réalisations effectuées par la suite le seront avec ce solvant. La NMP présente, en outre, une température d'évaporation de 202°C, ce qui obligera à porter le substrat à une température supérieure.

Si la concentration peut atteindre plusieurs centaines de mg/L dans la NMP, nous nous restreindrons à de plus faibles concentrations car nous souhaitons déposer un réseau de faible densité de nanotubes de carbone.

Après optimisation, les paramètres de préparation de la solution sont les suivants :

5mg de nanotube CoMoCat SG65 sont pesés et mis dans une solution de 100 mL de NMP. La solution est ensuite sonifiée 3h à une puissance de 10mW pendant la moitié du temps (par créneaux de 5 secondes) dans un bain de refroidissement afin d'éviter toute élévation de température et évaporation de solvant. Le surnageant est ensuite prélevé et centrifugé pendant 10 minutes à une centrifugation de 1000 g soit 9800 m.s^{-2} ; le surnageant est de nouveau prélevé et centrifugé 10 minutes à 1000 g. Le dernier surnageant prélevé servira ensuite à réaliser les dilutions utilisées pour le dépôt par la technique de spray. Un échantillon de ce surnageant est également testé en spectroscopie UV-visible-IR (Figure 71) afin de contrôler la qualité de la dispersion.

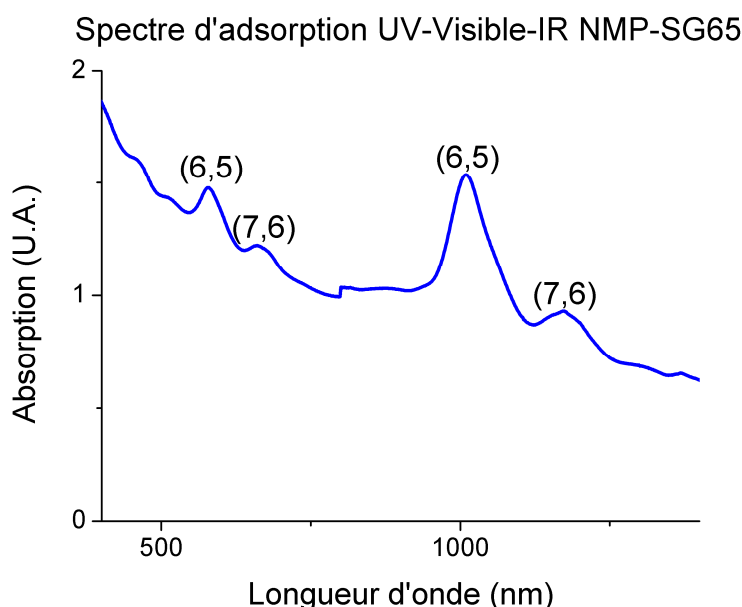


Figure 71. Spectre d'adsorption UltraViolet-Visible-InfraRouge s'une solution de NMP et de nanotubes CoMoCat® SG65

La présence majoritaire des nanotubes de chiralité (6,5) et (7,6) dans la solution avant dépôt peut ainsi être vérifiée.

IV.3.3. Propriété de l'atomiseur/spray statique

Le procédé d'aérosolisation par atomiseur à deux fluides, plus souvent appelé spray, est un dispositif permettant de vaporiser un liquide en fines gouttelettes dans un gaz porteur. La plupart des atomiseurs génèrent des gouttes distribuées en taille. L'utilisation de cette technique doit permettre d'obtenir les gouttelettes les plus fines possible afin d'empêcher au maximum l'effet goutte de café décrit précédemment.

Ici nous utilisons une valve de pulvérisation à mélange interne 781S-SS de la marque EFD alimentée en solution de nanotubes atomisée par un flux de diazote (gaz inerte).

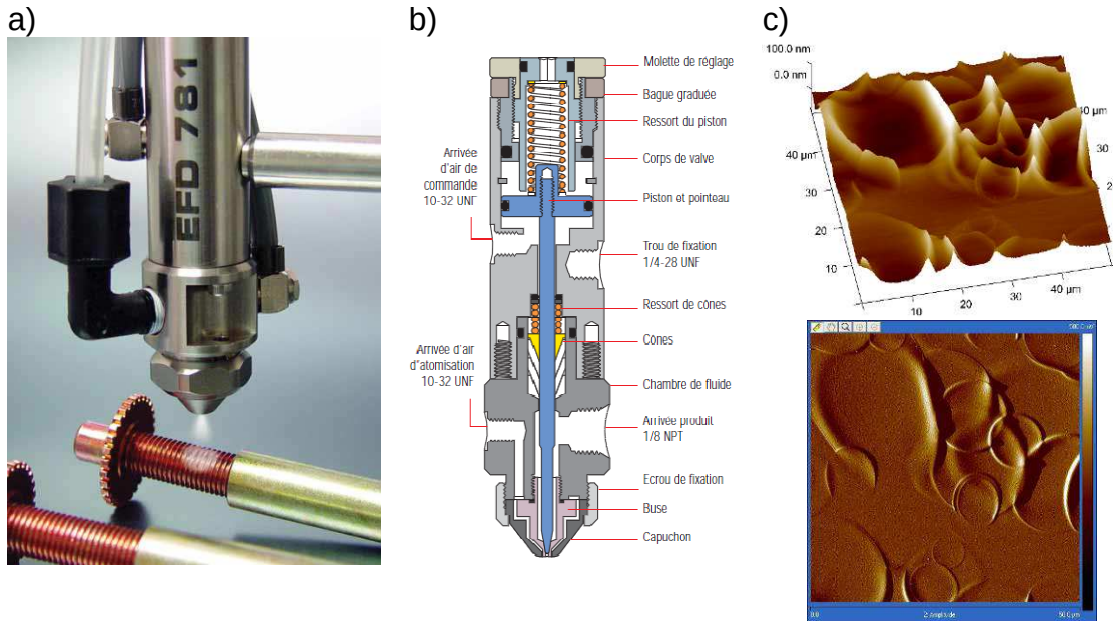


Figure 72. (a,b)Valve de pulvérisation utilisée pour le dépôt de nanotube et (c)image AFM des impacts des gouttelettes de NMP sur la résine

Afin d'obtenir la taille moyenne des gouttelettes la plus petite possible, il est important de réduire au maximum le diamètre de la valve de pulvérisation. En effet la diminution du diamètre de buse permet d'augmenter la vitesse de sortie des deux fluides. Cette vitesse accrue permet d'augmenter l'instabilité hydrodynamique dans le liquide et incite à la formation de gouttelettes de petite taille. Nous avons ainsi vérifié ce phénomène sur nos sprays en faisant varier le diamètre de buse de 0.4, 0.7 et 1.2 mm (Tableau 5.4). Nous utilisons la NMP qui est un solvant puissant pour les résines utilisées en micro technologie. Nous pulvérisons à une distance de 12 cm une faible quantité de NMP sur un wafer de silicium recouvert d'une couche de PMMA. (PolyMéthyl MétAcrylate) déposé par spin coating. La trace des impacts des gouttelettes nous permet d'en déduire le diamètre moyen. Sur une mesure par Microscope à force atomique (Figure 72.c) de plus de 100 gouttelettes par échantillon nous obtenons les valeurs suivantes sur le diamètre moyen

Diamètre de buse	0.4 mm	0.7 mm	1.2 mm
Diamètre moyen des gouttelettes	15µm	22µm	30µm

Tableau 5.4 Diamètre moyen des gouttes de NMP obtenues par spray pour différentes tailles de buses

Des diamètres plus faibles de buse peuvent être utilisés (des buses de 0.1mm sont disponibles sur le marché) mais ces dernières posent le problème de floculation des nanotubes et donc de bouchage des buses. Ces dimensions de gouttes permettent d'éviter tout effet goutte de café observé dans le cas du dépôt classique

de gouttes ; en effet, les effets convectifs dans la goutte ont un temps caractéristique plus élevé que le temps de séchage de la goutte. On espère, grâce à cette technique, obtenir des dépôts uniformes de nanotubes de carbone.

Nous déterminons ensuite la distribution spatiale du dépôt des gouttes sur nos substrats en fonction de la distance de pulvérisation. Celle-ci est obtenue par dépôt de solution de nanotubes de carbone ou d'une solution de NMP colorée puis caractérisée optiquement. On observe un dépôt gaussien qui varie en fonction de la distance entre la buse et le substrat. Cette mesure nous permet également de déterminer l'angle ω d'ouverture de la valve de pulvérisation par mesure de la largeur du dépôt et de la distance surface de dépôt/buse.

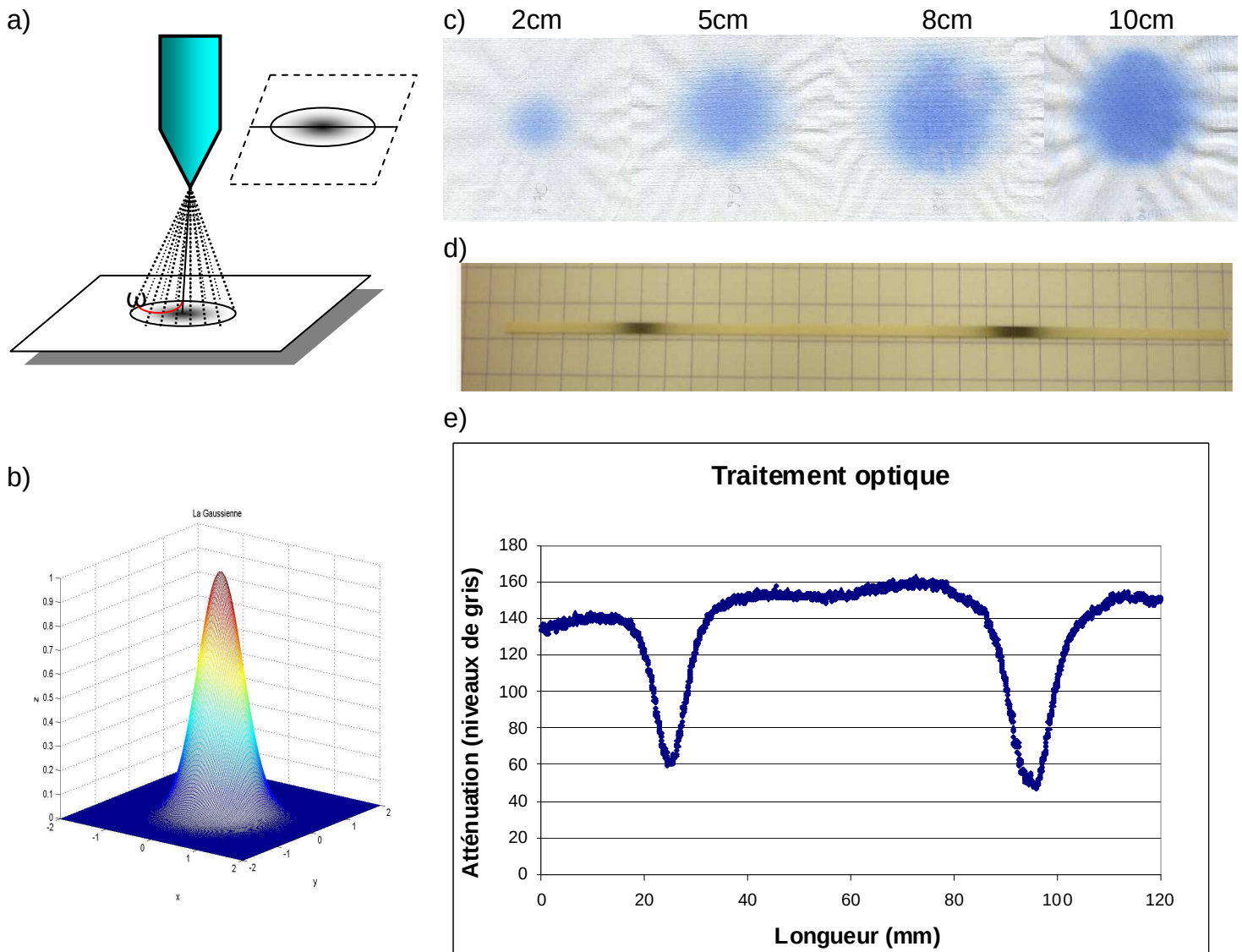


Figure 73. (a) Schéma du dépôt par pulvérisation représentant la distribution spatiale des gouttes qui est (b) de forme gaussienne comme le montrent les dépôts réalisés sur papier absorbant et sur des montants(c) puis sa caractérisation optique (d)

On obtient ainsi un angle d'ouverture ω de 5° ainsi que la largeur de la gaussienne en fonction de la hauteur de pulvérisation.

Avec un spray statique, on observe une distribution spatiale qui ne permet pas d'obtenir une homogénéité de dépôt contrôlable sur des dimensions centimétriques. Cette répartition impose également un positionnement parfait de l'échantillon par rapport à l'axe de la valve de pulvérisation. Pour résoudre ce problème nous avons mis en place un spray dynamique avec un balayage optimisé.

IV.3.4. Balayage pour un dépôt uniforme

Pour obtenir un dépôt uniforme sur plusieurs centimètres, un balayage maîtrisé est nécessaire. C'est pourquoi nous avons adapté un robot de dépose mobile à cette application.

Pour ce faire nous avons équipé un robot programmable triaxe (déplacement en x, y et z $32.5 \times 32.5 \times 10$ cm) d'un système de pulvérisation dont l'alimentation en solution est régulée par un débitmètre fluide ainsi que d'une plaque chauffante régulée avec un maintien face arrière par dépression. Ce système peut être commandé et programmé à l'aide d'un palm indépendant qui permet de faire des séquences de dépôts répétitifs. Grâce à ce dispositif, nous maîtrisons ainsi le débit de fluide déposé, la température de l'échantillon, la distance spray-échantillon, la position de l'échantillon par rapport à la buse de dépôt, la vitesse de déplacement de la buse.

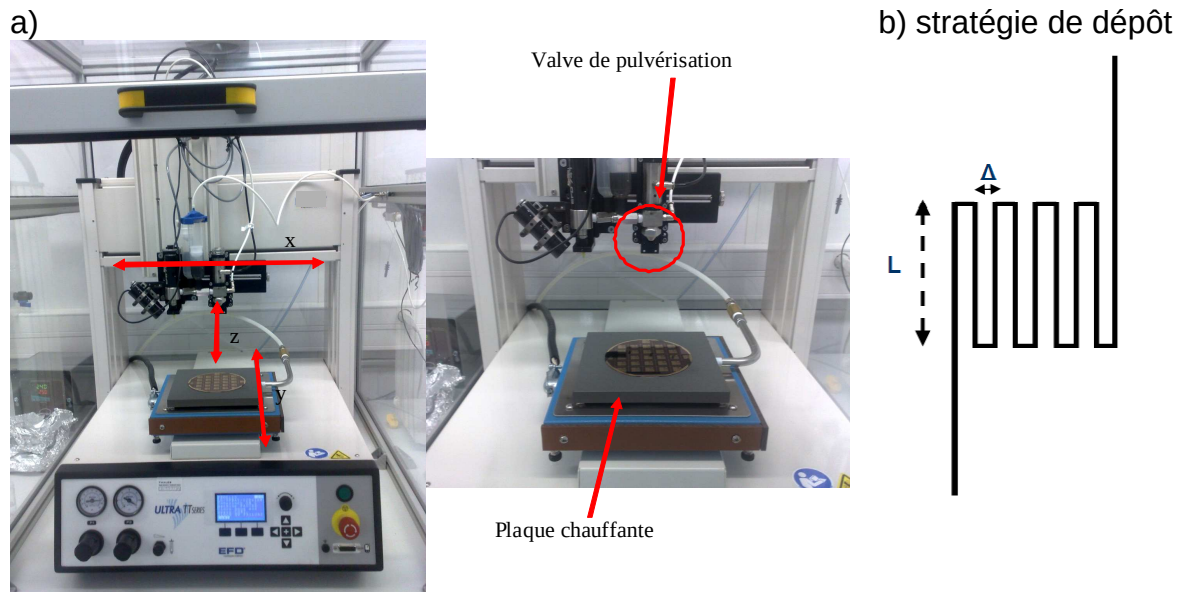


Figure 74. a) Robot de dépose équipé d'une valve de pulvérisation et d'une plaque chauffante et (b) la stratégie de dépose en serpentins

Afin de déposer de manière la plus homogène nos tapis de nanotubes, nous avons mis en place un dépôt par un balayage en serpentins. La dépose se fait ainsi à vitesse constante par juxtaposition de n lignes de longueur L décalées de Δ pour réaliser un dépôt en serpentins suivant le schéma présenté en Figure 74.b

Si l'on considère la répartition du dépôt comme une gaussienne bidimensionnelle parfaite de variance σ^2 :

$$(4.5) \quad \theta(x, y) = \theta_0 \cdot \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right)}$$

Ainsi un déplacement suivant l'axe des abscisses à une vitesse v , nous donne une gaussienne :

$$(4.6) \quad \theta(x, y, t) = \theta_0 \cdot \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{(x-vt)^2}{2\sigma^2}\right)} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right)}$$

Si l'on intègre du point d'origine jusqu'à la position finale L en un temps $t_1 = L/v$, la répartition totale pour un balayage suivant une ligne est donnée par :

$$(4.7) \quad \Theta(x, y) = \theta_0 \cdot \frac{1}{\sigma^2\sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right)} \int_0^{t_1} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{(x-vt)^2}{2\sigma^2}\right)} dt$$

En posant le changement de variable $X=x-vt$ et avec $dX = -vdt$ on obtient :

$$(4.8) \quad \Theta(x, y) = \theta_0 \cdot \frac{1}{\sigma^2\sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right)} \frac{1}{-v} \int_x^{x-L} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right)} dX$$

Soit

$$(4.9) \quad \Theta(x, y) = \theta_0 \cdot \frac{1}{v\sigma^2\sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right)} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x-L}{\sqrt{2}}\right) \right)$$

Où erf est la fonction erreur usuelle.

Cependant pour réaliser un dépôt homogène dans les deux directions du plan, il est nécessaire également de se déplacer suivant l'axe y . La solution la plus simple est de réaliser n lignes suivant l'axe des x espacées d'un pas Δ suivant l'axe des y . Dans ce cas la densité de dépôt peut s'écrire

$$(4.10) \quad \Theta(x, y) = \theta_0 \cdot \frac{1}{v\sigma^2\sqrt{2\pi}} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x-x_f}{\sqrt{2}}\right) \right) \sum_{k=0}^n e^{\left(-\frac{(y-n\Delta)^2}{2\sigma^2}\right)}$$

A l'aide du logiciel Matlab, nous simulons la juxtaposition de ces gaussiennes pour déterminer le paramètre Δ convenable pour éviter les inhomogénéités du dépôt. Ainsi pour n grand (100), nous faisant varier Δ linéairement en fonction de σ l'inhomogénéité. On obtient ainsi une variation inférieure à 0.2% de la densité dans la partie plane pour un $\Delta = \sigma$.

