



Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

Conductivité et Dopage des Nanotubes de Carbone et du Graphène : Approche Numérique Appuyée par l'Expérimentation Raman

1

DAMIEN TRISTANT

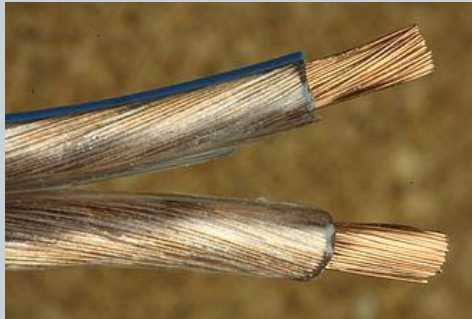
**ECOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIERE
INSA-TOULOUSE**

**IANN C. GERBER – LPCNO
PASCAL PUECH – CEMES**

PRES & RÉGION MIDI-PYRÉNÉES

Objectifs scientifiques – exposé du sujet

2

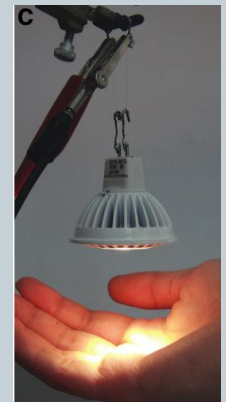


- ✓ Résistivité (à 20°C) : $r = 1.68 \times 10^{-8} \text{ Wm}$
- ✓ Amélioration de la pureté : gain de 5% /1 siècle

ALTERNATIVE

- ✓ Progrès technologiques¹ : fibres ultra-longues de nanotubes de carbone alignés
- ✓ Dopage des fibres : se rapprocher des propriétés électriques des fils de cuivre

Fibres	SWCNTs	DWCNTs	DWCNTs + HSO ₃ Cl	DWCNTs + I ₂
	Transport inter-tubes		Dopage + Transport inter-tubes	
$\rho_{\text{CNTs}} / \rho_{\text{cuivre}}$	100 [2]	44	9	7.5 [2]
Stabilité (à 20°C)	-	-	Stable	Instable



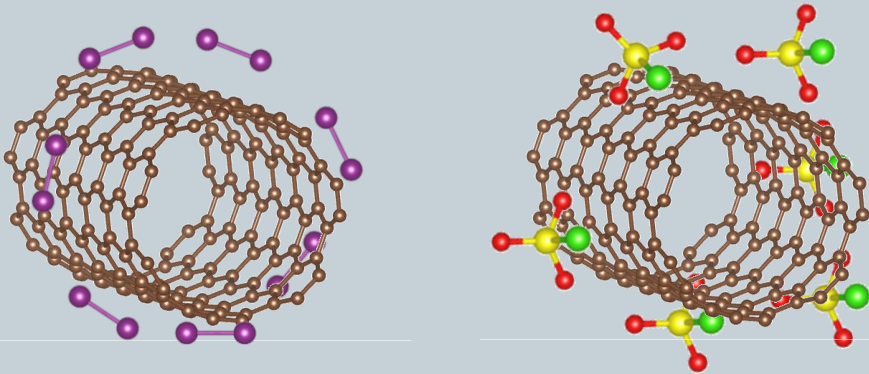
¹ N. Behabtu *et al*, *Science*, **339**, 182 (2013) / ² Y. Zhao *et al*, *Sci. Rep.*, **1** (2011)

