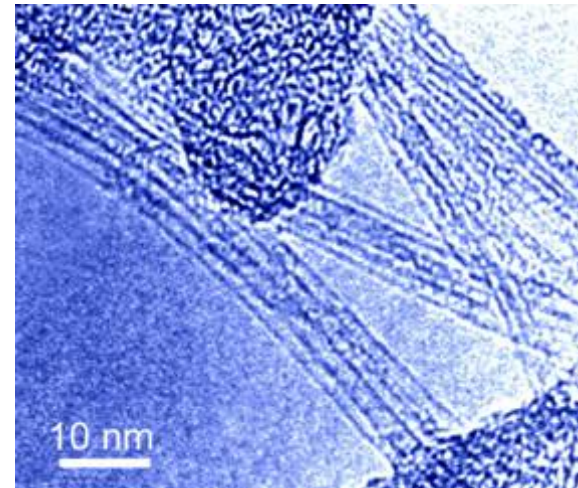
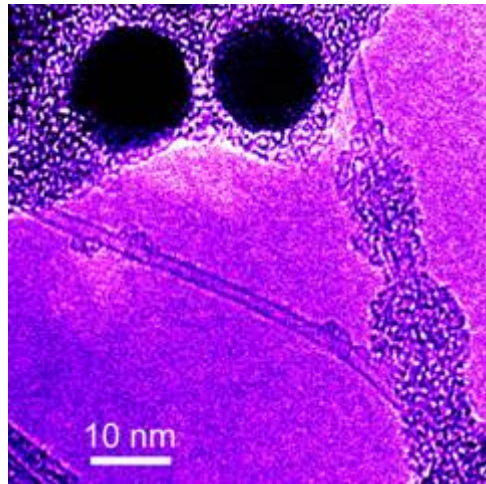


Les nanotubes de carbone :

Pourquoi suscitent-ils autant d'intérêts ?



Shaïma Enouz-Védrenne

Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM)
École Polytechnique UMR 7647 CNRS.

Équipe « NanoMaDe » Nanomaterials and Devices
École Polytechnique - Thales TRT

Plan de la présentation

• Qu'est ce qu'un nanotube de carbone?

- Définition
- Structures

• Comment sont-ils obtenus ?

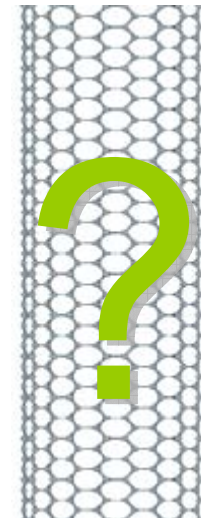
- Les techniques de synthèse
 - Voie Haute température
 - Voie Basse température

• Les propriétés des nanotubes de C ?

- Mécaniques
- Électroniques
- Chimiques

• Et les applications envisagées

- Biologie/Sciences de la vie
- Technologies de l'information
- Nanotechnologies/Nanomatériaux



LETTERS TO NATURE

Helical microtubules of graphitic carbon

Sumio Iijima

NEC Corporation, Fundamental Research Laboratories,
34 Miyukigaoka, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

THE synthesis of molecular carbon structures in the form of C_{60} and other fullerenes¹ has stimulated intense interest in the structures accessible to graphitic carbon sheets. Here I report the preparation of a new type of finite carbon structure consisting of needle-like tubes. Produced using an arc-discharge evaporation method similar to that used for fullerene synthesis, the needles grow at the negative end of the electrode used for the arc discharge. Electron microscopy reveals that each needle comprises coaxial tubes of graphitic sheets, ranging in number from 2 up to about 50. On each tube the carbon-atom hexagons are arranged in a helical fashion about the needle axis. The helical pitch varies from needle to needle and from tube to tube within a single needle. It appears that this helical structure may aid the growth process. The formation of these needles, ranging from a few to a few tens of nanometres in diameter, suggests that engineering of carbon structures should be possible on scales considerably greater than those relevant to the fullerenes.