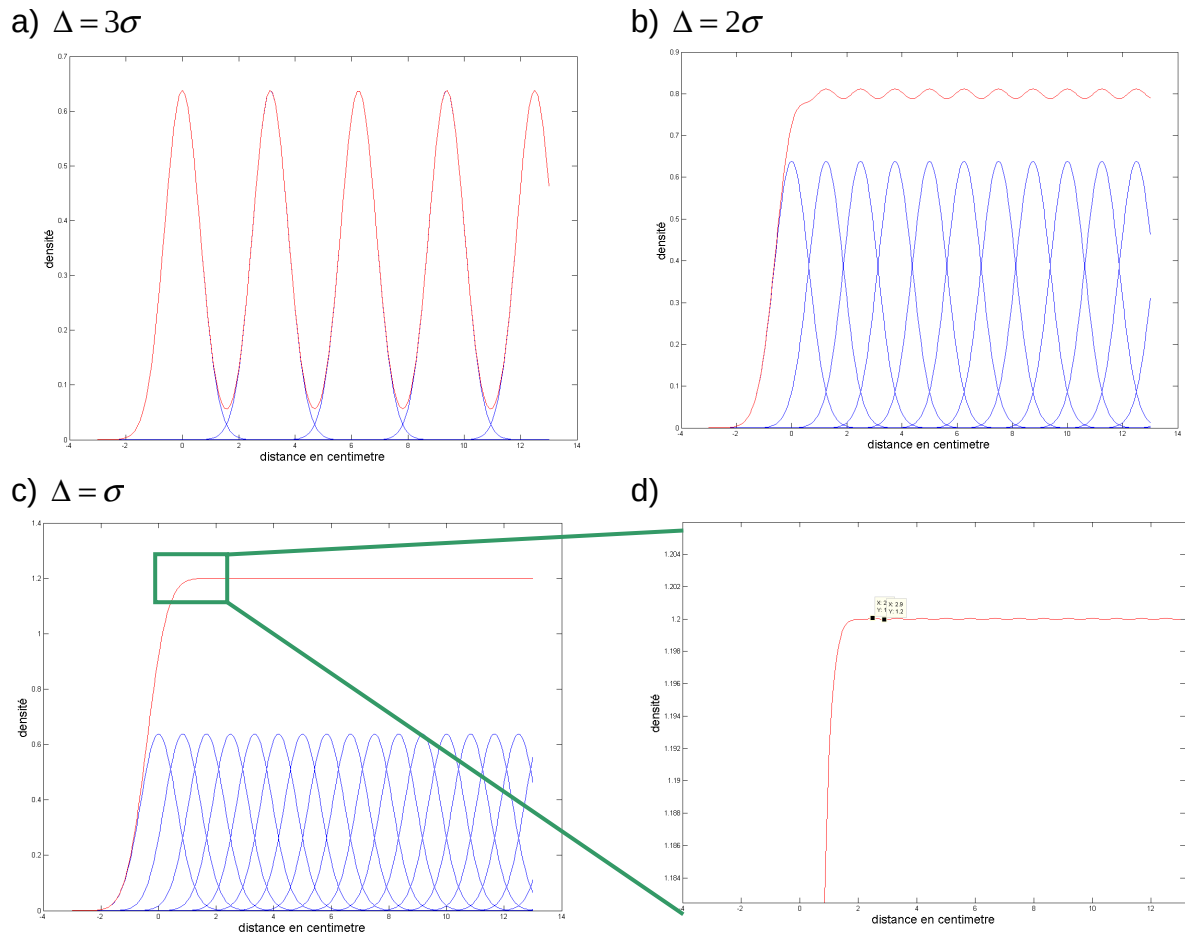


Figure 75. Simulation de superposition de gaussiennes pour (a) $\Delta = 3\sigma$, (b) $\Delta = 2\sigma$ et (c) $\Delta = \sigma$ avec zoom sur le palier (d)

Ainsi avec $\sigma = 0.6$ cm déterminé expérimentalement pour une distance buse – substrat de 12cm, un pas de 0.6 cm est nécessaire pour une bonne uniformité de dépôt. Cependant pour plus de sécurité et de simplicité de mise en œuvre nous fixerons un pas de 0.5 cm.

Pour des n finis, on observe également des effets de bord, avec un écart inférieur à 2% du dépôt maximal 2σ du sommet de la gaussienne situé en bordure.

Ainsi pour éviter l'inhomogénéité de bord lors du dépôt de nanotubes sur un wafer de 2 pouces (5cm de diamètre), le robot balayera une surface de $5+4\sigma = 7.4$ cm que nous arrondirons à 8 cm pour des raisons pratiques. Nous réaliserons donc au total un balayage de 8cm avec 16 pas de 0.5 cm et afin d'éviter toute asymétrie de dépôt, le balayage est répété suivant l'autre axe du plan (y).

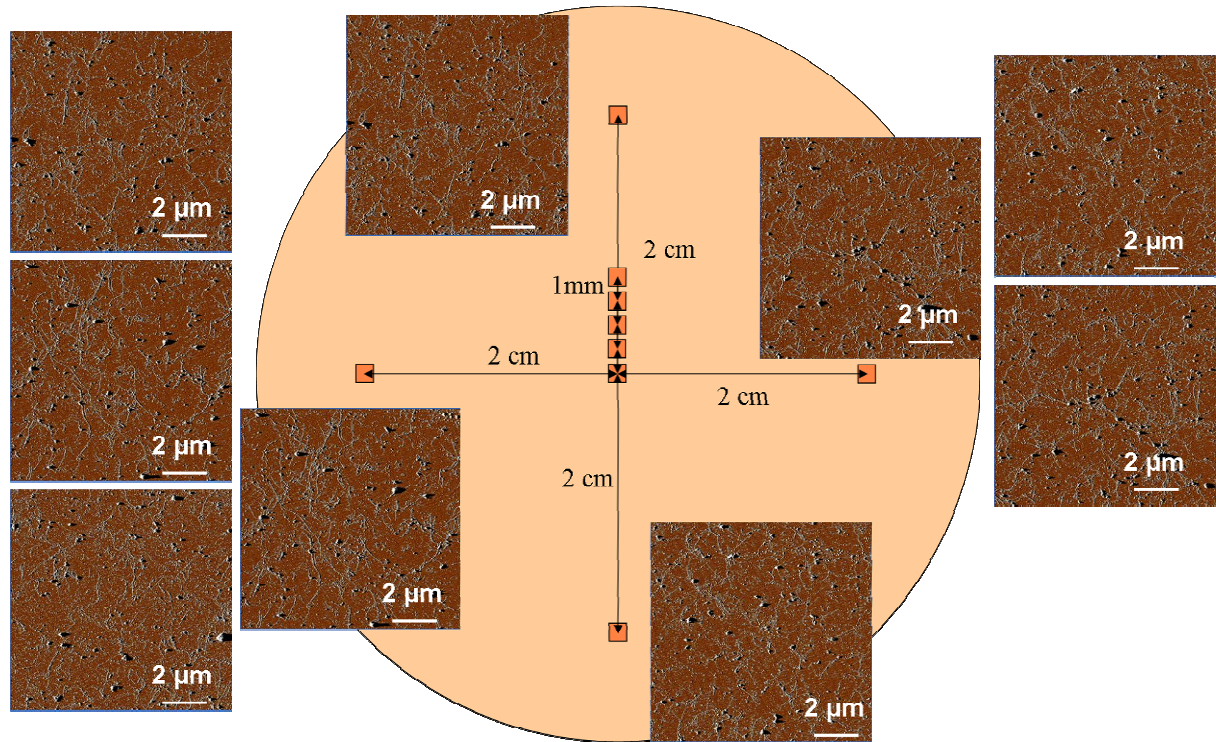


Figure 76. Densité de nanotubes de carbone mesurée par AFM en 9 points différents d'un wafer de 2 pouces pour une densité de 1 nanotube par μm^2

Avec ces paramètres, nous avons réalisé plusieurs dépôts et contrôlé par mesures AFM la densité des nanotubes déposés : Sur la Figure 76, sont ainsi représentées les images topographiques des nanotubes de carbone déposés sur le substrat de silicium et mesurées en 9 points différents. Chacune d'entre elle montre une densité similaire démontrant que le dépôt obtenu est homogène sur l'ensemble d'un wafer de 2 pouces (5.08cm).

L'intégrité des nanotubes est ensuite vérifiée par une mesure en spectroscopie Raman.

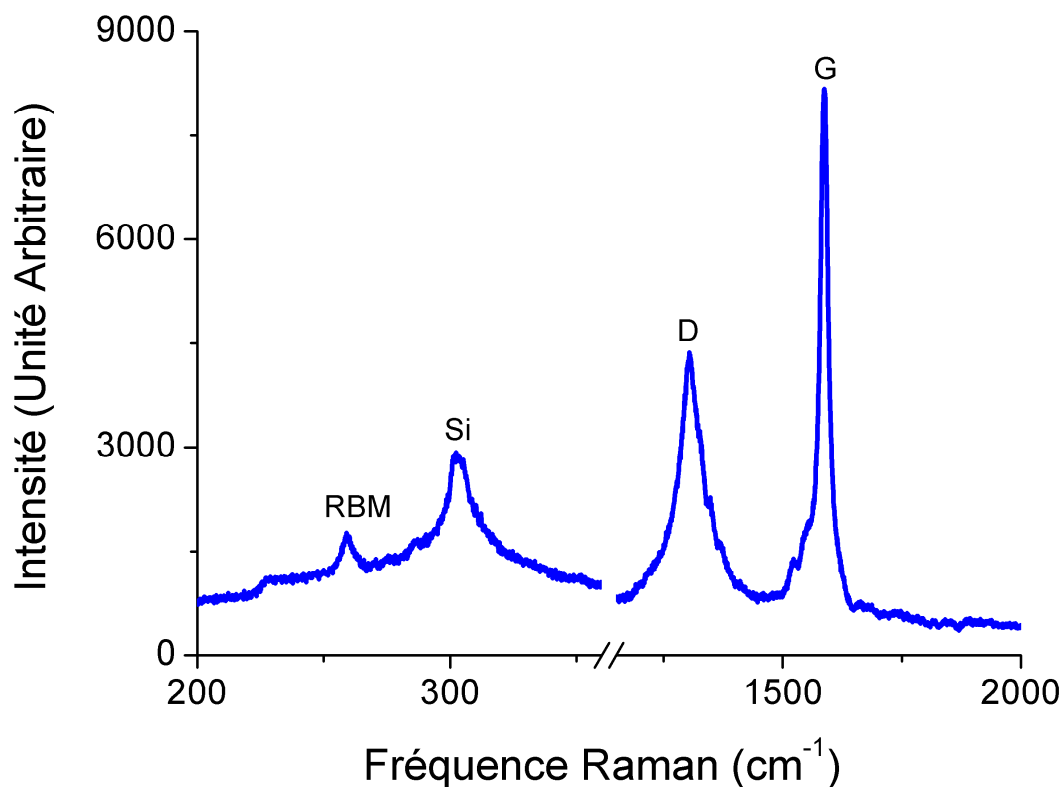
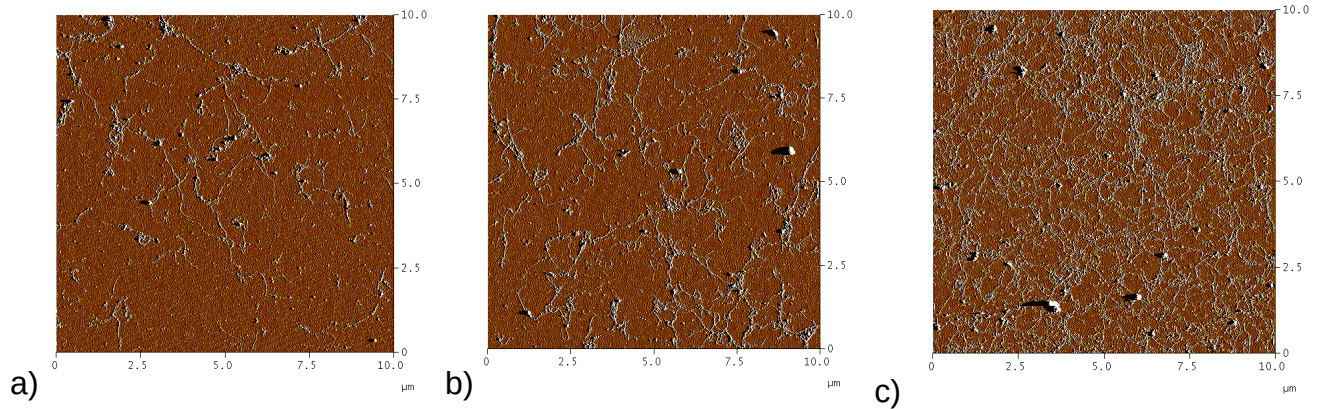


Figure 77. Spectre Raman entre 200 et 2000 cm^{-1} des nanotubes SG65 sprayé sur un Wafer de silicium

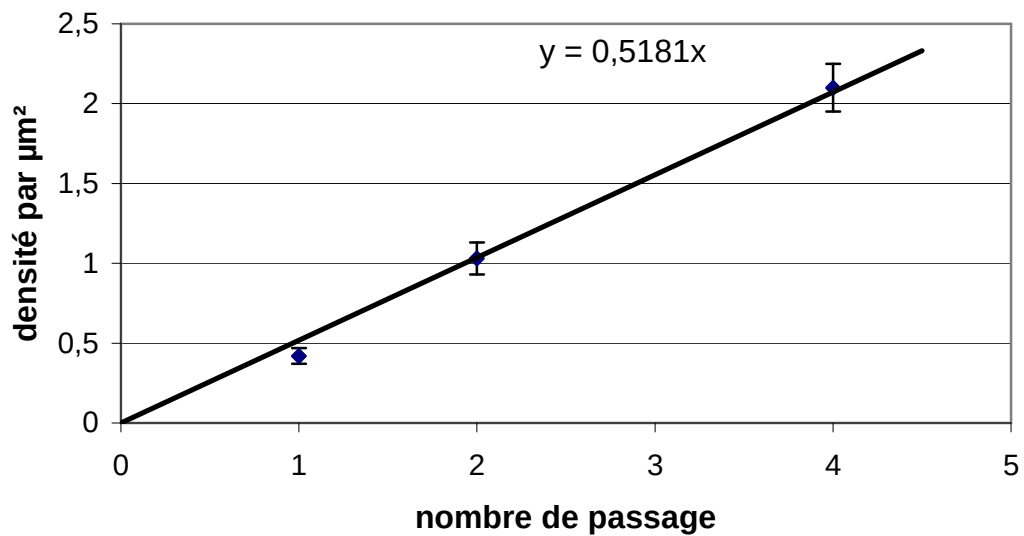
On observe, sur la Figure 77, une bande dite RBM (Radial Breathing Mode) à 265 cm^{-1} ; elle correspond à des tubes de diamètre voisin de 0.95 nm, deux autres bandes appelées D à 1300 cm^{-1} et G à 1585 cm^{-1} sont également visibles. La cristallinité des nanotubes est caractérisée par le rapport des intensités de ces deux dernières bandes I_D/I_G . Ce rapport vaut, dans notre cas, 0.53 ce qui montre une cristallinité dégradée par rapport aux nanotubes sous forme de poudre pour lesquels ce rapport est de l'ordre de 0.05

IV.3.5. Densité de nanotubes de carbone

A l'aide de cette technique, on peut ainsi déposer différentes densités de nanotubes de carbone en faisant varier au choix le débit du spray, le nombre de passages sur la surface, la concentration en nanotubes ou la vitesse de balayage. De nombreux dépôts ont été réalisés et permettent d'obtenir toute une gamme de densités. Celles-ci dépendent évidemment linéairement de la concentration de la solution, du nombre de dépôts et du débit. Nous représentons à la Figure 78 les densités de nanotubes en fonction du nombre de passages et de la concentration et obtenons une courbe d'étalonnage.



Densité de nanotubes fonction du nombre de passages du spray



d)

Figure 78. Densité de nanotubes pour le dépôt d'une solution à 7.5mg/L de nanotubes de carbone pour 1 passage(a), 2 passages(b) et 4 passages(c) et(d) la courbe du nombre de nanotubes par μm^2 en fonction du nombre de passages

On obtient une densité de nanotubes augmentant linéairement en fonction du nombre de passages de la buse de spray. Les densités obtenues sont inférieures à la densité de percolation.

Il faut noter que l'on observe des amas importants lors du dépôt qui, après analyse par la technique de nano Auger, se révèlent être des résidus carbonés non éliminés par la purification mécanique (étape de centrifugation).

IV.4. Caractéristiques électriques des transistors

Cette technique permet donc d'obtenir des densités de tapis très contrôlées en fonction de l'ajustement des paramètres de dépôt. De tels réseaux sont déposés sur

des électrodes obtenues par lithographie optique dépôt de métal et technique de lift off comme décrit dans l'annexe A. Les électrodes sont réalisées sur un substrat de silicium dopé n++, couvert de 100 nm de silice obtenue par oxydation thermique ; elles ont 1 ou 3 mm de longueur et ont une distance entre les deux électrode comprise entre 5 μm et 100 μm . Nous obtenons ainsi des transistors de caractère p à l'air sans ambipolarité particulière mais avec une hystérésis importante d'environ 10V. Le caractère unipolaire de ces composants s'explique par le petit diamètre (voisin de 0.8nm) des nanotubes utilisés et donc de leur gap important de l'ordre de 1eV

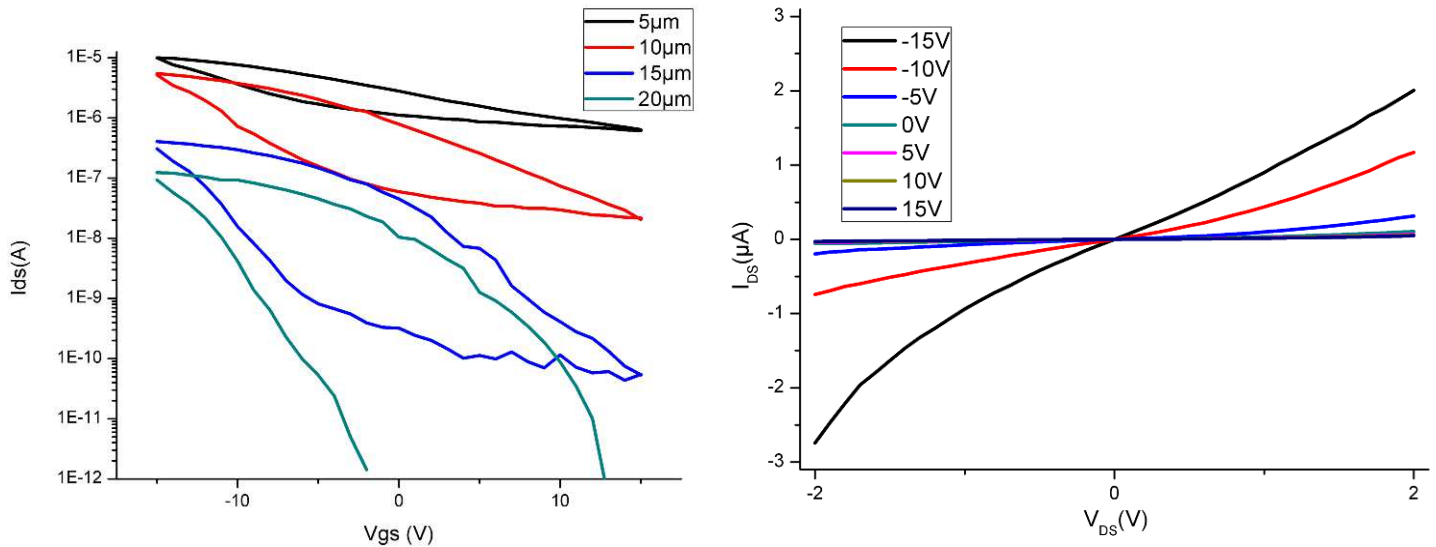


Figure 79. Caractéristiques I_{ds} - V_{gs} pour des distances inter électrodes de 5, 10, 15 et 20 μm et les courbes I_{ds} - V_{ds} pour $L_c=5\mu\text{m}$ et $V_{gs}=-15, -10, -5, 0, 5, 10, 15\text{V}$

Les transistors obtenus ont des caractéristiques avec des dynamiques (I_{on}/I_{off}) allant de 1 à plus de 5 ordres de grandeur en fonction de la distance inter électrode. Cette dynamique de 5 ordres de grandeur correspond à la dynamique d'un transistor à nanotube unique. Les mobilités observées sont de l'ordre de 0.1 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Cette valeur est deux ordres de grandeur en dessous de l'état de l'art semble cohérente avec la densité de nanotubes et les fortes résistances de contact. Il ne s'agit aucunement, dans le cadre de développement de capteur de gaz, d'améliorer cette mobilité mais ceci pourrait faire l'objet d'études postérieures pour des applications à l'électronique souple ou pour l'électronique hyperfréquence. On observe également une décroissance importante du courant I_{on} et I_{off} avec la distance. Ceux-ci sont évalués de manière statistique pour 16 transistors différents pour des distances de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 et 100 μm avec des électrodes en palladium longues de 1 mm.