Objectifs scientifiques – exposé du sujet

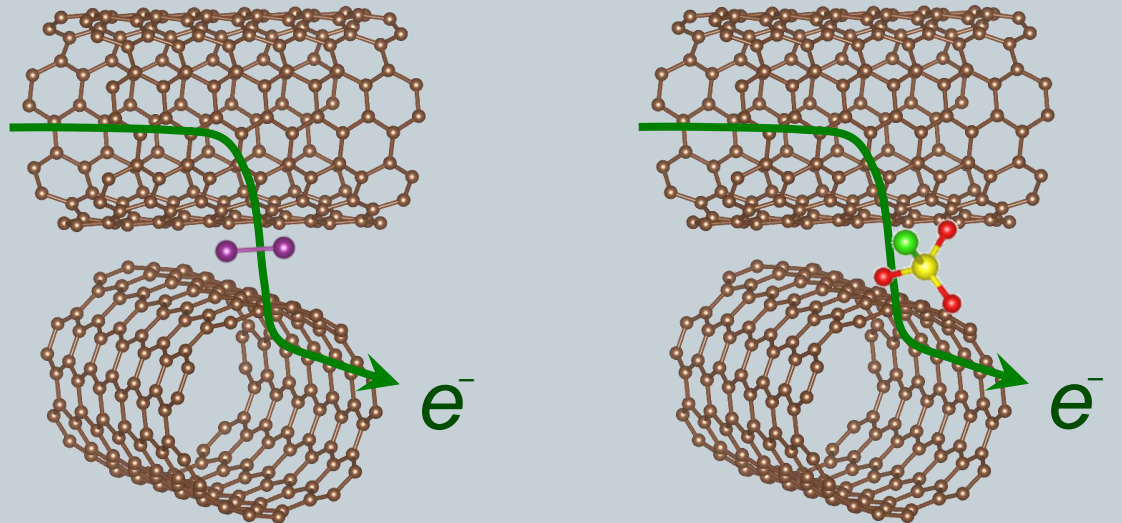
3

- Améliorer les propriétés électriques des fibres de CNTs :

Dopage



Transport inter-tubes



Objectifs scientifiques – exposé du sujet

4

- Comment y parvenir ?

Partie Théorique (2/3)

LPCNO (Dr. Iann C. Gerber)

Calculs : méthode DFT, Transport

- ✓ Stabilité thermique
- ✓ Propriétés de transfert de charges
- ✓ Propriétés de transport

Partie Expérimentale (1/3)

CEMES (Dr. Pascal Puech)

Spectroscopie Raman

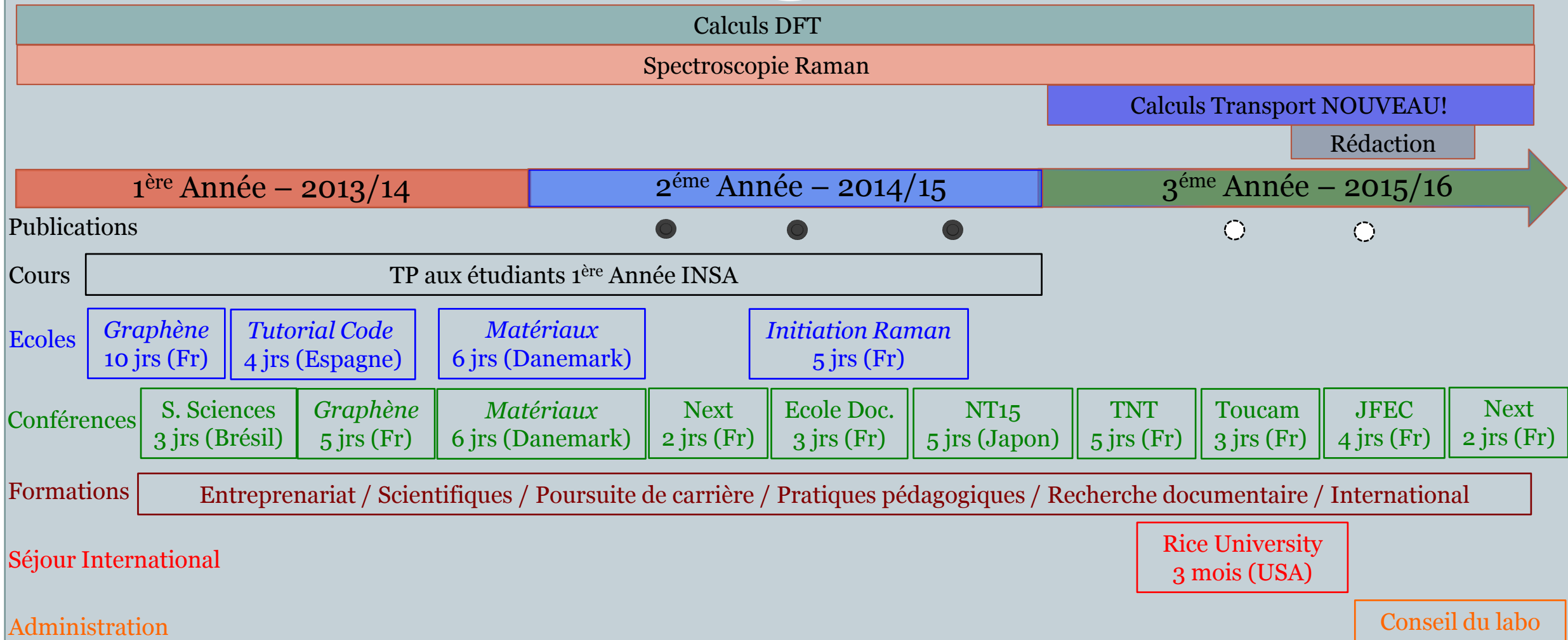
- ✓ Propriétés de transfert de charges
- ✓ Propriétés thermiques