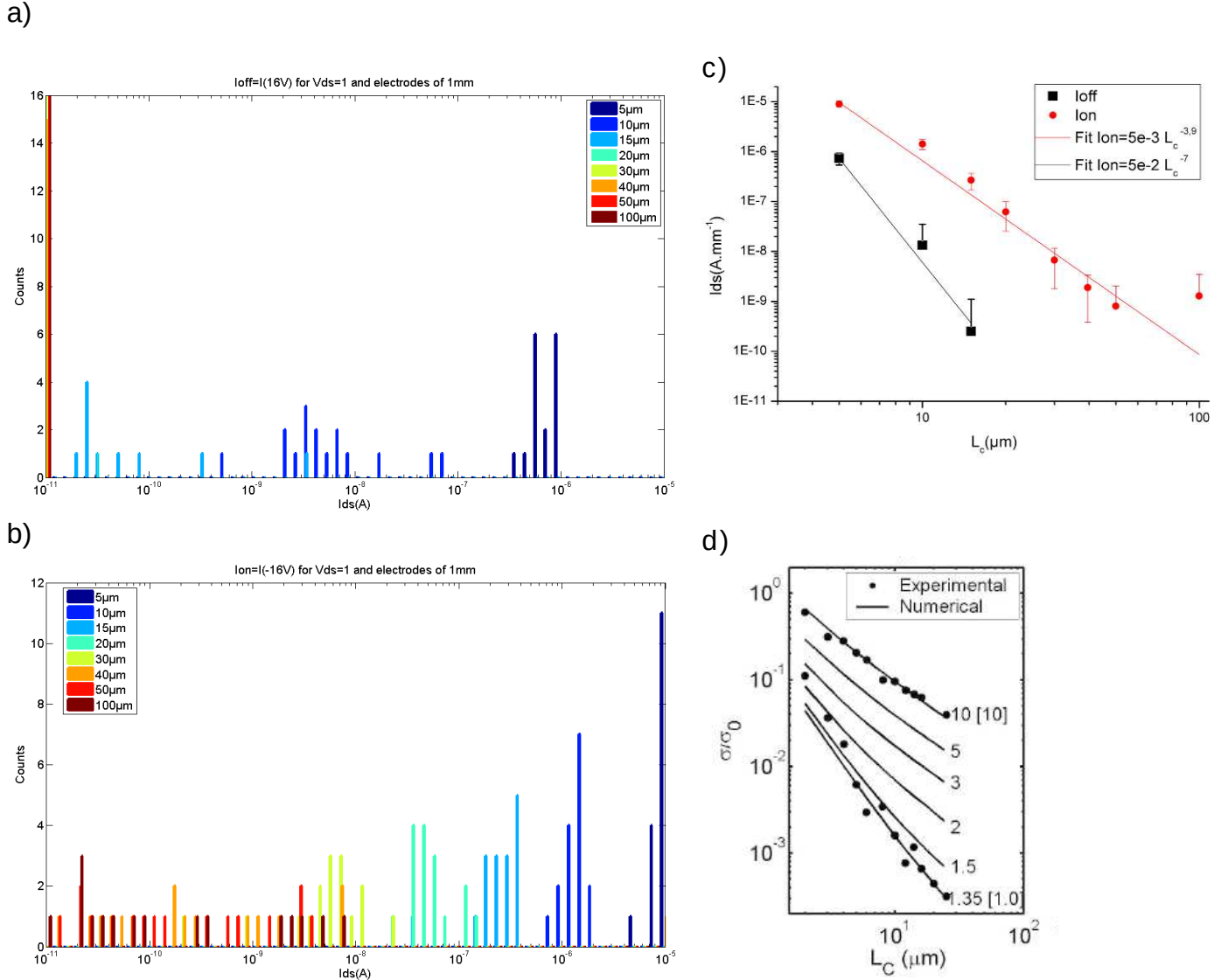


Figure 80. Histogramme des valeurs (a) $I_{off}(V_{gs}=16V)$ et (b) $I_{on}(V_{gs}=-16V)$ pour 16 transistors sous $V_{ds}=1V$ pour des largeurs de canal de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 et 100 μm et (c) tracé des courbes I_{on} et I_{off} en fonction de la distance inter électrodes. (d) représente les courbes de conduction pour différentes densités ($\rho = 1,35$ à $10 \text{ cnt.}\mu m^{-2}$) avec des nanotubes de 2 μm de long pour L_c de 1 à 25 μm . extrait de [107]

Les résultats obtenus en Figure 80.c confirment la tendance de diminution du courant I_{on} et I_{off} suivant une loi allométrique $I_{on/off} = bL_c^{-n}$ qui correspond à la description faite par Kumar et al [107]. Cette loi permet de représenter le comportement de conduction des matériaux très hétérogènes. Lorsque n vaut 1 pour des matériaux massifs, on retrouve une loi ohmique. Dans son article, Kumar souligne que pour des densités de l'ordre de la densité de percolation le paramètre n est de l'ordre de 1.8. Or, dans notre cas, celui-ci vaut 3.9 soulignant que nous sommes en dessous de la densité de percolation. Le fait de se placer en dessous de la densité de percolation permet, en outre, de ne pas avoir à éliminer les nanotubes

métalliques entre les différents transistors réalisés car les nanotubes ne connectent pas ces électrodes.

On remarque d'une part que la reproductibilité des résultats pour des distances inférieures à $10\text{ }\mu\text{m}$ est bonne et d'autre part, que la dynamique de modulation est faible pour $5\text{ }\mu\text{m}$ (1 ordre de grandeur), la conduction par les nanotubes semi-conducteurs étant en partie écrantée par la percolation des nanotubes métalliques. Nous utiliserons donc des distances inter-électrodes de $10\text{ }\mu\text{m}$ pour la réalisation de notre capteur, puisque cette distance permet de concilier reproductibilité et modulation de la conductivité du dispositif.

Nous présentons dans le paragraphe suivant les statistiques obtenues sur un nombre plus large de ce type de transistors.

Ces statistiques portent sur 90 transistors dans deux configurations, une distance inter électrode de $10\text{ }\mu\text{m}$ et des longueurs d'électrodes de 1 mm et 3 mm .

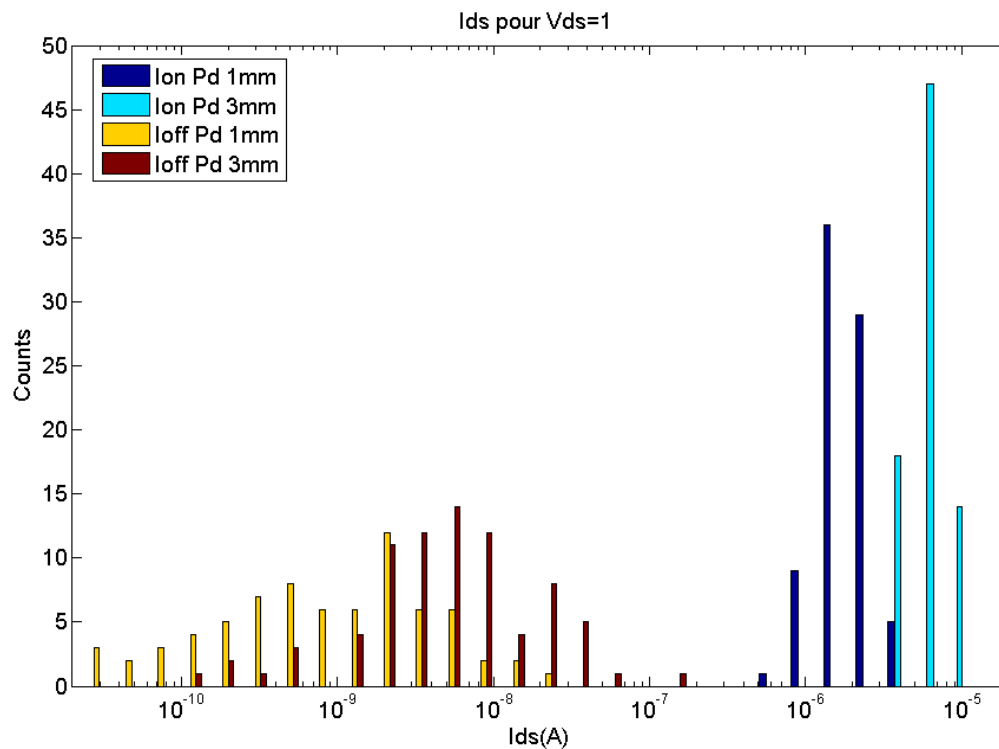


Figure 81. Histogramme représentant les courants I_{on} et I_{off} de 90 transistors de distance inter électrodes de $10\text{ }\mu\text{m}$ et de longueur de canal de 1 et 3 mm sous une polarisation source drain de 1 V

On observe une dispersion plus importante pour les électrodes de 1 mm que pour les celles de 3 mm , le nombre de chemins conducteurs entre les deux électrodes étant alors 3 fois plus important. Nous avons donc choisi des électrodes de 3 mm de long et distantes de $10\text{ }\mu\text{m}$ pour réaliser et mettre en œuvre nos capteurs.

Nous venons d'exposer la possibilité de réaliser en grand nombre de manière reproductible des transistors à tapis de nanotubes de carbone pour l'application à la détection de gaz. Cependant, pour suivre les évolutions de la caractéristique dans le temps, il est également important de posséder un modèle semi-analytique capable de décrire la caractéristique I_{ds} - V_{gs} en fonction des paramètres environnementaux.

IV.5. Modélisation semi-analytique des caractéristiques des transistors

Pour décrire analytiquement ces comportements, comme au paragraphe III.2.3, on peut considérer qu'à température ambiante et à $V_{GS} = 0$ V l'émission est totalement thermoionique. Dans ce cas, le courant à travers un transistor à nanotube unique suit la loi suivante :

$$(4.11) \quad I_{DS} = A_d A_h^* T^2 \exp\left(\frac{-q(\phi_{DBh} - \Delta\phi_{DBh})}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV^*}{k_B T}\right) - 1 \right]$$

De la même manière, dans un transistor à tapis de nanotubes, le produit de la surface de contact A_d par le nombre de chemins de percolation présents, η est le facteur d'idéalité de la jonction tunnel et le potentiel V^* est celui des nanotubes présent au contact avec le drain et peut être décrit en première approximation [108] par :

$$(4.12) \quad V^* = \frac{V_{DS} - R_f I_{DS}}{m} + \alpha V_{GS}$$

Où R_f est la résistance du tapis pour des grandes valeurs de V_{DS} et m est le nombre moyen de nanotubes pour connecter les électrodes.

Cette approximation permet de déduire la relation reliant V_{DS} à I_{DS} pour les tapis de nanotubes:

$$(4.13) \quad V_{DS} = R_f I_{DS} + \frac{mk_B T}{q} \ln\left(\frac{I_{DS}}{A_d A_h^* T^2} \exp\left(\frac{-q(\phi_{DBh} - \Delta\phi_{DBh})}{k_B T}\right) + 1\right)$$

Ceci nous permet d'établir une courbe de tendance pour les caractéristiques I_{DS} - V_{DS} de nos transistors

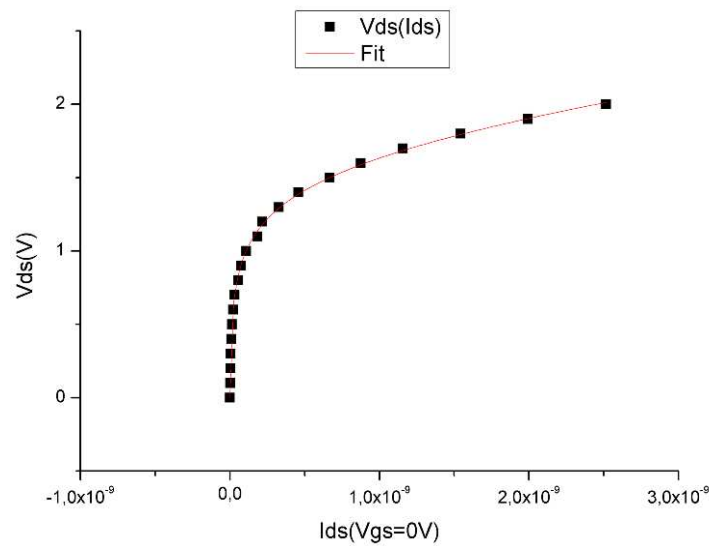


Figure 82. Régression suivant la loi (4.13) réalisée sur la caractéristique I_{DS} - V_{DS} d'un CNTFET avec une distance inter électrode de $10\mu\text{m}$ sous $V_{GS}=0\text{V}$

Pour connaître la barrière Schottky pour l'ensemble des transistors, il nous faudrait également étudier le comportement de chacun des transistors en fonction de la température ; ceci pourra être réalisé dans le cadre d'études ultérieures.

D'autre part à V_{GS} variable, il nous faut également prendre en compte les effets de la conduction tunnel des trous au niveau du drain de notre transistor. L'expression du courant I_{DS} est alors :

$$(4.14) \quad I_{DS} = I_{Sat} \left[\exp\left(\frac{qV^*}{\eta k_B T}\right) - 1 \right]$$

où

$$(4.15) \quad I_{Sat} = \frac{AA^* T (\pi E_{00} q (\phi_{Bh} + \Delta\phi_{Bh} - V^* + V_n))^{1/2}}{k_B \cosh\left(\frac{E_{00}}{k_B T}\right)} \exp\left(\frac{-qV_n}{k_B T} - \frac{q(\phi_{Bh} + V_n)}{E_0}\right)$$

si une relation analytique simplifiée ne permet pas de relier cette expression à une variation de V_{GS} , expérimentalement nous avons pu vérifier que I_{DS} peut être relié par l'expression :

$$(4.16) \quad I_{DS} = I_0 \exp(aV_{GS} + bV_{GS}^2 + cV_{GS}^3)$$

et ce quel que soit le sens de parcours de V_{GS} et pour l'ensemble des distances inter électrodes comme nous pouvons l'observer sur la Figure 83

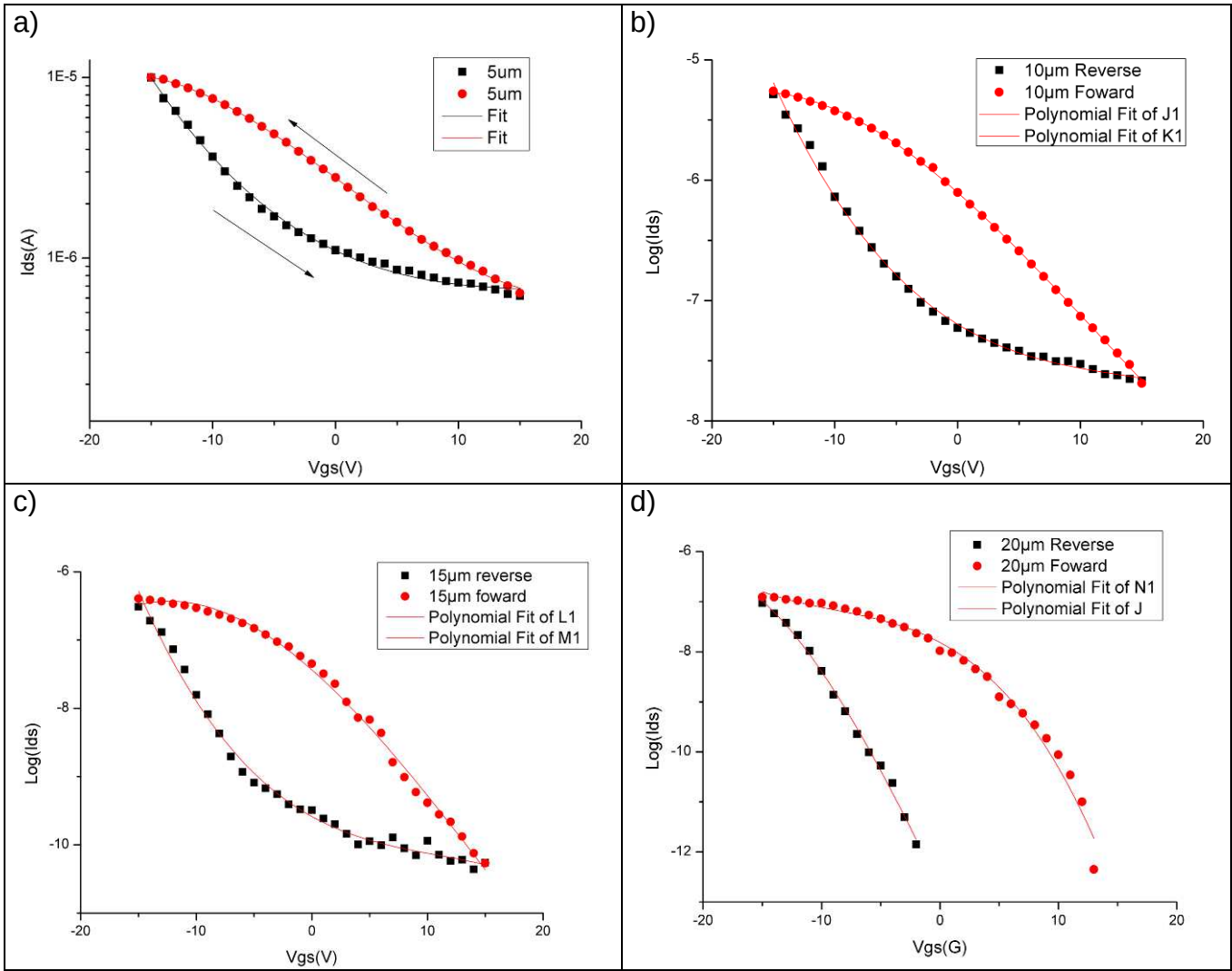


Figure 83. Courbes de tendance des caractéristiques obtenues pour 4 distances inter électrodes valant 5(a), 10(b), 15(c) et 20μm(d)

Cette description semi-empirique du comportement des transistors démontrée, dans le cadre de cette thèse, pourra donner lieu à des interprétations théoriques plus approfondies. Elle servira à interpréter les données pour la détection de gaz et le traitement du signal en limitant le nombre de paramètres à analyser.

IV.6. Conclusion

Nous avons présenté, dans ce chapitre, l'intérêt des tapis de nanotubes de carbone pour la réalisation de transistors puis nous avons expliqué notre choix de la technique de dépôt par spray parmi celles disponibles actuellement. En effet, ces techniques posent des problèmes d'homogénéité de dépôt, de limitation d'épaisseur à déposer ou encore de modification chimique du substrat ou des nanotubes. En revanche, la technique de spray assistée par un déplacement robotisé, permet de

déposer, de manière très homogène et contrôlée, les nanotubes de carbone sur de très larges surfaces. Nous avons présenté la méthodologie utilisée depuis la mise en solution des poudres de nanotubes jusqu'au dépôt sur un substrat.

A l'aide des tapis obtenus, nous avons montré que nous étions capables de réaliser des transistors aux propriétés électriques contrôlées. Ces tapis répondent à la théorie de percolation des nanotubes pour des dimensions finies ainsi qu'elles ont été décrites par S. Kumar [107] et cela même dans le cas de densités inférieures à la densité théorique de percolation. Les caractéristiques des transistors obtenus sont peu dispersées pour des distances inter-électrodes inférieures à 15 μm . Elles ont d'autre part été modélisées de manière semi-analytique, ce qui pourra être exploité dans le traitement des données.