Mesures de transport

- ✓ Fabrication & caractérisation de fibres dopées
(collaboration Rice University, USA)

Objectifs scientifiques – exposé du sujet

5

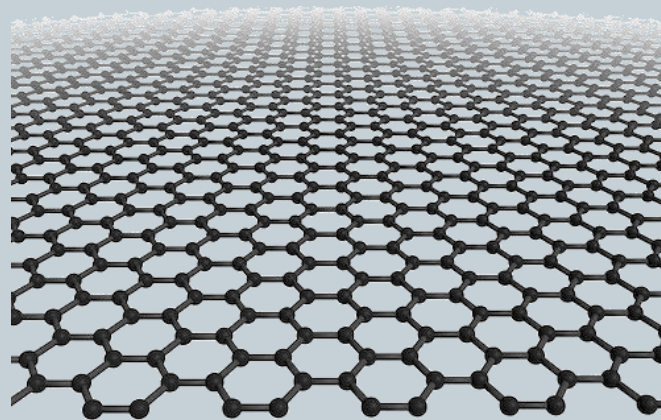


Avancement – Résultats acquis

6

J. Phys. Chem. C **119**, 12071-12078 (2015)

Système modèle : Graphène
= Nanotube de carbone de rayon de courbure infini

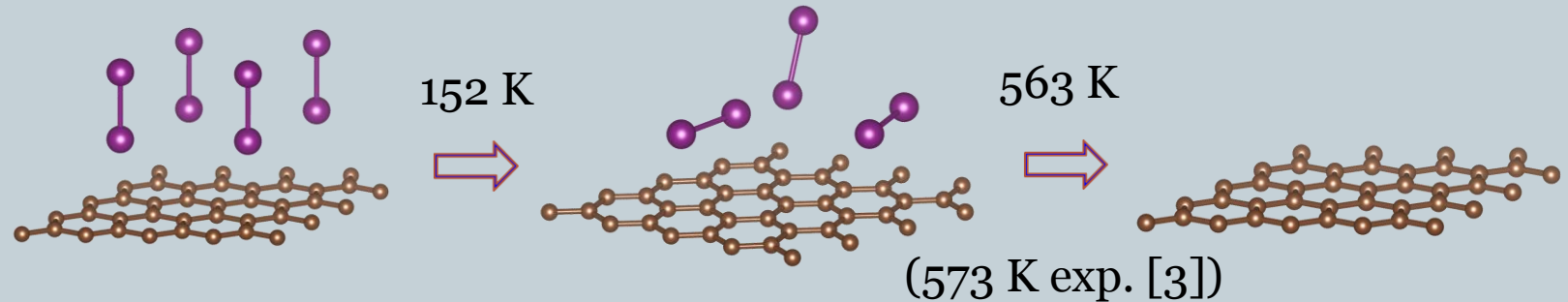


Avancement – Résultats acquis

7

J. Phys. Chem. C **119**, 12071-12078 (2015)

- Dopage du graphène à I₂



Recouvrement I ₂	100%	88%	0%
Densité surfacique de trous (10 ¹² cm ⁻²)	8 (10 Br ₂ exp. [4])	11	0