La technique de réalisation des CNTFET nous permet ainsi d'implémenter une technologie de matrice de transistors à électrodes différenciées que nous présentons dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [72] G. E. Pike et C. H. Seager, « Percolation and conductivity: A computer study. I », *Physical Review B*, vol. 10, no. 4, p. 1421, 1974.
- [73] M. S. Fuhrer et al., « Crossed nanotube junctions », *Science*, vol. 288, no. 5465, p. 494, 2000.
- [74] A. A. Odintsov, « Schottky Barriers in Carbon Nanotube Heterojunctions », *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 1, p. 150, juill. 2000.
- [75] M. A. Topinka, M. W. Rowell, D. Goldhaber-Gordon, M. D. McGehee, D. S. Hecht, et G. Gruner, « Charge Transport in Interpenetrating Networks of Semiconducting and Metallic Carbon Nanotubes », *Nano Letters* 2009 9 (5), 1866-1871.
- [76] D.-ming Sun et al., « Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits », *Nat Nano*, vol. 6, no. 3, p. 156-161, mars 2011.
- [77] R. M. Tromp, A. Afzali, M. Freitag, D. B. Mitzi, et Z. Chen, « Novel Strategy for Diameter-Selective Separation and Functionalization of Single-Wall Carbon Nanotubes », *Nano Lett.*, vol. 8, no. 2, p. 469-472, sept. 2011.
- [78] S. Nagasawa, M. Yudasaka, K. Hirahara, T. Ichihashi, et S. Iijima, « Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes », *Chemical Physics Letters*, vol. 328, no. 4-6, p. 374-380, oct. 2000.
- [79] Y. Miyata, T. Kawai, Y. Miyamoto, K. Yanagi, Y. Maniwa, et H. Kataura, « Chirality-Dependent Combustion of Single-Walled Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 27, p. 9671-9677, sept. 2011.
- [80] C.-M. Yang et al., « Preferential etching of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameter by fluorine gas », *Physical Review B*, vol. 73, no. 7, p. 075419, févr. 2006.
- [81] G. Zhang et al., « Selective Etching of Metallic Carbon Nanotubes by Gas-Phase Reaction », *Science*, vol. 314, no. 5801, p. 974-977, 2006.
- [82] S. Fogden, K. C. Kim, C. Ma, et G. McFarlane, « Scalable Single Walled Carbon Nanotube Separation: from Process to Product », *Nanotech 2011 Vol. 1 P* 163 - 166.
- [83] R. Krupke, F. Hennrich, H. Löhneysen, et M. M. Kappes, « Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes », *Science*, vol. 301, no. 5631, p. 344, 2003.
- [84] H. Peng, N. T. Alvarez, C. Kittrell, R. H. Hauge, et H. K. Schmidt, « Dielectrophoresis field flow fractionation of single-walled carbon nanotubes », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 26, p. 8396-8397, 2006.
- [85] H. Liu, Y. Feng, T. Tanaka, Y. Urabe, et H. Kataura, « Diameter-Selective Metal/Semiconductor Separation of Single-wall Carbon Nanotubes by Agarose Gel », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 20, p. 9270-9276, 2010.
- [86] M. C. Hersam, « Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes », *Nat Nano*, vol. 3, no. 7, p. 387-394, juill. 2008.
- [87] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, et M. Korobov, « Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: toward solutions of pristine nanotubes », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 38, p. 8911-8915, 2000.
- [88] R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev, et R. Yerushalmi-Rozen, « Stabilization of Individual Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions », *Nano Lett.*, vol. 2, no. 1, p. 25-28, oct. 2011.

- [89] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, et M. Meyyappan, « Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection », *Nano Letters*, vol. 3, no. 7, p. 929-933, 2003.
- [90] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, et T. A. Witten, « Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops », *Nature*, vol. 389, no. 6653, p. 827-828, 1997.
- [91] H. Hu et R. G. Larson, « Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate », *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 6, p. 1334-1344, sept. 2011.
- [92] Jin-Won Song et al., « Inkjet printing of single-walled carbon nanotubes and electrical characterization of the line pattern », *Nanotechnology*, vol. 19, no. 9, p. 095702, 2008.
- [93] X. Han, D. C. Janzen, J. Vaillancourt, et X. Lu, « Printable high-speed thin-film transistor on flexible substrate using carbon nanotube solution », *Micro Nano Lett.* -- December 2007 Volume 2, Issue 4, p.96–98.
- [94] E. Y. Jang, T. J. Kang, H. W. Im, D. W. Kim, et Y. H. Kim, « Single-Walled Carbon-Nanotube Networks on Large-Area Glass Substrate by the Dip-Coating Method », *Small*, vol. 4, no. 12, p. 2255-2261, 2008.
- [95] Y. Kim, N. Minami, W. Zhu, S. Kazaoui, R. Azumi, et M. Matsumoto, « Langmuir-Blodgett films of single-wall carbon nanotubes: Layer-by-layer deposition and in-plane orientation of tubes », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, p. 7629–7634, 2003.
- [96] Y. Guo, N. Minami, S. Kazaoui, J. Peng, M. Yoshida, et T. Miyashita, « Multi-layer LB films of single-wall carbon nanotubes », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 323, no. 1-4, p. 235-236, oct. 2002.
- [97] M. A. Meitl et al., « Solution casting and transfer printing single-walled carbon nanotube films », *Nano Letters*, vol. 4, no. 9, p. 1643-1647, 2004.
- [98] S. Soliveres, « $1/f$ noise and percolation in carbon nanotube random networks », *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 8, p. 082107, 2007.
- [99] J. H. Shin, D. W. Shin, S. P. Patole, J. H. Lee, S. M. Park, et J. B. Yoo, « Smooth, transparent, conducting and flexible SWCNT films by filtration–wet transfer processes », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, p. 045305, 2009.
- [100] C. Lim, « Direct patterning of carbon nanotube network devices by selective vacuum filtration », *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 24, p. 243117, 2007.
- [101] C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. CRC, 2007.
- [102] P. Perrin et D. Hourdet, *Polymères en solution*. Ed. Techniques Ingénieur, Référence A3050, janv. 1997.
- [103] S. D. Bergin, Z. Sun, D. Rickard, P. V. Streich, J. P. Hamilton, et J. N. Coleman, « Multicomponent Solubility Parameters for Single-Walled Carbon Nanotube–Solvent Mixtures », *ACS Nano*, vol. 3, no. 8, p. 2340-2350, oct. 2011.
- [104] D. Bégin, M. Gérin, I. de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec, et U. de M. D. de médecine du travail et d'hygiène du milieu, *La substitution des solvants par la N-méthyl-2-pyrrolidone*. Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec, 1999.
- [105] E. W. Flick, *Industrial solvents handbook*. William Andrew, 1998.
- [106] J. Burke, « Solubility parameters: theory and application », 1984.
- [107] S. Kumar, J. Y. Murthy, et M. A. Alam, « Percolating Conduction in Finite Nanotube Networks », *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 6, p. 066802, 2005.
- [108] T. Mustonen et al., « Controlled Ohmic and nonlinear electrical transport in inkjet-printed single-wall carbon nanotube films », *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 77, no. 12, p. 125430, 2008.

Chapitre 5

V. Détection de gaz

Sommaire

V.1.	TRANSISTORS A TAPIS DE NANOTUBES DE CARBONE POUR LA DETECTION D'ANALYTES	130
V.2.	TECHNIQUES POUR ADRESSER LA SELECTIVITE	131
V.2.1.	<i>Electrodes différenciées</i>	133
V.2.2.	<i>Dépôt de nanoparticules métalliques</i>	134
V.3.	MATRICE DE TRANSISTORS INTEGRES ET PLATEFORME DE TEST	137
V.3.1.	<i>Réalisation des matrices de transistors</i>	137
V.3.2.	<i>Plateforme de caractérisation</i>	138
V.4.	MESURES SIMULTANEEES SUR UNE MATRICE DE TRANSISTORS.....	140
V.4.1.	<i>Sensibilité à l'oxygène</i>	141
V.4.2.	<i>Détection d'analytes témoins</i>	142
V.4.3.	<i>Détection du simulant sarin</i>	145
V.4.4.	<i>Détection de peroxyde d'hydrogène</i>	147
V.5.	CONCLUSION	149
	BIBLIOGRAPHIE.....	150

Dans le dernier chapitre nous présenterons quelques exemples de détection d'analytes à l'aide de CNTFET à tapis de nanotubes. Nous décrirons ensuite la technologie de détection sélective qui s'appuie sur une matrice de transistors à nanotubes de carbone à électrodes différenciées. Nous la comparerons aux autres techniques développées au regard de leur sélectivité. Nous aborderons alors la réalisation effective de ces transistors et les choix technologiques réalisés. Les mesures en temps réel des résultats d'exposition de ces matrices à différents gaz nous permettront de démontrer leur sélectivité. Enfin, nous appliquerons une technique d'analyse par composante principale pour traiter ces résultats de manière systématique.

V.1. Transistors à tapis de nanotubes de carbone pour la détection d'analytes

L'utilisation de CNTFET à tapis de nanotubes de carbone pour la détection gazeuse a débuté en 2003. Un des premiers modèles a été proposé par Snow et al. du Naval Research Laboratory[109] : leur capteur était constitué d'un tapis de nanotubes dont la croissance avait lieu directement sur un substrat en silicium avec une couche de diélectrique en silice. Ils imprimaient ensuite deux électrodes en titane avec des techniques classiques de lithographie ; le canal faisait environ 10 μ m de largeur. Ces dispositifs étaient exposés à différentes concentrations de diméthyle-méthyle-phosphonate (DMMP), simulant du gaz sarin. Ils obtenaient des limites de sensibilité inférieures au ppm et une sensibilité $S = \Delta R/R_0 \cdot P_0/P = 3.9 \cdot 10^6$ pour ce type d'analyte.

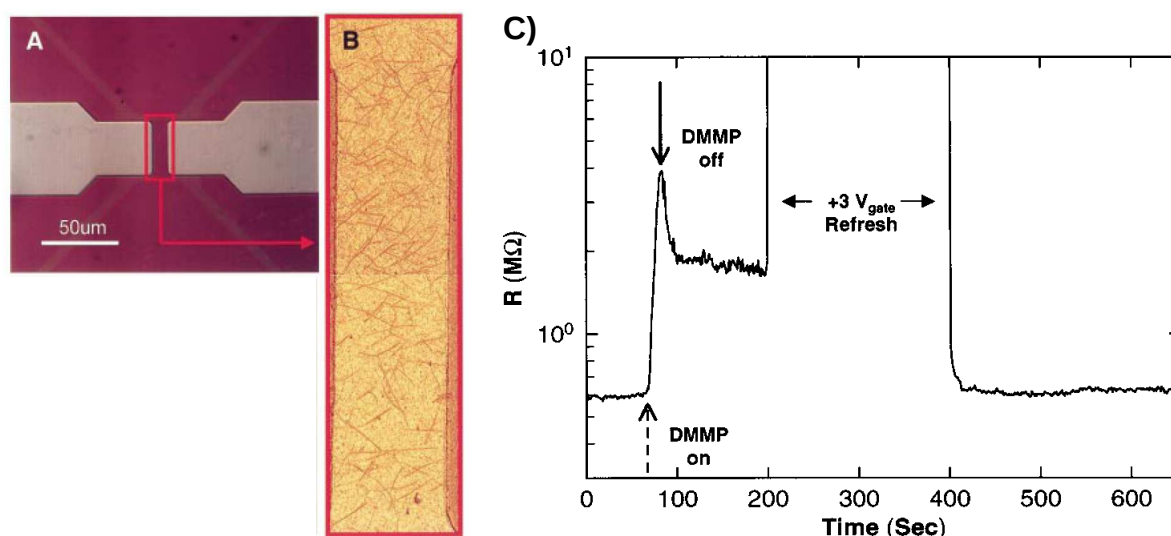


Figure 84. (A) image optique d'un transistor à tapis de nanotubes fabriqué par croissance in-situ et (B) l'image AFM du tapis obtenu. La courbe (C) représente la variation de résistance du CNTFET pendant l'exposition à une vapeur saturante de DMMP puis la remise à zéro par application d'une tension de grille de 3V.

Lors de l'exposition à une vapeur saturante de DMMP, la résistance du dispositif était augmentée de plus d'un ordre de grandeur. Cet article montrait une dynamique

de remise à zéro assez faible, puisque à l'air libre il fallait plusieurs heures pour retrouver les niveaux initiaux. Snow and al. proposaient une technique de désorption rapide en inversant la tension de grille à 3V. Cette technique est très intéressante car elle permet de ne pas chauffer l'échantillon pour désorber les molécules gazeuses.

V.2. Techniques pour adresser la sélectivité

De nombreuses équipes ont démontré avec succès la sensibilité des ces dispositifs à différents analytes tels que : NO_2 , NO , NH_3 , H_2 , H_2S , H_2O , le nitrotoluène, les vapeurs d'alcool ou encore des formaldéhydes[89][110][111]. Cependant, un capteur seul ne peut permettre d'atteindre une sélectivité acceptable puisque la présence d'un analyte ne se traduit que par une diminution ou une augmentation du courant. D'autres stratégies ont donc été développées.

Pour résoudre ce problème, les différentes équipes travaillant sur le sujet ont d'abord axé leur recherche sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone afin d'absorber sélectivement certaines molécules.

La première équipe qui a proposé des solutions au problème de sélectivité, est celle dirigée par H.Dai de l'université de Stanford aux Etats Unis [117]: elle proposait une matrice composée de plusieurs CNTFETs fonctionnalisés avec différents types de polymères. Ces CNTFETs étaient réalisés par croissance in situ entre deux électrodes en Molybdène (Mo). Chaque transistor recevait une microgoutte de différents polymères: du tétrafluoroéthylène sulfoné, mieux connu sous le nom de Nafion® et du Polyéthylèneimine (PEI). Le PEI transforme la caractéristique de transfert des transistors qui deviennent de type n par dopage du nanotube de carbone.

Cette matrice était ensuite exposée à différentes concentrations de NH_3 et de NO_2

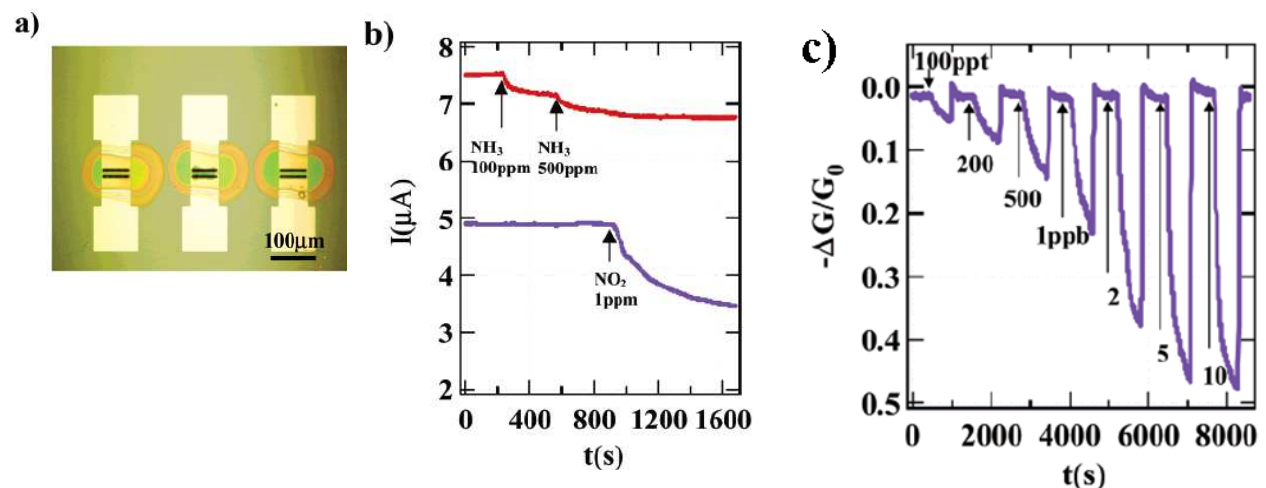


Figure 85. a) CNTFET fonctionnalisés, b) mesure de détection à l'aide de CNTFET fonctionnalisés en utilisant deux polymères différents (en rouge la réponse de CNTFET fonctionnalisés avec du PEI et en bleu avec du Nafion®). c) réponse après exposition au NO_2 pour un CNTFET fonctionnalisé avec du Nafion.[117]

Dans le cas du Nafion® (courbe en bleu de la Figure 85.b), on n'observe pas de sensibilité au NH_3 (100ppm et 500ppm) mais une sensibilité au NO_2 (1ppm) ; l'inverse se produit pour le PEI (courbe rouge de la Figure 85.b). D'autre part, les auteurs montrent que les CNTFET fonctionnalisés au PEI ne montrent aucune réponse après exposition à NH_3 jusqu'à la concentration de 1000ppm, ni aux gaz : CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , O_2 . Enfin, l'article rapporte une sensibilité des CNTFET fonctionnalisés au PEI à la concentration de 100 ppt de NO_2 ce qui constitue un record de sensibilité pour ce type de dispositif. Il faut noter également qu'un éclairage UV des dispositifs permet une remise à zéro rapide de ces dispositifs.

Cette technique qui propose d'utiliser une matrice différenciée est prometteuse, elle est cependant pénalisée par la forte sensibilité aux variations d'humidité de ce type de polymères ainsi que par leur courte durée de vie en conditions réelles.

Une autre technologie originale a été proposée par une équipe de l'Université de Pennsylvanie [112] Elle fonctionnalise des nanotubes avec deux séquences différentes d'ADN ; les nanotubes obtenus présentent une adsorption différente des analytes suivant la séquence utilisée. Les auteurs montrent ainsi une sélectivité entre les nanotubes bruts et les nanotubes fonctionnalisés pour des gaz tels que le triméthylamine (TMA), molécule responsable de l'odeur de poisson, le dinitrotoluène (DNT) simulant de composé explosif, le trinitrotoluène (TNT) et le diméthyl méthyl phosphonate (DMMP) simulant du sarin, mais avec, ici, des seuils de détection élevés des dispositifs à ces agents, de l'ordre de la centaine de ppm. Cependant, un des avantages de ces dispositifs semble être leur faible temps de réponse et de remise à zéro : il est inférieur à la minute, probablement à cause des faibles énergies d'interaction entre l'analyte et l'ADN.

Une troisième solution consiste à fonctionnaliser l'électrode pour modifier son travail de sortie. C'est ce qu'ont mis en œuvre Delalande et al.[113] qui fonctionnalisent une électrode en or à l'aide d'une couche auto-assemblée (Self Assembled Monolayer SAM). Cette couche adsorbe préférentiellement certaines espèces chimiques et modifie localement les charges de surface modifiant la conduction à l'interface nanotube-métal (voir chapitre 3).

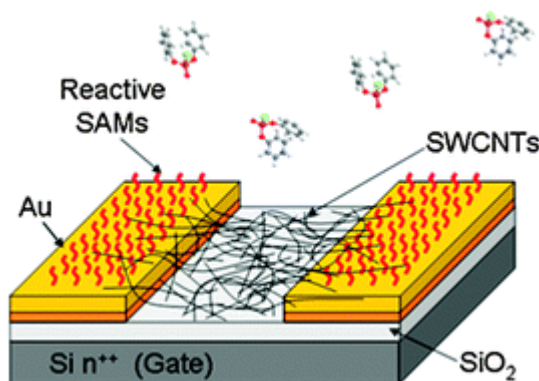


Figure 86. Transistors à tapis de nanotubes avec électrodes fonctionnalisées [113]

Dans cet article, l'équipe du CEA de Grenoble démontre une sensibilité à un gaz d'attaque organophosphoré qu'est le diphenylchlorophosphate (DPCP) un autre

simulant du sarin proche ils démontrent ainsi la détection de 1ppm de DPCP et une variation du travail de sortie de l'électrode de 110meV en sa présence, avec un temps de réponse court (10s).