- ✓ Transition de phase du mode d'adsorption : I_{2⊥} ⇒ I_{2∥}
- ✓ Transfert d'électrons du graphène vers les molécules I₂

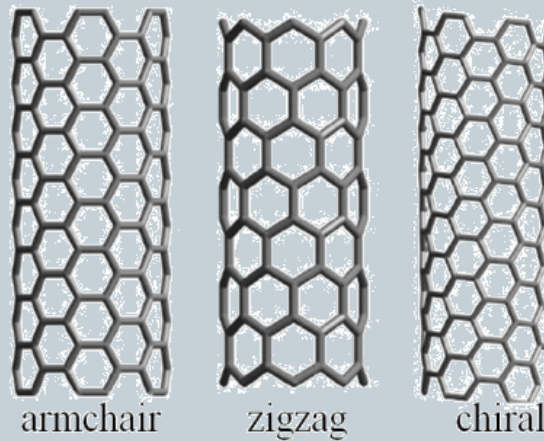
La conductivité du graphène peut être modifiée en ajustant la concentration des molécules I₂

³ L. D'Arsié *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 103103 (2015) / ⁴ Y. Chen *et al*, *ACS Nano*, **8**, 2943 (2014)

Avancement – Résultats acquis

8

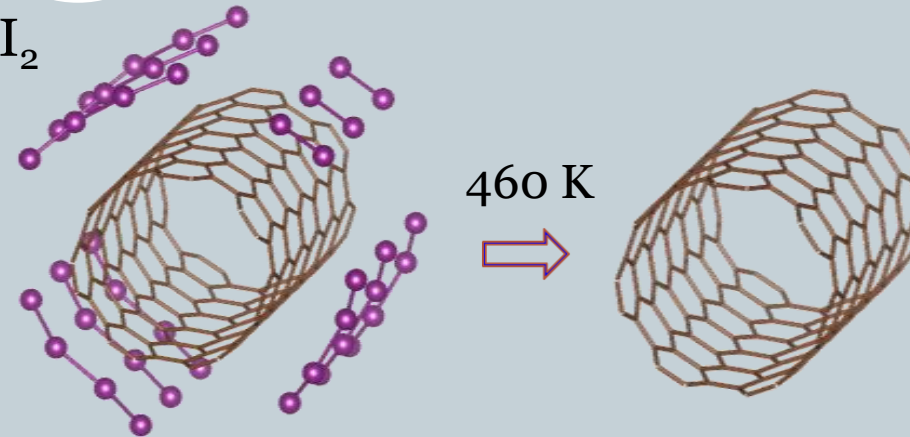
Dopage d'un nanotube de carbone de rayon de courbure fini



Avancement – Résultats acquis

9

- Dopage des nanotubes de carbone (CNTs) à I_2



Recouvrement I_2	100%	0%
I_2 & polyiodure (cm^{-1})	200 & 150	-
Transfert e^- ($/I_2$)	0.05	0

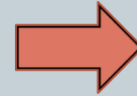
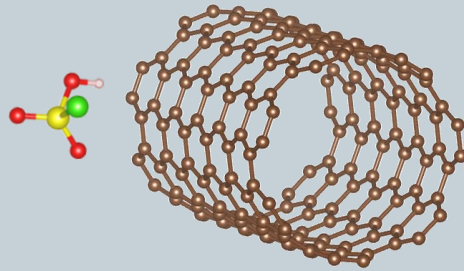
- ✓ Adsorption I_2 parallèle + Formation de complexes
- ✓ Transfert d'électrons du CNT vers les molécules I_2

La conductivité des CNTs peuvent être modifiée en ajustant la concentration des molécules I_2

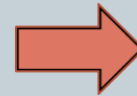
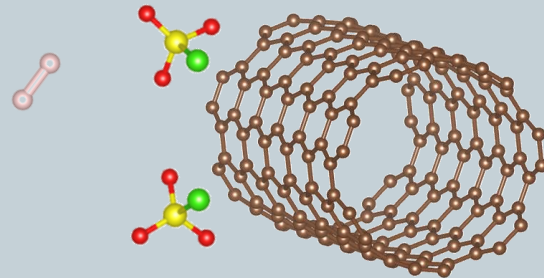
Avancement – Résultats acquis