Cependant, avec cette technique, la détection est irréversible, donc le capteur n'est utilisable qu'une seule fois. De plus, cette technique souffre des mêmes inconvénients que celle de la fonctionnalisation avec un polymère; elle n'est applicable que pour une fonctionnalisation par puce du fait des nombreux traitements de surface à effectuer. Le coût de fabrication et d'entretien d'un tel capteur serait donc important et ne serait utilisable que dans le cadre d'applications très spécifiques.

V.2.1. Electrodes différenciées

Dans le cadre de cette thèse, un choix technologique simple a été fait pour pouvoir obtenir des transistors à bas coût et ne souffrant pas de problèmes de fonctionnalisation. Celui-ci se base sur une idée originale brevetée en 2006 par l'équipe commune de Thales Research and Technologie et l'Ecole Polytechnique [114]. Le principe est de différencier les métaux utilisés pour réaliser les électrodes des transistors. Chaque analyte s'adsorbe alors de manière différente sur chacun des métaux et modifie ainsi la barrière Schottky de manière spécifique. La mesure des caractéristiques I_{DS} - V_{GS} permet ainsi d'extraire la variation de la hauteur de barrière Schottky pour chaque métal utilisé comme électrode. Une matrice de ces transistors à électrodes différenciées permet alors d'obtenir une signature, également appelée « empreinte électronique », de chaque analyte que nous présentons sur la Figure 87.

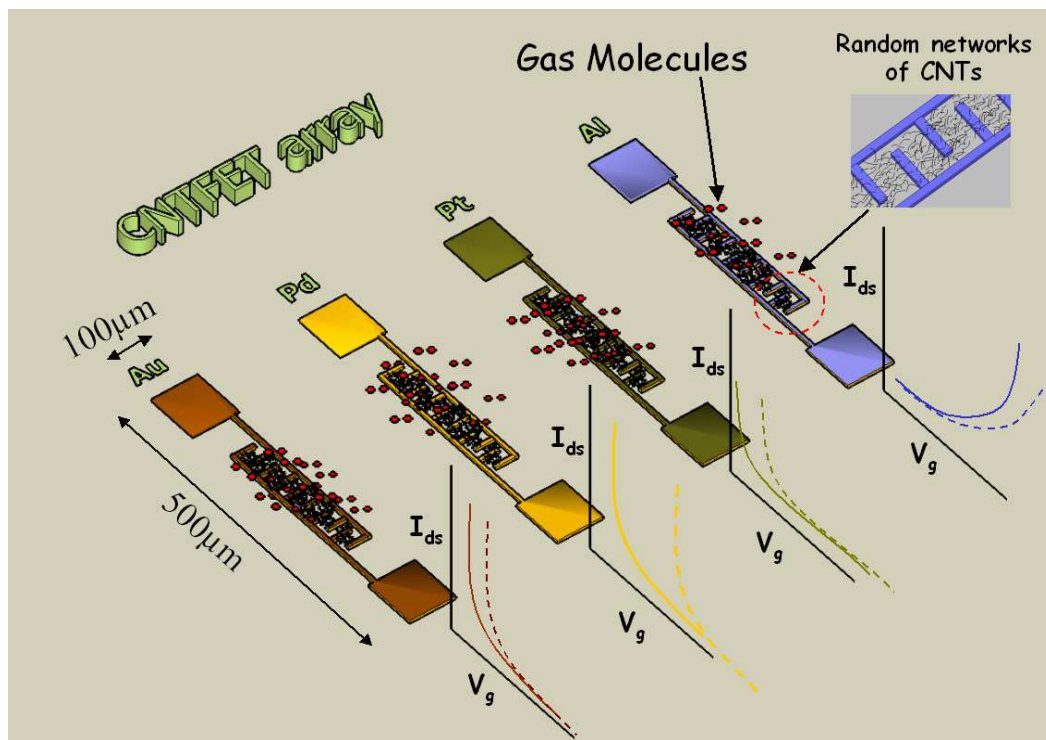


Figure 87. Concept « d'empreinte électronique » par diversification des métaux des électrodes, proposée par Bondavalli et al.[114]

En dehors de la réalisation de la matrice d'électrodes, cette méthode ne nécessite aucun dépôt particulier pour réaliser un nez électronique complet ; elle promet donc d'offrir un faible coût de réalisation et d'être facile à implémenter.

Une méthode assez proche a été proposée par l'entreprise Nanomix Inc. et l'Université de Pittsburg, en utilisant la décoration des nanotubes de carbone par différentes nanoparticules métalliques.

V.2.2. Dépôt de nanoparticules métalliques

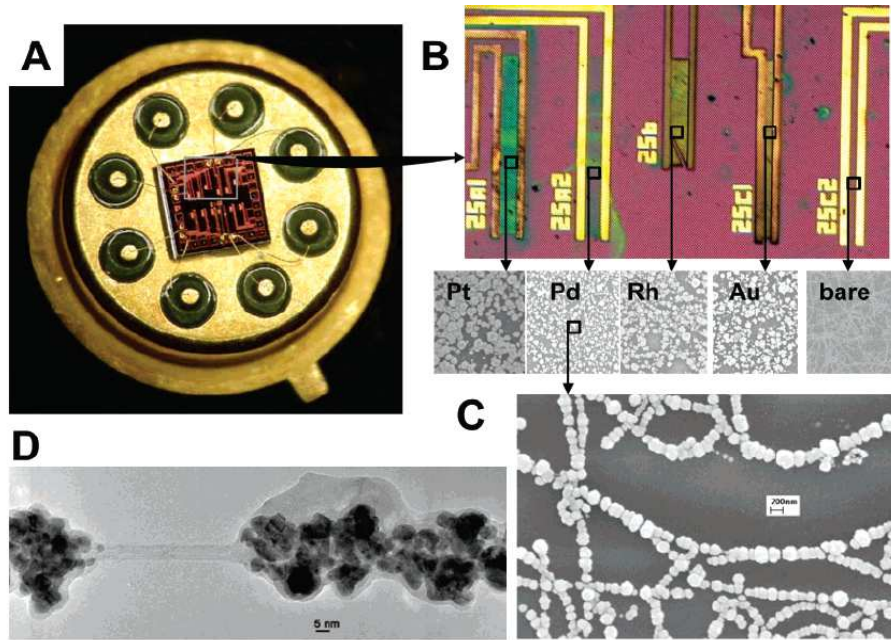


Figure 88. (a) Capteur de gaz à base de CNTFET. (b) Matrice de CNTFETs décorés par différents métaux. (c) Image MEB de CNTs avec différents métaux en surface. (d) Image HRTEM de CNTs décorés avec du Pd [115].

Cette technique, développée après 2006 [115], consiste à déposer des nanoparticules de différents métaux sur chacun des transistors par évaporation thermique ou électronique. Grâce à cette technique, les chercheurs de Nanomix Inc. ont décorés leur nanotubes avec des métaux comme Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mo, Rh, Pd, Sn, W, Pt, Au, et Pb ; ils les ont exposés à différents gaz NO, H₂, CO, CH₄, H₂S, NO₂, NH₃. Chaque transistor montre alors une sensibilité différente à différents gaz. En réalisant une matrice de ces transistors, ces chercheurs arrivent à montrer la sélectivité de ce nouveau type de détecteurs.

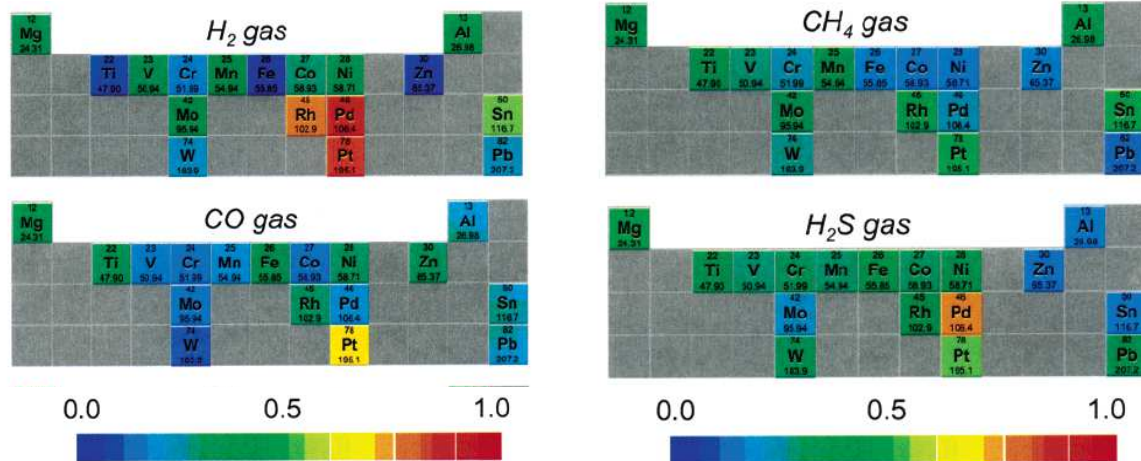


Figure 89. Réponse à H_2 (10000ppm), CO (2500ppm), CH_4 (2%), H_2S (50ppm) en fonction du type de du métal utilisé pour la fonctionnalisation. Le rouge indique une forte sensibilité et le bleu une très faible [115].

Le concept revient donc à multiplier les barrières d'injection entre nanotube et métal et donc à augmenter l'influence des barrières Schottky sur la conduction du tapis. Notre capteur fonctionne sur le même principe ; plus simple à réaliser, il est aussi moins coûteux. Cette démonstration permet cependant de souligner l'influence prépondérante du type de métal sur la réactivité du système.

Nous présentons, dans le paragraphe suivant, la manière dont nous avons réalisé notre matrice.

Nous résumons auparavant dans le tableau suivant les différentes techniques de fonctionnalisation utilisées à ce jour par les différentes équipes de recherche pour obtenir la sélectivité :

Fonctionnalisation	Analyte cible	Méthode de fonctionnalisation	de Limite de détection	de Temps réponse(s)	de référence	Commentaires
Nanoparticules de Palladium	H ₂	Evaporation faisceau d'électron	par <40ppm	5-10	Kong et al.[116]	Développée pour les applications aérospatiales
Nanoparticules de Pt, Pd, Sn, Rh	H ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ S	dépôt électrochimique ou par évaporation par faisceau d'électrons	N.C >10ppm	600	Star et al.[115]	Seuils de détection non précisés. Test avec de nombreuses nanoparticules métalliques
PEI , Nafion	NO ₂ NH ₃	Dépôt de goutte	100ppt <10ppm	60-120	Qi et al.[117]	Sensibilité record mais se dégrade à l'humidité
PEI +stratch mixture	CO ₂	Dip coating	500 ppm	60	Star et al.[118]	Unique démonstration de sensibilité au CO2
Polypyrrole	NO ₂	Fonctionnalisation covalente	N.C	600	An et al.[119]	Peu d'apport par rapport aux nanotubes non fonctionnalisés
polyaniline (PANI)	NH ₃ NO ₂ H ₂ S	Dépôt électrochimique	50ppb 500ppb 500ppb	60 480 240	Lim et al.[120]	Seuil de détection très bas pour le NH3. temps de réponse long
Thé vert epigallocatechin gallate (EGCG)	H ₂ O ₂	Dépôt par spray	45ppm	1800	Chen et al.[121]	Temps de réponse très long
SAM electrodes	DPCP	Immersion	<1ppm	10	Delalande al.[113]	et Irréversible et difficile à mettre en œuvre mais très bonne sensibilité

Tableau 5.5 Synthèse des capteurs à CNTFET fonctionnalisés développés dans la littérature. Inspiré de [122]

V.3. Matrice de transistors intégrés et plateforme de test

V.3.1. Réalisation des matrices de transistors

Pour mettre en œuvre ce concept, nous avons réalisé 16 paires d'électrodes : 4 paires de chaque métal, avec des distances inter-électrodes de $10\text{ }\mu\text{m}$, sur des puces de $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$. La moitié des électrodes présentait une longueur de 1 mm et l'autre moitié 3 mm . Nous avons appliqué la technique de lift-off, présentée en annexe B, pour chacun des métaux à déposer. Des centaines de puces ont été réalisées avec des électrodes en platine, palladium, or et titane. Nous avons ensuite déposé des CNT CoMoCat SG65 à une densité de $1\text{ CNT}/\mu\text{m}^2$ sur ces électrodes par la technique de spray détaillée dans le chapitre IV. Les mesures effectuées sur ces CNTFET sont présentées à la Figure 90.b.

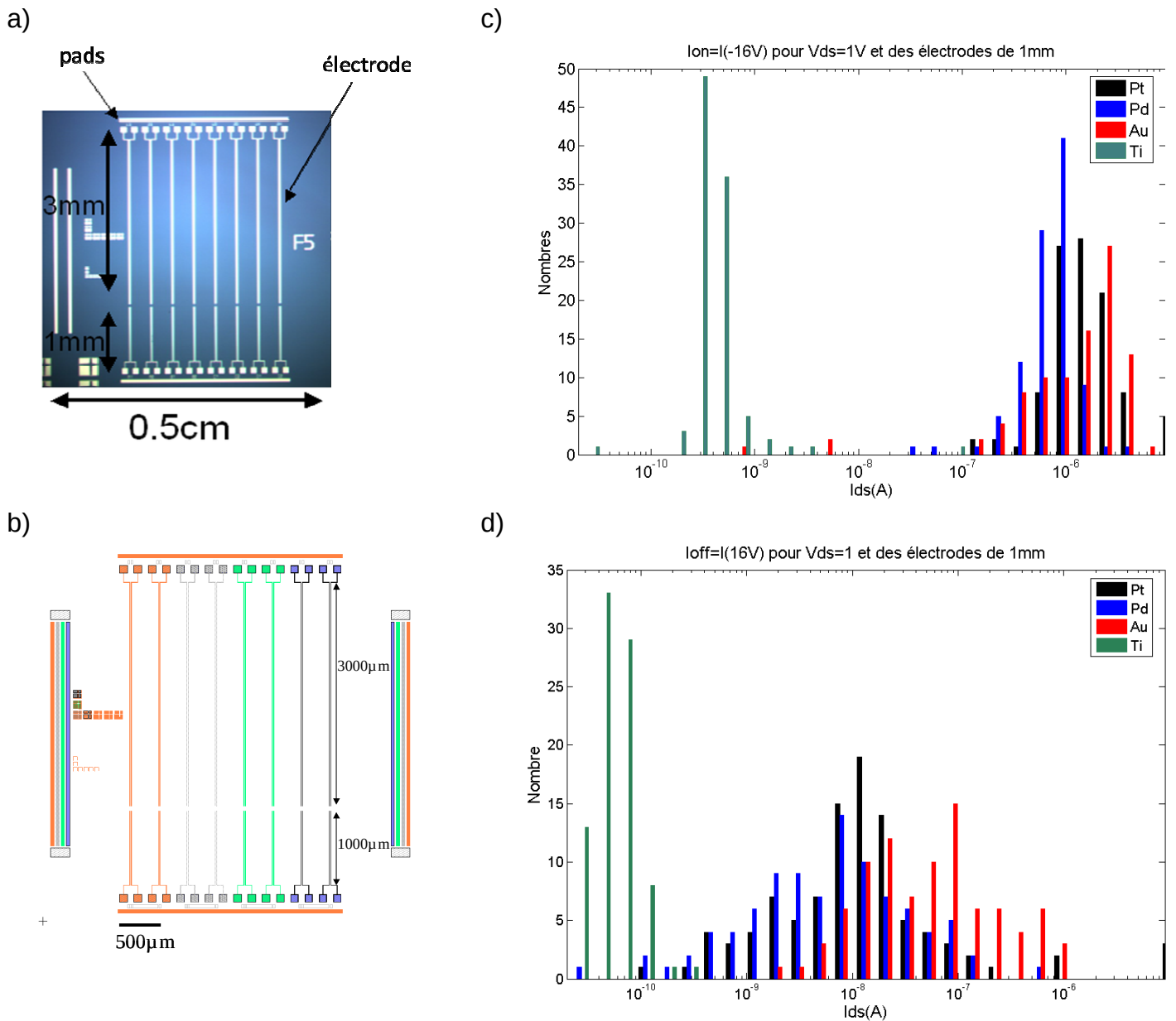


Figure 90. (a),(b) Design et réalisation technologique des CNTFET. Statistiques obtenues pour chacun des 4 métaux d'électrodes sous $V_{DS}=1\text{V}$ et $V_{GS}=-16\text{V}$ (c) et 16V (d)

Les transistors obtenus montrent des caractéristiques peu dispersées mais différentes d'un métal à l'autre. On remarque par exemple que les transistors obtenus avec des électrodes en titane ont des courants I_{ON} de 3 ordres de grandeur inférieurs à ceux obtenus avec des électrodes en or, en palladium ou en platine. On aurait pu s'attendre à n'avoir qu'un ou deux ordres de grandeur de différence comme nous l'avons présenté au paragraphe III.2.6 pour un transistor à nanotube unique [43]. Cette différence peut être liée au phénomène d'oxydation du titane à température ambiante. De ce fait, les niveaux de courant du titane seront faibles dans notre étude et seront à l'origine d'un bruit important sur les mesures obtenues avec ce détecteur.

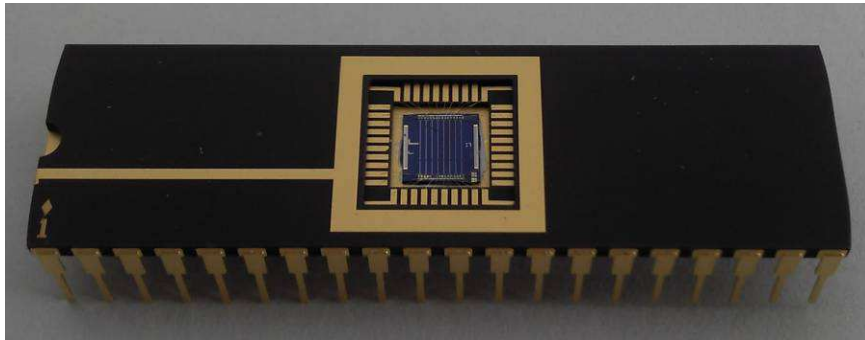
D'autre part, on observe des courants I_{on} assez proches statistiquement entre les transistors à électrodes en platine ($\Phi_m=5,7\text{eV}$) en palladium ($\Phi_m=5,1\text{eV}$) ou en or ($\Phi_m=5,1\text{eV}$) à l'air ambiant. Le tapis de nanotubes étant exactement le même, la résistance du tapis n'influe pas sur les caractéristiques des transistors ainsi réalisés ; nous en déduisons que la résistance de contact à température ambiante est similaire pour ces trois métaux.

Pour mesurer l'ensemble de ces quatre éléments sensibles (un par métal), en temps réel les transistors ont été conditionnés dans des boîtiers et une plateforme spécifique a été développée tant d'un point de vue matériel que logiciel.

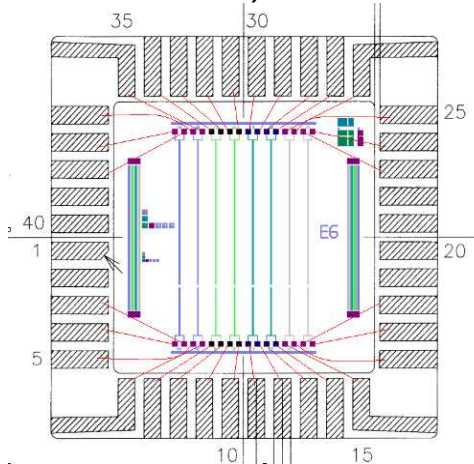
V.3.2. Plateforme de caractérisation

La Figure 91.a montre les puces, montées dans des boîtiers de type DIP (Dual Inline Package) et câblées. Les boîtiers présentés ont été choisis dans le cadre du laboratoire ; un boîtier spécifique est en cours de développement pour une intégration plus poussée avec l'un de nos partenaires (Figure 91.c).

a)



b)



c)

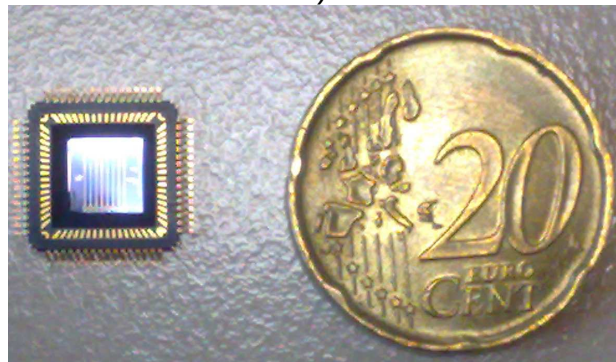


Figure 91. (a) Image du boîtier DIP avec le capteur (matrice de transistor) monté (b) Cartographie utilisée pour le câblage de la puce sur le boîtier (c) boîtier envisagé pour commercialisation du capteur.

Les boîtiers sont ensuite montés sur un banc de mesure sous gaz automatisé. Ils sont composés d'une carte d'acquisition, d'une enceinte spécifique à l'arrivée des gaz et d'une armoire à gaz permettant de réaliser des mélanges, et en particulier des dilutions sur une gamme de 1 à 1000, grâce à un ensemble de débitmètres massiques.

De façon plus exhaustive, le dispositif de mesure représenté à la Figure 92 comprend les parties suivantes :

- **Enceinte** : l'échantillon est confiné dans une enceinte hermétique dans laquelle la composition de l'environnement gazeux est contrôlée. L'analyte étudié est amené par un tuyau de 1/8 ème de pouce à 3mm de la puce pour venir balayer le capteur avec un flux laminaire du mélange gazeux à analyser. Le gaz est ensuite extrait vers un évant.
- **Armoire à gaz** : Pour gérer la composition du mélange gaz à l'intérieur de l'enceinte, un ensemble de débitmètres massiques régule et contrôle en temps réel l'ensemble des gaz provenant des bouteilles à température ambiante. On utilise un bulleur pour les analytes non gazeux. L'ensemble est géré par un automate numérique piloté par ordinateur.

- **Carte électronique** : la mesure électrique est effectuée avec une carte électronique sur laquelle est fixée mécaniquement et connectée électriquement une douille ou socket. Le boîtier, dans lequel est montée la puce, est connecté au socket. On insère alors la carte électronique dans l'enceinte et le support de la carte est vissé à l'enceinte de façon hermétique. Cette carte permet de réaliser des mesures parallèles sur plusieurs transistors, et de s'affranchir des contraintes liées aux mesures sous pointes (encombrement, positionnement manuel reproductibilité).
- **Générateurs/mesureurs (SMU)** : pour contrôler les caractéristiques des transistors en temps réel chaque transistor est polarisé et mesuré à l'aide d'un SMU ; un autre générateur de tension doit être utilisé pour appliquer une tension V_{GS} variable.
- **Acquisition de données** : un logiciel propriétaire permet la gestion de la platine de gaz. Des routines programmées sont ainsi appliquées à la génération de mélange gazeux par les débitmètres. Un logiciel développé en C++ par notre équipe, contrôle en temps réel les SMU et permet d'enregistrer sur un ordinateur, les données mesurées.

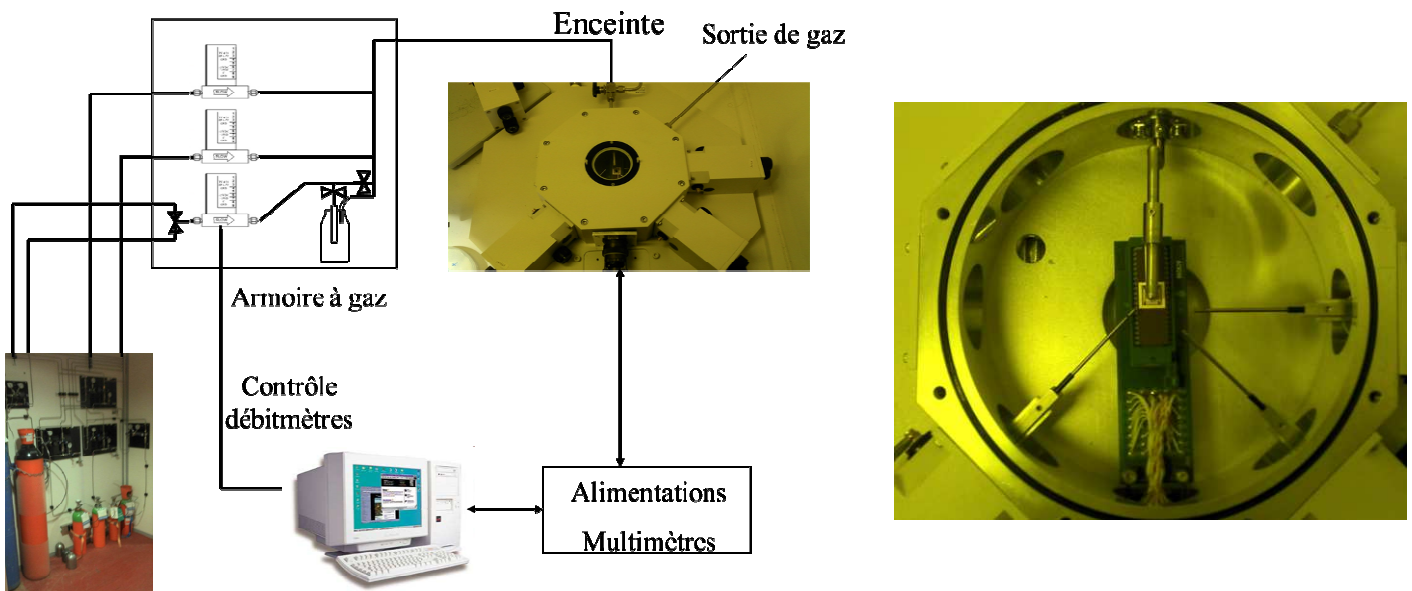


Figure 92. Banc d'essai pour la caractérisation des capteurs en condition contrôlée et présentation de l'enceinte ouverte

V.4. Mesures simultanées sur une matrice de transistors

Le principe de fonctionnement de notre capteur est donc de détecter l'effet de l'adsorption sur la conduction du contact métal-nanotube. Afin de vérifier le bon fonctionnement du détecteur, nous avons reproduit les tests pour valider cette hypothèse. Dans un premier temps, nous avons observé l'influence de l'oxygène de l'air sur la caractéristique $I_{DS}=f(V_{GS})$, puis celle des deux gaz témoins NO_2 et NH_3 (ils sont utilisés dans la plupart des publications pour leur caractère respectivement donneur et accepteur d'électrons).

V.4.1. Sensibilité à l'oxygène

Afin d'analyser l'influence de la présence d'oxygène, nous avons exposé successivement notre capteur à du diazote (N_2) puis à de l'air sec (80% de N_2 , 20% de O_2). Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 93.

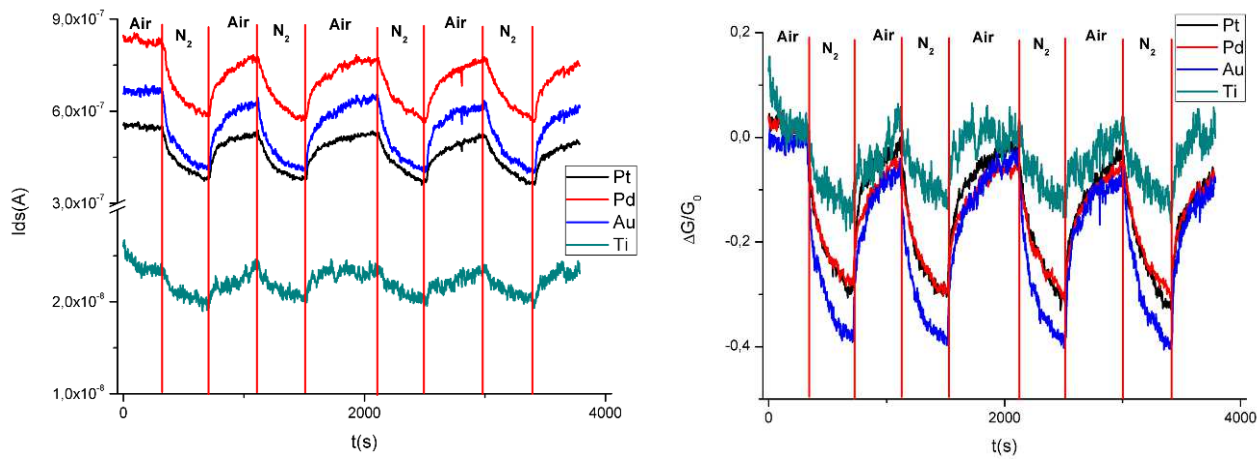


Figure 93. A gauche, l'image brute de la variation du signal pour des expositions successives de 5 minutes au diazote puis à l'air et à droite la courbe de conductance normalisée

Ces résultats montrent donc une sensibilité à l'oxygène de l'air et des réponses différentes d'un métal à l'autre.

Métal	Pt	Pd	Au	Ti
Variation de conductance en %	30	30	40	10

Tableau 5.6 Récapitulatif des variations relatives de conductance pour chaque métal d'électrode

Cependant ils ne nous éclairent pas sur la nature de l'effet lié à l'oxygène. Dans cette intention et afin de reproduire pour des tapis de nanotubes les travaux effectués par l'équipe de Phaedon Avouris à IBM présentés au paragraphe III.2.9 [29], nous avons laissé nos transistors pendant 64h sous atmosphère de diazote ; la caractéristique $I_{DS}=f(V_{GS})$ évolue alors vers une caractéristique ambipolaire pour chacun des 4 métaux comme présenté à la Figure 94.

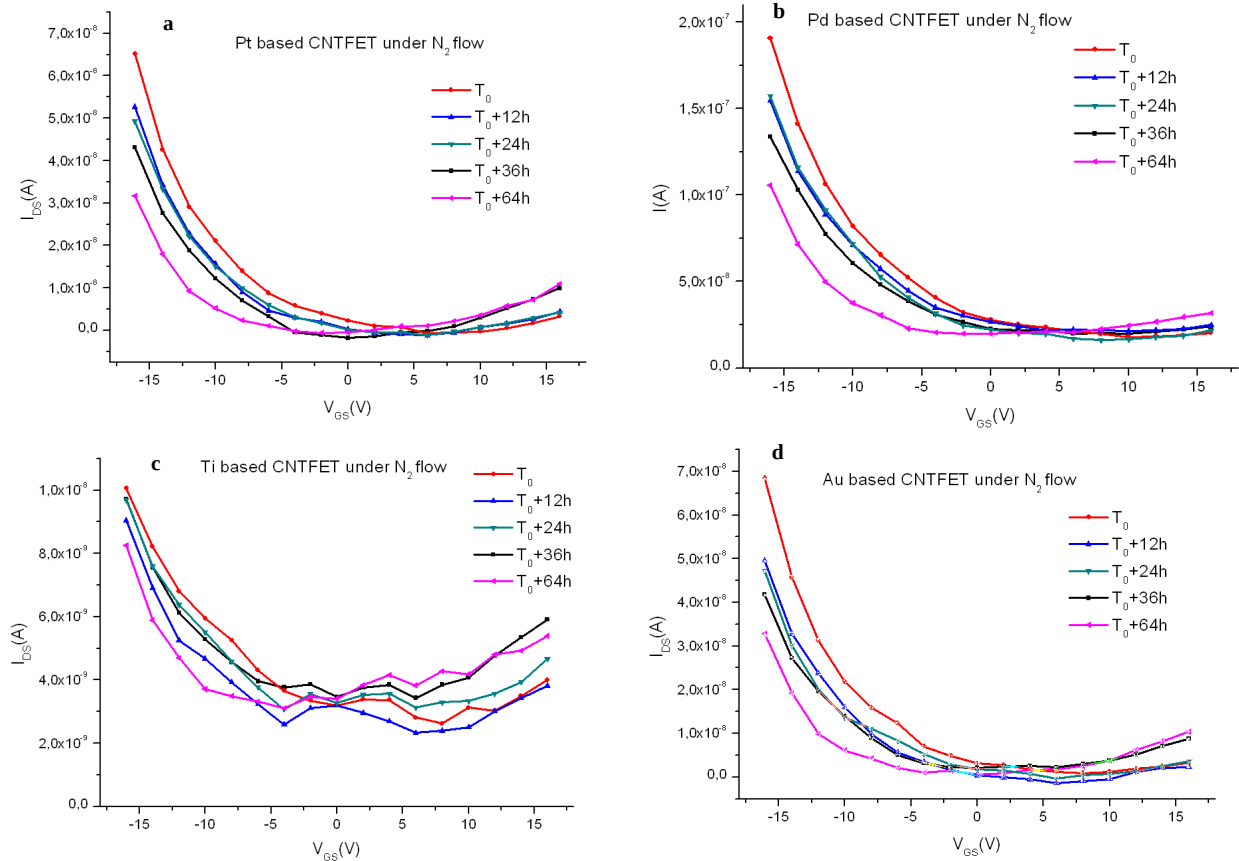


Figure 94. Evolution des caractéristiques $I_{ds} = f(V_{gs})$ en fonction du temps d'exposition au diazote

Cet effet est plus au moins marqué selon le type de métal. En effet, la diminution du I_{ds} (à $V_{gs} = -16V$) est de 20% pour le titane, de 50% pour le palladium et le platine et de 60% pour l'or. Une nouvelle fois l'oxydation du titane à l'air libre peut être invoquée. En effet, le TiO_2 est une forme stable du titane à température ambiante ; en conséquence, seules les molécules d'oxygène physisorbées à la surface de l'oxyde peuvent se désorber. Les autres métaux, en revanche, ne forment pas d'espèces stables en présence d'oxygène dans les conditions normales de température et de pression.

Ces mesures sont similaires à celles obtenues par l'équipe d'IBM. Cependant pour inverser le caractère du transistor, celui-ci avait été recuit à $200^\circ C$ sous vide pendant 12h.

C'est ainsi la première fois que ce résultat démontré sur un nanotube unique est confirmé sur un tapis de nanotube. Cela nous permet de confirmer l'influence de l'oxygène sur le contact nanotube-métal de nos dispositifs.

Ce phénomène est totalement réversible et la cinétique d'adsorption de l'oxygène est plus rapide que celle de désorption (de l'ordre de plusieurs heures).

V.4.2. Détection d'analytes témoins

Afin d'estimer les performances de nos capteurs nous les avons d'abord exposés à différentes concentrations de NO_2 et NH_3 .

Nous présentons, à la Figure 95, les courbes $I_{ds}(t)$ d'expositions répétées à 10 ppm de NH_3 et 1ppm de NO_2 pour un $V_{gs} = -16V$.

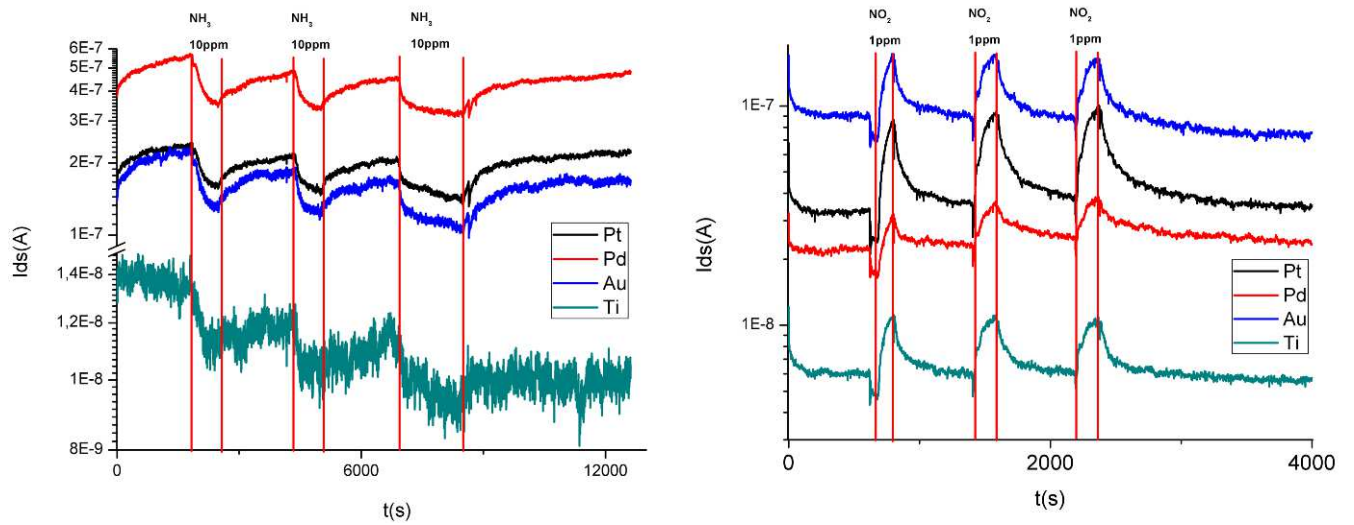


Figure 95. Courbes $I_{ds}(t)$ pour 4 transistors exposés à 10ppm de NH_3 et 1ppm de NO_2 à $V_{GS} = -16V$

Ces deux courbes montrent la sensibilité de ces capteurs aux deux analytes témoins.

Les temps caractéristiques de la courbe de détection sont de $\tau_{NO_2 \text{ 1ppm}} = 75s$ et $\tau_{NH_3 \text{ 10ppm}} = 140s$.

Ces mesures permettent en outre d'évaluer la variation relative de signal ($\Delta I/I_0 = \Delta G/G_0$ ou G représente la conductance du transistor) pour chaque analyte et chaque métal. La sensibilité est donc beaucoup plus importante pour le dioxyde d'azote que pour l'ammoniaque. La figure suivante représente $\Delta G/G_0(t)$ pour l'exposition à 1ppm de NO_2 :

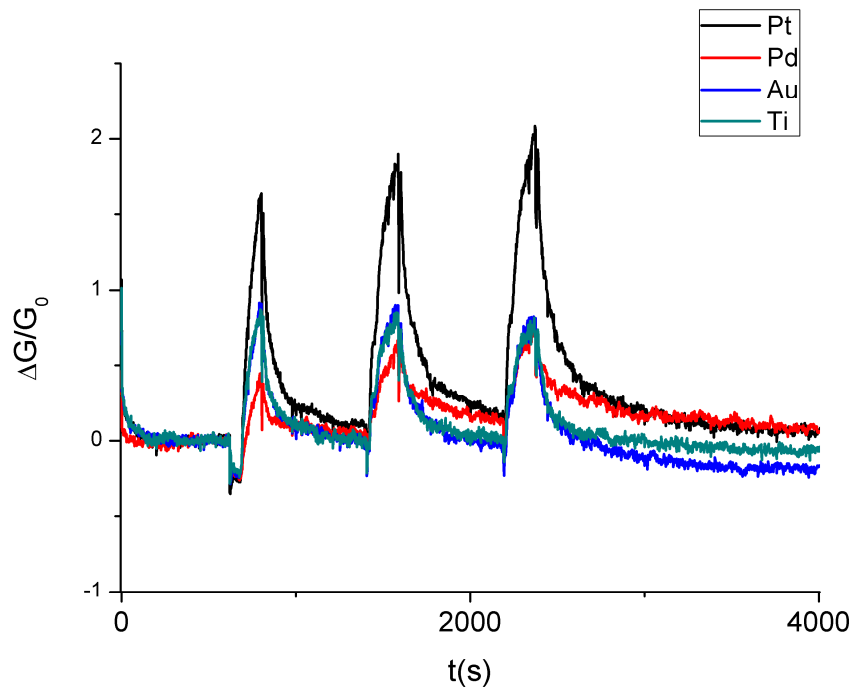


Figure 96. $\Delta G/G_0(t)$ pour une matrice de transistors à $V_{GS} = -16V$

Plusieurs observations peuvent être faites à partir de ce graphe.

On observe d'abord que les transistors à électrodes en platine ont une réponse deux fois plus élevée que celles en or ou en titane et trois fois plus importante que celles en palladium.