10

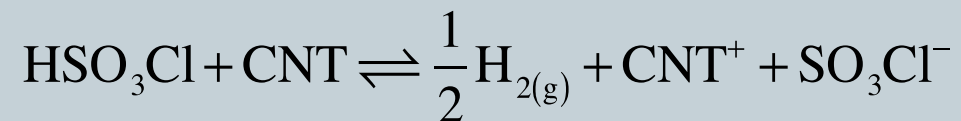
- Dopage des nanotubes de carbone (CNTs) avec des super-acides (HSO_3Cl)



✓ Aucun transfert de charge !



✓ Dopage p : **$0.84 e^- / \text{SO}_3\text{Cl}^-$**



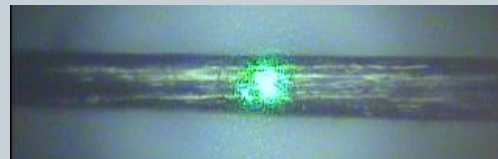
Le transfert de charge des CNTs vers les super-acides se produit par une réaction d'oxydo-réduction

Avancement – Résultats acquis

11

Soumis à *Nanoscale-RSC*

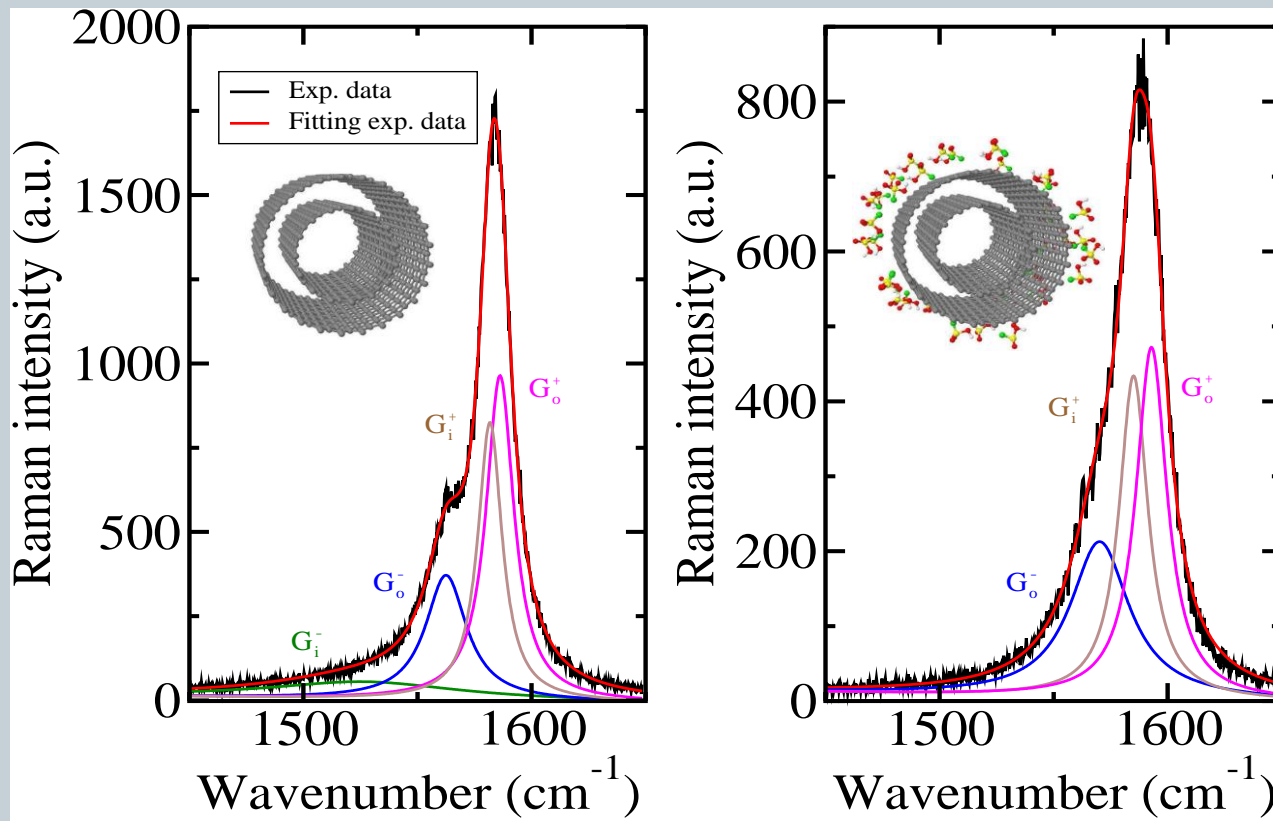
Dopage d'une fibre de nanotube de carbone double-feuillets alignés