On constate par ailleurs que le temps de remise à zéro pour le palladium est plus important que pour les autres métaux.

Cette « signature » peut se mesurer pour chaque analyte et pour chaque valeur de V_{GS} . Nous représentons ces valeurs dans la Figure 97.

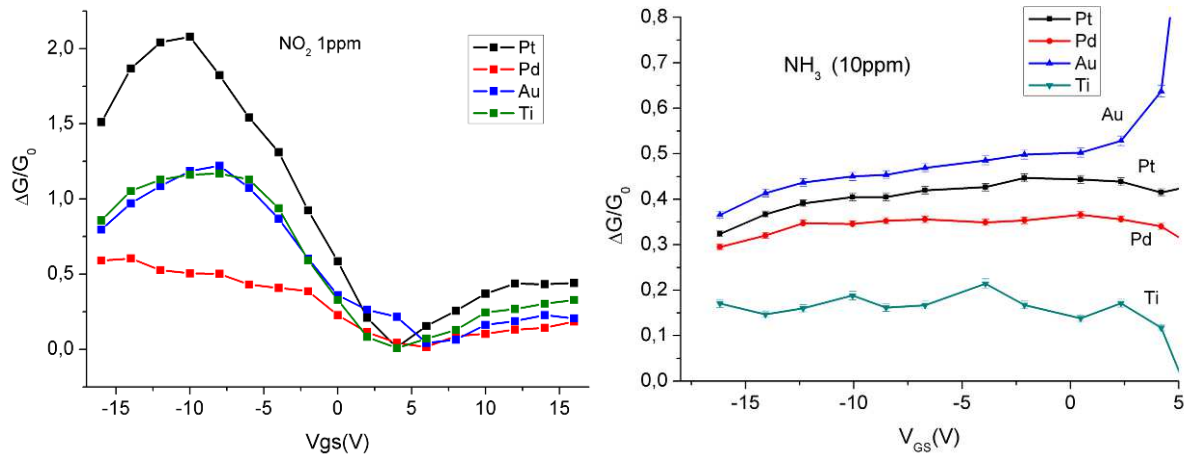


Figure 97. Courbes de sensibilité en fonction de V_{GS} pour 1ppm de NO_2 et 10ppm de NH_3

La sensibilité à NO_2 est maximale entre -12V et -8V tandis qu'elle varie peu pour NH_3 (de façon délibérée, les valeurs de sensibilité supérieures à 5V ne sont pas représentées, car les valeurs mises en jeu sont nulles ou négatives en raison de fuites de courant entre la grille et l'électrode). Ainsi, si, à $V_{GS} = 0V$, il est difficile de distinguer une différence pour la détection de NO_2 , celle-ci est plus discriminante à $V_{GS} = -10V$, car nous avons alors une déplétion importante en trous.

On observe que les courbes $\Delta G/G_0(V_{GS})$ varient suivant le métal d'électrode utilisé et qu'elles présentent des amplitudes maximales différentes ; on constate par ailleurs qu'elles varient d'un analyte à l'autre. Cette remarque générale s'applique pour tous les analytes : l'ensemble du cycle d'hystérésis apporte une information à la mesure.

Le seuil de sensibilité de ces dispositifs peut également être évalué en diminuant les concentrations des analytes. Les mesures de sensibilités sont représentées ci-dessous :

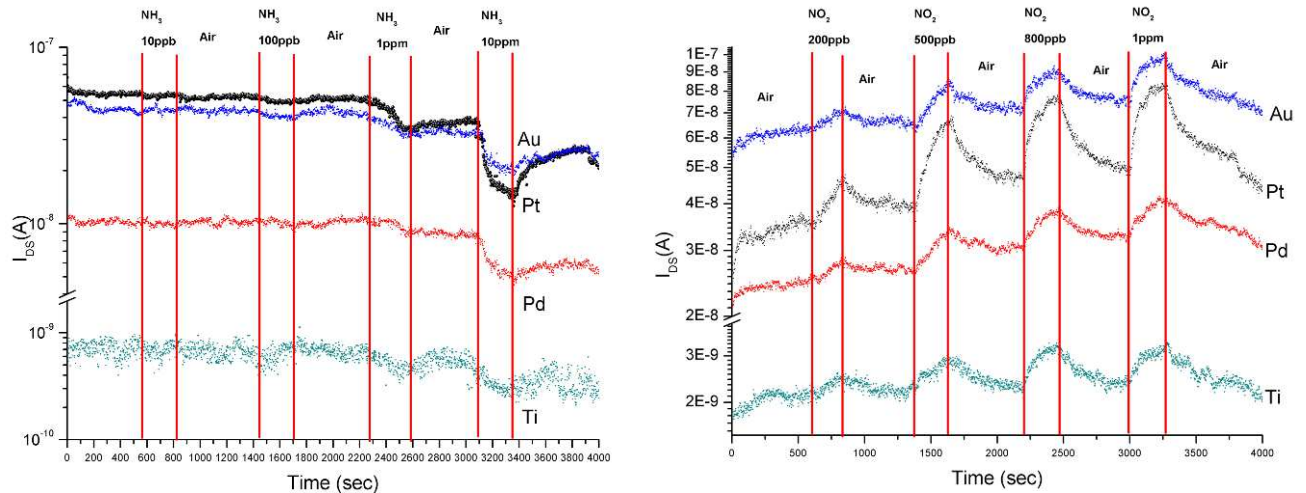


Figure 98. Détermination du seuil de sensibilité pour le NO_2 et le NH_3

Le seuil de sensibilité est de 200 ppb pour le NO_2 et de 1 ppm pour le NH_3 . Ils sont relativement élevés par rapport à ceux décrits dans la littérature.

Cette étude montre que nos capteurs présentent des réponses différentes aux deux gaz témoins et elle nous a ainsi permis d'évaluer la pertinence du concept développé dans le cadre de cette thèse.

V.4.3. Détection du simulant sarin

Nous avons ensuite testé les propriétés de détection de nos capteurs pour un simulant d'agents nerveux que sont les gaz d'attaque sarin.

Nous avons utilisé pour cela une solution de dimethyl methylphosphonate (DMMP), un simulant du sarin. Pour générer une vapeur de DMMP, nous utilisons la technique de bullage. Celle-ci consiste à faire buller un flux d'air dans une solution dont on souhaite prélever la vapeur. Une pression de vapeur est générée par bullage de la solution puis diluée par ajout d'air ; la pression de vapeur saturante du DMMP est évaluée à 1600 ppm dans la littérature. En nous basant sur cette valeur, nous avons été capables de générer des mélanges gazeux avec une pression de vapeur de DMMP allant de 1,6 ppm (1‰) à 1600 ppm.

Notre dispositif montre une réponse à l'ensemble de ces stimuli, comme nous pouvons le constater sur les Figure 99.

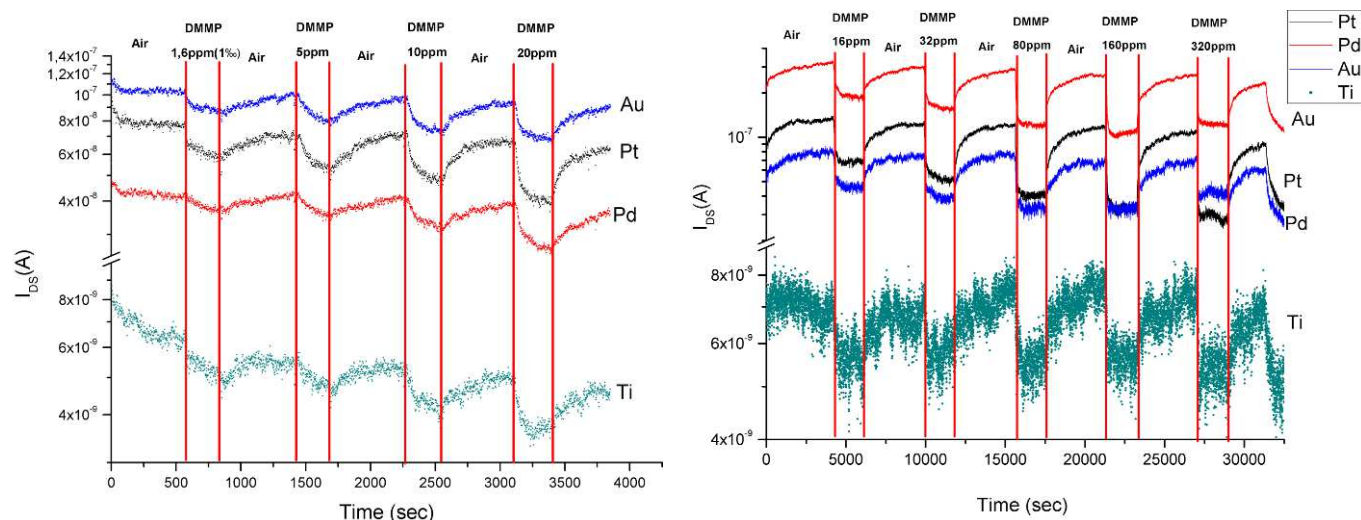


Figure 99. Réponse de nos capteurs à des vapeurs de DMMP allant de 1ppm à 20ppm et de 16 ppm à 320 ppm.

On observe un seuil de sensibilité inférieur à 1 % (1,6 ppm) de la tension de vapeur générée et une saturation du signal au-delà de 80 ppm de tension de vapeur (5%).

Comme pour le NO_2 et le NH_3 , nous pouvons tracer la courbe de sensibilité en fonction de V_{GS} .

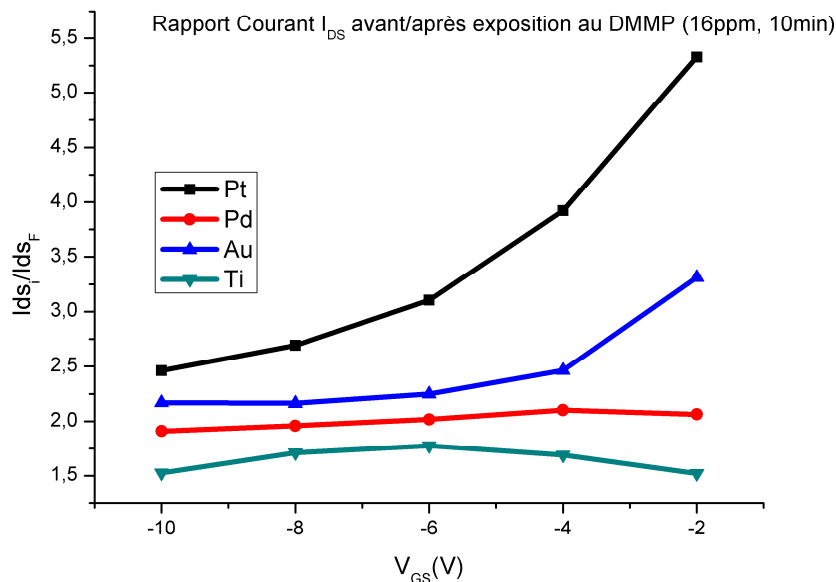


Figure 100. Rapport signal avant et après exposition à 16ppm de DMMP

La variation du signal est significativement plus importante pour le platine que pour l'or, contrairement à ce que nous avons observé avec l'exposition au NH_3 . Ceci montre une sélectivité de ces dispositifs pour ces deux analytes. Pour être plus précis, nous pouvons représenter la variation du signal aux stimuli de chacun de ces analytes sous forme d'histogramme :

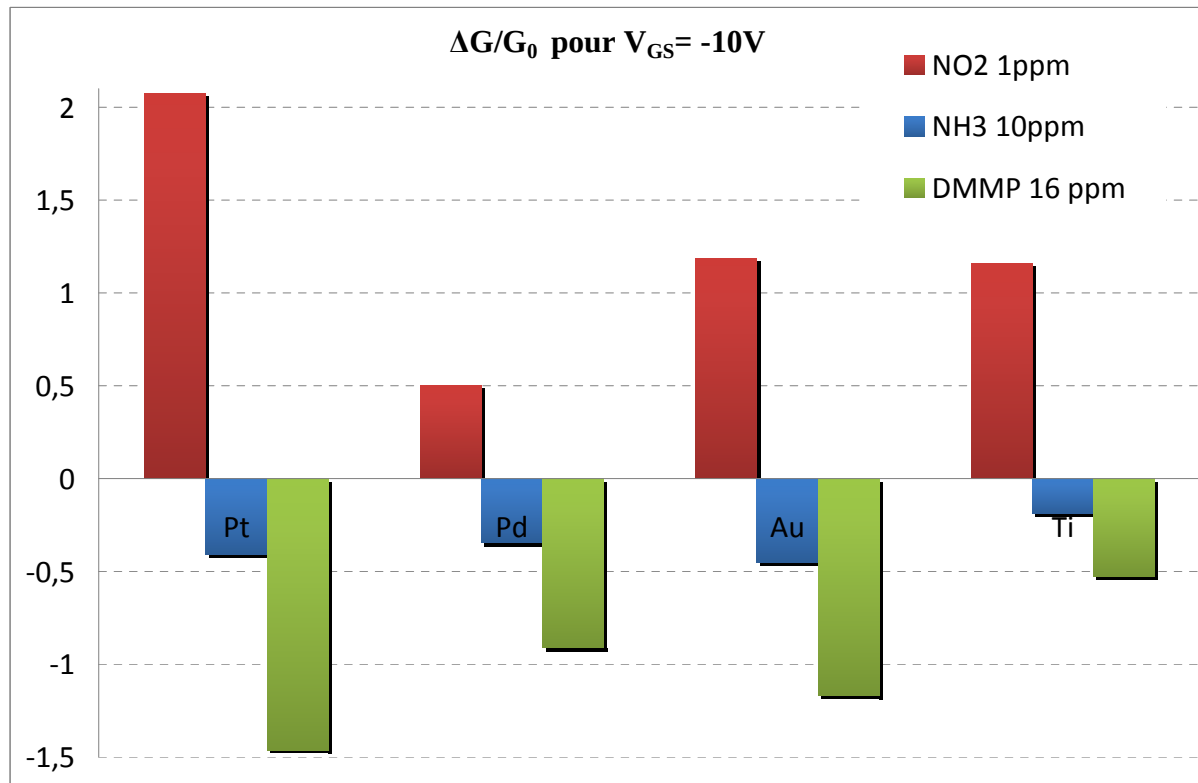


Figure 101. Histogramme des variations relatives pour 3 analytes différents sur une matrice de 4 transistors

Cet histogramme met en évidence une réelle signature électronique de chaque analyte sur la matrice de transistors, validant le concept développé et montrant une sélectivité entre NH₃ et DMMP.

Des essais, avec une exposition préliminaire à l'eau oxygénée d'une matrice de trois transistors avec des électrodes en palladium, or et nickel ont conforté ces résultats ; nous les présentons dans le paragraphe suivant.

V.4.4. Détection de peroxyde d'hydrogène

Une vapeur de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est générée par bullage, à température ambiante, d'un flux d'air dans une solution d'eau oxygénée à 70%. La technique de léchage consiste à faire balayer, par un flux gazeux, la surface d'un liquide contenu dans un contenant clos. Cette technique produit des mélanges moins concentrés que ceux obtenus par bullage. La pression de vapeur de l'eau oxygénée à 70% est estimée à 1 hPa soit 1ppm à 20°C. Nos dispositifs ont ensuite été exposés successivement à ce type de mélanges air, H₂O₂, H₂O à différentes concentrations. Chaque transistor présente alors une double réponse : au début, une baisse rapide de son courant de drain puis une hausse plus lente en proportions différentes suivant le métal utilisé. Ainsi pour le palladium, la seconde réponse est très importante tandis que celle-ci est faible pour les électrodes en nickel ; dans le cas de l'or, la seconde réponse compense la première.

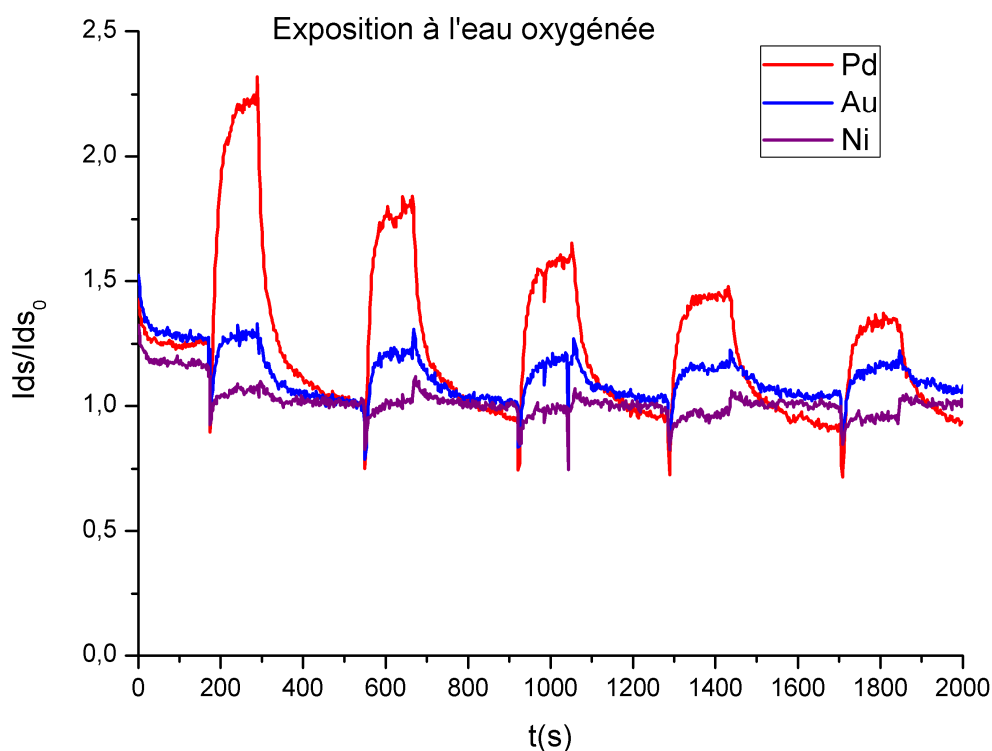


Figure 102. Variation en temps réel du courant normalisé sous l'exposition à 5 concentrations différentes de peroxyde d'hydrogène.

Pour interpréter ce comportement, nous avons exposé le même composant à un mélange d'air et de vapeur d'eau, généré par la même technique de léchage à température ambiante. La réponse à l'eau des trois transistors testés est la même et conduit à une diminution du courant avec une constante de temps de 8 secondes et une variation de signal de 60%.

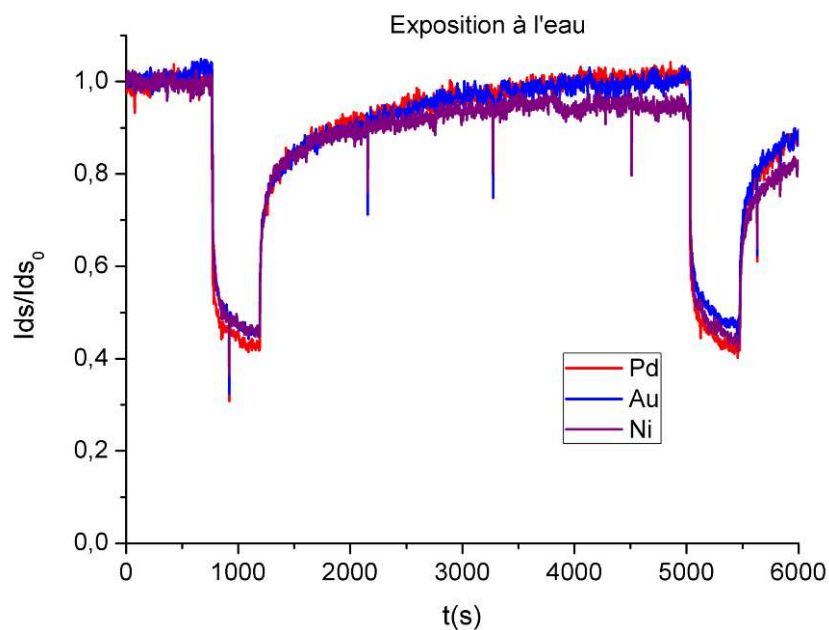


Figure 103. Variation du courant normalisée sous l'effet de l'eau

On peut donc conclure des observations précédentes que l'augmentation relative de courant sous l'effet d'un mélange eau- peroxyde d'hydrogène est principalement due au peroxyde et qu'elle est différente d'un métal à l'autre.