Avancement – Résultats acquis

12

- Détermination du dopage par spectroscopie Raman



✓ Déplacement du niveau de Fermi (dernier état occupé) : -0.7 eV

✓ Fibre non dopée : $G = 4/3 G_o$

✓ Fibre dopée : $G = 20/3 G_o$

Dopage à HSO_3Cl augmente la conductivité d'un facteur 5

a) Intérêt du caractère interdisciplinaire

13

Fabriquer des matériaux
– Fibre & Composites –
Optimisant leurs propriétés
électriques

– Avant 2013 –
(Domaine des matériaux)
Approches Classiques
& Empiriques

– En 2016 –

(Domaine de la physique théorique s'appuyant sur l'expérience)

Théorie (LPCNO)

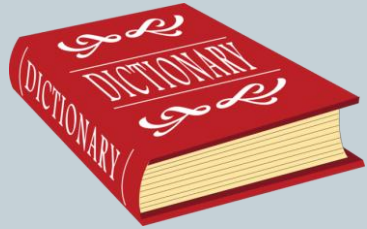
Expérience (CEMES)

- Nouvelle approche, plus rigoureuse :
Rupture avec le passé
- Etude à l'échelle moléculaire :
Physique quantique
- Elaboration de nouvelles théories

- Valider ou contredire la théorie
- Vérifier les approximations

b) Difficultés rencontrées

14



➤ Maîtriser plus de vocabulaire & rapidement

PHYSICIENS

CHIMISTES

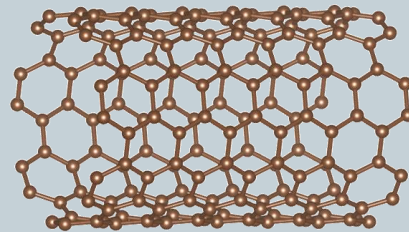
Fabriquer des matériaux
– Fibre & Composites –
Optimisant leurs propriétés
électriques

THEORICIENS

EXPERIMENTATEURS



➤ Gérer son temps



+



=



➤ Concevoir des systèmes

Perspectives :

a) pour le doctorant

15

Décembre 2015 – Février 2016 :

*Fabrication et caractérisation des propriétés électrique de fibre de
CNTs dopées*

Université de Rice, à Houston (USA)

Pr. Dr. Matteo Pasquali & Pr. Dr. Junichiro Kono



**Proposition d'un Postdoc : Amélioration des fibres de CNTs
DexMat Company (Pr. Dr. Matteo Pasquali)**



Perspectives :

b) pour le projet

16

– En 2016 –

- Valorisation des derniers résultats acquis : en cours

– En 2017 –



- Objectif : tester l'approche sur des polymères
 - Durée : 2 à 3 ans
 - Partenaires : identifiés
- Approche en rupture : pas de concurrents

Retour d'expérience des deux encadrants

17

Support Financier

- Bourse environnée (matériel, formations, conférences) : bon format
 - Problème de gestion financière au démarrage
- Frais de mission insuffisant pour financer un long séjour à l'étranger

Le Doctorant

- Difficultés d'avoir des étudiants directement efficaces (bi-compétences)
 - Projet ambitieux : aléas dans l'exécution entraînent des retards
- Très enrichissant : formation d'un expert capable d'aborder différentes communautés

Remerciements

18