En considérant deux phénomènes antagonistes sur la conduction liés l'un à l'eau, l'autre au peroxyde, nous pouvons extraire des paramètres de variation du signal pour chaque métal. Par régression, on extrait ainsi un temps de réponse de 3 secondes, attribué à l'eau, et un temps de réponse au peroxyde de 15 secondes. En estimant à 1 ppm la tension de vapeur lors de la première exposition, nous obtenons par exemple une sensibilité de 2.10^7 pour la détection de H_2O_2 avec le transistor à électrode en palladium.

Les résultats obtenus montrent, en outre, que notre capteur est capable de détecter sélectivement un mélange d'eau et de peroxyde d'hydrogène.

La détection sélective de peroxyde d'hydrogène ouvre ainsi la voie à la détection d'explosifs peroxydés mais aussi à des marchés dans le secteur biomédical. En effet, la présence d'eau oxygénée dans l'air expiré est le signe d'une insuffisance respiratoire aiguë hypoxémique [123]

Nous avons démontré dans ce paragraphe les possibilités de détection sélective de simulant de gaz d'attaque d'une part et de précurseur d'explosif d'autre part.

V.5. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons montré que l'utilisation de tapis est totalement pertinente pour la réalisation de détecteurs de gaz à base de CNTFET. Cependant le problème de sélectivité de ce type de capteur se pose. Pour y répondre, nous avons présenté les différentes technologies utilisées pour réaliser une détection sélective ; chacune d'elle repose sur des procédés de fonctionnalisation différents allant de la fonctionnalisation du tapis de nanotubes avec des polymères, à l'utilisation de couches auto-assemblées pour fonctionnaliser les électrodes, en passant par la décoration des nanotubes par des nanoparticules métalliques.

Nous avons ensuite exposé le concept de matrice de transistors à tapis de nanotubes à électrodes différenciées plus simple à mettre en œuvre que les techniques précédemment citées et donc finalement moins onéreuses à fabriquer. Les aspects technologiques sont ensuite présentés pour réaliser de tels capteurs grâce à des techniques simples de lithographie et une méthode originale, adaptée à de grandes surfaces, de dépôt par spray de nanotubes de carbone.

Nous avons pu démontrer, à travers les résultats obtenus que le principe de détection par une matrice de transistors pouvait s'appliquer à la détection sélective de différents analytes. Ainsi, dans un premier temps, nous avons pu démontrer que l'oxygène agissait principalement sur la jonction métal-nanotube en modifiant la barrière Schottky. Ensuite, nous avons démontré que, selon le métal d'électrode utilisé, la réponse du transistor n'avait pas la même amplitude pour le NO_2 ou le NH_3 . Le même constat a été fait avec des gaz plus spécifiques à l'application sécuritaire comme le DMMP et l'eau oxygénée. Chacun de ces analytes présentait des limites de détection inférieures au ppm et une limite de détection de 200ppb pour le NO_2 a été

démontrée. La détection sélective de DMMP et de peroxyde d'hydrogène nous permet d'envisager des applications en détection de gaz d'attaque et en détection d'explosif.

Une étude plus poussée devra compléter l'analyse effectuée ici : en s'appuyant sur la base technologique développée elle permettra d'enrichir la base de données de gaz détectés et les réponses relatives à différentes concentrations pour chacun d'entre eux.

Il serait pertinent d'utiliser des outils d'analyse multi variés afin d'interpréter les résultats obtenus et simplifier ainsi le travail d'interprétation d'un opérateur. Nous avons développé un outil d'analyse de composante principale au cours de cette thèse ; cependant, la quantité de données accumulées n'a pas permis de construire une base de résultats suffisamment large pour utiliser un tel outil. D'autres méthodes d'analyse discriminantes, comme les réseaux de neurones et l'analyse factorielle, pourraient également être envisagées.

Bibliographie

- [109] J. P. Novak, E. S. Snow, E. J. Houser, D. Park, J. L. Stepnowski, et R. A. McGill, « Nerve agent detection using networks of single-walled carbon nanotubes », *Applied physics letters*, vol. 83, no. 19, p. 4026-4028, 2003.
- [110] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, L. Delzeit, et M. Meyyappan, « A gas sensor array using carbon nanotubes and microfabrication technology », *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, p. H100, 2005.
- [111] A. Yijiang Lu et, « A carbon-nanotube-based sensor array for formaldehyde detection », *Nanotechnology*, vol. 22, no. 5, p. 055502, 2011.
- [112] C. Staii, A. T. Johnson, M. Chen, et A. Gelperin, « DNA-Decorated Carbon Nanotubes for Chemical Sensing », *Nano Lett.*, vol. 5, no. 9, p. 1774-1778, oct. 2011.
- [113] M. Delalande et al., « Chemical functionalization of electrodes for detection of gaseous nerve agents with carbon nanotube field-effect transistors », *Chem. Commun.*, 2011.
- [114] P. BONDAVALLI, P. LEGAGNEUX, P. LE BARNY, D. PRIBAT, et J. NAGLE, (EN) CONDUCTIVE NANOTUBE OR NANOWIRE FET TRANSISTOR NETWORK AND CORRESPONDING ELECTRONIC DEVICE, FOR DETECTING ANALYTES. WO Patent WO/2006/128,828, 2006.
- [115] A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, et J.-C. P. Gabriel, « Gas Sensor Array Based on Metal-Decorated Carbon Nanotubes », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 42, p. 21014-21020, oct. 2006.
- [116] J. Kong, M. G. Chapline, et H. Dai, « Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors », *Advanced Materials*, vol. 13, no. 18, p. 1384-1386, 2001.
- [117] P. Qi et al., « Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection », *Nano letters*, vol. 3, no. 3, p. 347-352, 2003.
- [118] A. Star et al., « Preparation and Properties of Polymer-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes », *Angewandte Chemie*, vol. 113, no. 9, p. 1771-1775, 2001.

- [119] K. H. An, S. Y. Jeong, H. R. Hwang, et Y. H. Lee, « Enhanced Sensitivity of a Gas Sensor Incorporating Single-Walled Carbon Nanotube–Polypyrrole Nanocomposites », *Advanced Materials*, vol. 16, no. 12, p. 1005-1009, 2004.
- [120] J.-H. Lim, N. Phiboolsirichit, S. Mubeen, M. A. Deshusses, A. Mulchandani, et N. V. Myung, « Electrical and gas sensing properties of polyaniline functionalized single-walled carbon nanotubes », *Nanotechnology*, no. 7, p. 075502, 2010.
- [121] Y. Chen, Y. D. Lee, H. Vedala, B. L. Allen, et A. Star, « Exploring the Chemical Sensitivity of a Carbon Nanotube/Green Tea Composite », *ACS Nano*, vol. 4, no. 11, p. 6854-6862, nov. 2010.
- [122] Ting Zhang et al., « Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors », *Nanotechnology*, vol. 19, no. 33, p. 332001, 2008.
- [123] J. I. Sznajder et al., « Increased hydrogen peroxide in the expired breath of patients with acute hypoxemic respiratory failure. », *Chest*, vol. 96, no. 3, p. 606, 1989.

Conclusion Générale

Cette thèse avait pour but de développer de nouveaux dispositifs de détection d'analytes gazeux, dans le cadre d'applications à la sécurité civile. Les objectifs dans ce domaine sont de réduire à la fois les seuils de sensibilité, les coûts de fabrication, la taille mais également la sélectivité des dispositifs utilisés. Les transistors à nanotubes de carbone présentent ainsi une alternative intéressante aux dispositifs classiques du fait de leur compacité et de leur faible consommation. Le travail de cette thèse s'est donc concentré sur la réalisation de manière reproductible de ces dispositifs mais également sur le développement d'une technologie les rendant plus sélectifs.

Synthèse

Dans un premier chapitre, nous avons d'abord introduit les besoins liés aux applications dans le domaine de la sécurité civile et en particulier pour la détection de gaz d'attaque, d'explosifs et de drogues. Puis, après une introduction aux notions d'interaction gaz solide, nous avons présenté les différentes techniques de transduction utilisées actuellement pour la détection gazeuse en soulignant les qualités et les faiblesses de chacun des dispositifs. Parmi eux, les détecteurs potentiométriques ne sont pas les plus utilisés car ils sont complexes à mettre en œuvre. Cependant l'avènement des nanotechnologies et des nanotubes de carbone en particulier, a ouvert la voie à de nouvelles architectures pour ce type de capteur : les transistors à nanotubes de carbone.

Pour comprendre le mode de fonctionnement de ces dispositifs nous avons d'abord détaillé dans un second chapitre les propriétés morphologiques et électroniques des nanotubes de carbone monoparoi. Nous avons ainsi pu souligner que 1/3 d'entre eux étaient métalliques, et les 2 autres tiers semi-conducteurs. Cependant nous avons présenté la technique CoMoCat, commercialisée par la société SWeNT, qui permet de produire des poudres de nanotubes pouvant contenir 90% de semi-conducteurs et donc plus fiable pour réaliser des transistors.

Le fonctionnement des transistors à un seul nanotube de carbone est présenté lors du troisième chapitre. Il permet de présenter un modèle simple pour analyser l'influence de différents paramètres expérimentaux : métaux d'électrodes, diamètre du nanotube, effet d'hystérésis et présence d'analytes gazeux. Or ce dispositif se comporte comme un transistor à barrière de Schottky. Nous avons démontré qu'à de faibles concentrations les analytes gazeux agissaient principalement au niveau du contact métal-nanotubes modifiant ainsi l'injection de charge dans les dispositifs. C'est à partir de cette constatation que nous avons proposé une matrice de transistors à nanotubes de carbone avec des électrodes diversifiées pour réaliser une détection sélective à l'aide de ces dispositifs.

Cependant la difficulté à réaliser des transistors à nanotubes uniques reproductibles nous a poussés à utiliser des tapis de nanotubes de carbone. Or

parmi les techniques disponibles, la technique de spray nous a paru la plus pertinente pour réaliser ces dispositifs en grand nombre. Nous avons donc détaillé dans le quatrième chapitre notre technologie de dépôt de nanotubes de carbone à l'aide d'un aérographe robotisé. Nous avons ainsi pu démontrer que cette technique permet d'obtenir des transistors à nanotubes reproductibles et proposant une modulation des barrières Schottky importante.

Cette technique nous a permis de mettre en place des dispositifs à transistors à nanotubes de carbone avec 4 métaux puis de tester l'influence de NO₂, de NH₃ et de DMMP sur ces dispositifs démontrant une sélectivité entre ces trois gaz et des seuils de sensibilité pouvant atteindre 200ppb pour le NO₂. De plus, nous avons pu évaluer les performances de ce type de dispositif sur un mélange de vapeur d'eau et de peroxyde d'hydrogène(H₂O₂) qui a confirmé la possibilité de discriminer les deux analytes à l'aide d'une matrice de transistors. Cette mesure ouvre la voie à la détection d'autres explosifs peroxydés.

Perspectives

Ces capteurs, à faible coût de fabrication, consomment très peu d'énergie (de l'ordre de la dizaine de μW). Leur utilisation dans des dispositifs sur le terrain est donc envisageable même si la construction d'une base de données plus complète est nécessaire. D'autre part, des tests de fiabilité, de reproductibilité et de robustesse devront confirmer ceux entrepris pour transformer ces capteurs en produits. Leur temps de remise à zéro, relativement long, permet d'envisager leur utilisation en tant que dosimètres. Cette problématique de remise à zéro n'a pas été traitée dans le cadre de ce manuscrit, mais fait l'objet de recherches au sein de Thalès pour confirmer ou infirmer les démonstrations faites dans la littérature.

D'un point de vue technologique un certain nombre d'améliorations pourront être ajoutées à la plateforme de détection déjà développée.

La production commerciale de nanotubes avec une concentration en semi-conducteurs beaucoup plus importante a été développée depuis quelques années par la société Nanointegris © permettant d'atteindre des concentrations en nanotubes mono-dispersés en chiralité et semi-conducteurs proches de 99%. L'utilisation de ces nouvelles sources de nanotubes devrait permettre d'augmenter les niveaux de courant des transistors obtenus et ainsi diminuer le bruit de mesures et donc potentiellement améliorer les seuils de sensibilité de nos capteurs.

Grâce à ces matrices de transistors, nous avons été capables de détecter la présence d'analytes en nombre restreint, une étude plus systématique de nombreux analytes permettrait de compléter une base de données. De plus, l'implémentation d'un outil mathématique de traitement de données devrait permettre d'ajouter une intelligence au système et faciliter l'interprétation pour des mélanges plus complexes.

Enfin la création d'un système micro-électronique spécifique embarqué pour alimenter, récolter, amplifier et transmettre les signaux générés par le capteur devra être intégrée pour permettre d'accéder aux marchés visés.

Annexe A

Réalisation technologique des électrodes

Pour obtenir des électrodes métalliques, nous utilisons technique de lift-off :

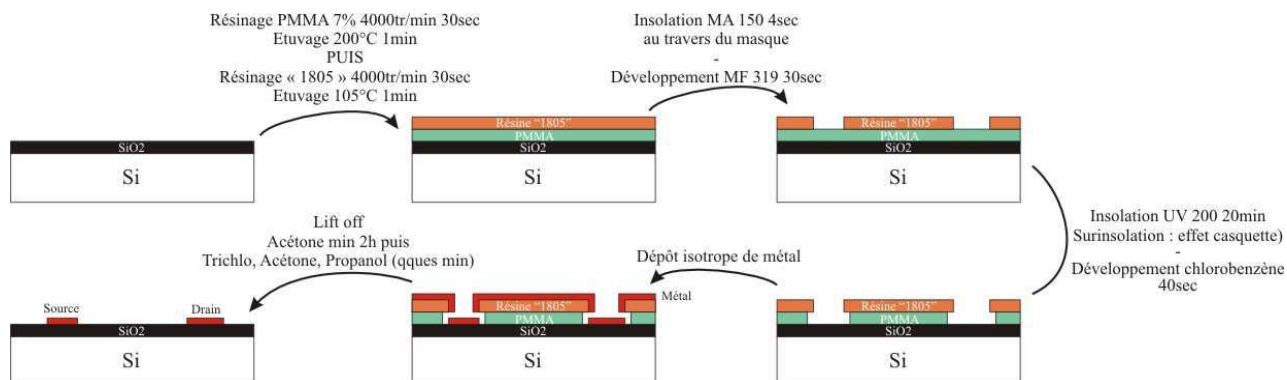


Figure 104. Etapes de lithographie pour réaliser un dépôt métallique

Le procédé de fabrication de notre wafer débute par un nettoyage avec trois solvants (trichloroéthylène/acétone/propanol) d'un substrat en silice.

Le profil casquette des résines est obtenu par:

- Spincoating de PMMA 7% 4000trs/min;
- Recuit 5 min 200°C ;
- Spincoating SPR1.2 4000trs/min ;
- Recuit 5 min 110°C ;
- Insolation 7 s (MA4) ;
- Développement MF319 40 s + rinçage EDI ;
- Intermixing ;
- Insolation 20 min UV 248 nm ;
- Développement chlorobenzène 50s + séchage immédiat.

La réalisation d'un profil casquette permet, lors du lift-off, à la résine de ne pas accrocher le métal en s'enlevant et ainsi de ne pas former de bourrelets sur les bords de l'électrode. En effet lors de l'insolation de la seconde résine, la première (celle du dessous) est sur-insolée par réflexion et des poches se forment ; le dépôt métallique ne touchera alors pas la résine inférieure, en l'occurrence la PMMA.

Suivent ensuite les étapes de dépôt de métal avec une sous couche de titane pour promouvoir l'adhérence du dépôt :

- Dépôt par évaporation de Ti (5 nm) + Métal (35 nm) ;
- Lift-off;
- Plasma O₂ pour éliminer les résidus de résine.

Les étapes sont ensuite répétées pour obtenir des électrodes de chaque métal.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la réalisation d'un capteur d'espèces chimiques gazeuses à partir de transistors à nanotubes de carbone à effet de champs (i.e. CNTFET). Cette nouvelle génération de capteurs présente de nombreux avantages : compacts et bas coût, ils peuvent être intégrés dans des systèmes de détection ultrasensibles et autonomes. Ils sont destinés à des applications de sécurité civile ponctuelle ou en réseau comme la détection de gaz d'attaque ou d'explosifs.

Nous proposons la réalisation de transistors à tapis aléatoires de nanotubes de carbone. L'utilisation de ces tapis permet de résoudre les problèmes de fabrication en quantité et de reproductibilité rencontrée avec les transistors à un seul nanotube.

La première partie de nos travaux repose sur la mise au point d'une méthode de dépôt de tapis de nanotubes à l'aide d'un aérographe assisté d'un robot automatisé: des poudres commerciales de nanotubes de carbone sont mises en solution puis déposées de manière aléatoire par atomisation de micro gouttes de solvant. Les tapis ainsi obtenus permettent de réaliser en grand nombre de transistors avec des performances électriques reproductibles.

La seconde partie présente le développement d'une matrice de transistors composée par des électrodes de différente nature (platine, palladium, or, nickel, titane) afin de répondre au problème de la sélectivité pour la détection gazeuse rencontré par ce type de dispositif. Ainsi nous discriminons les gaz en réalisant une empreinte électronique exploitant la modification spécifique des caractéristiques des différentes jonctions métal/nanotubes, et donc des caractéristiques de transfert des CNTFETs. Notre capteur présente une sensibilité et une sélectivité à l'ammoniac, au dioxyde d'azote, au diméthyle methylphosphonate (simulant du gaz sarin) et à l'eau oxygénée. La production en grand nombre de ces éléments permet de valider le potentiel industriel de ces capteurs.

Mot clés : capteur chimique, détection, sécurité, explosif, gaz d'attaque, miniaturisation, nanotubes de carbone, transistor, barrière Schottky, spray, sélectivité.

Abstract

This work focuses on sensor based on carbon nanotube field effect transistors (i.e. CNTFETs) modulated chemically. This new generation of sensors has many advantages: compact and inexpensive, they can be integrated in ultrasensitive and autonomous detection systems. The civilian security market is targeted, particularly punctual and network detection of warfare and explosive agent.

In order to achieve a scalable and highly reproducible fabrication, which is not possible for a single carbon nanotube transistor, we propose to achieve CNTFETs using random mats of Single Wall carbon nanotubes (CNT).

The first part of our work has dealt with the development of a deposition method of CNT mats using an airbrush technique assisted by an automated robot. Commercial carbon nanotubes powders are dispersed in a specific solvent and then deposited randomly by atomization of micro droplets on a hot substrate. The random mats obtained with this technique are extremely uniform (density) and allow to achieve arrays of CNTFETs with reproducible electrical characteristics.

The second part has concerned the development of an array of CNTFETs with different metal electrodes (platinum, palladium, gold, nickel, titanium) to address the problem of selectivity of this kind of device. We identify a sort of electronic fingerprinting exploiting the specific interaction of each gas with each metal/SWCNTs junction. This interaction changes in an extremely specific way the transfer characteristics of the CNTFETs. We have demonstrated a sensitivity and selectivity to ammonia, nitrogen dioxide, and dimethyl methylphosphonate (sarin gas simulant) and hydrogen peroxide. These devices, thanks to their relatively low cost fabrication and high selectivity, have the potential to strike the market within a few years.

Keywords: chemical sensor, miniaturization, detection, security, explosive, warfare agent, carbon nanotubes, transistor, Schottky barrier, spray, selectivity.