NATURE · VOL 354 · 7 NOVEMBER 1991

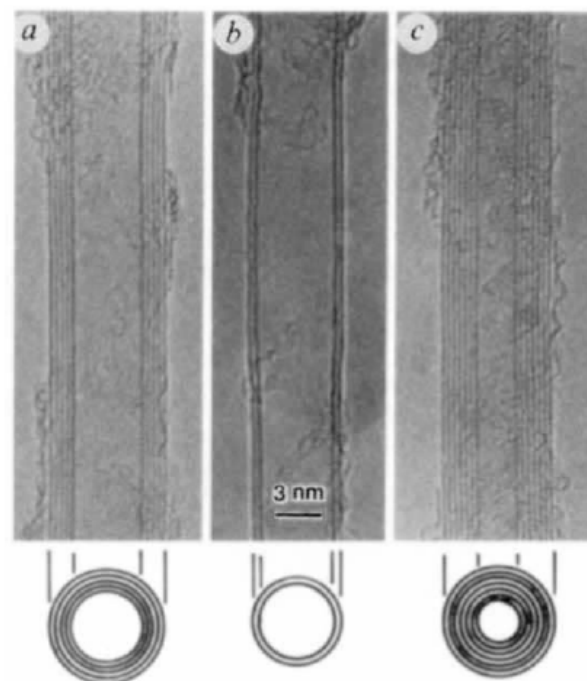
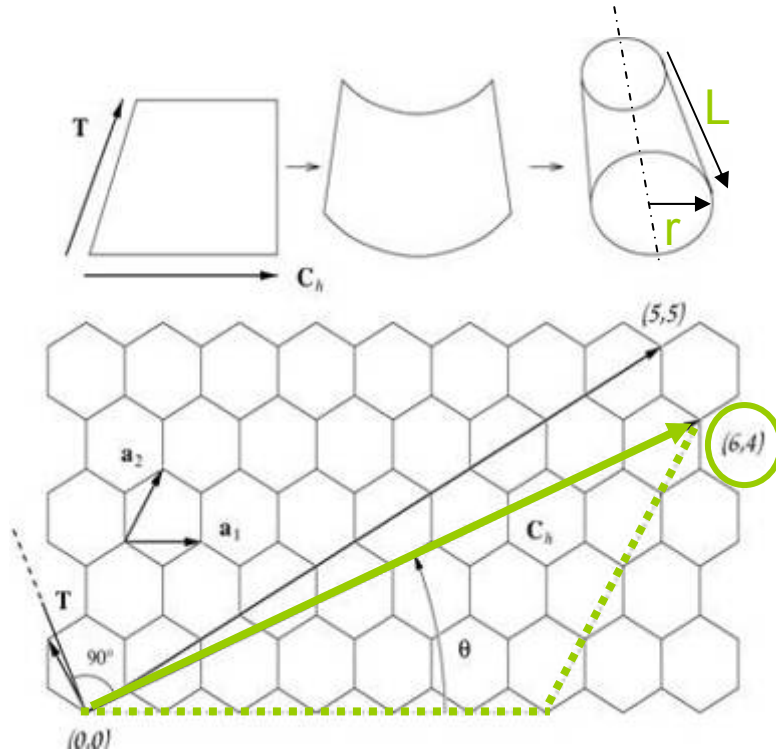


FIG. 1 Electron micrographs of microtubules of graphitic carbon. Parallel dark lines correspond to the (002) lattice images of graphite. A cross-section of each tubule is illustrated. *a*, Tube consisting of five graphitic sheets, diameter 6.7 nm. *b*, Two-sheet tube, diameter 5.5 nm. *c*, Seven-sheet tube, diameter 6.5 nm, which has the smallest hollow diameter (2.2 nm).

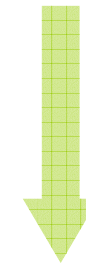
Qu'est ce qu'un nanotube de carbone ?

Description et configurations



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

avec (n, m) , les indices de Hamada



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

$$\theta = (\vec{a}_1, \vec{C}_h) = \arctan \frac{\sqrt{3}m}{m + 2n}$$

Ex tube **(6, 4)** : $\theta = 26^\circ$, diamètre = 0.68 nm, 447 atomes de C

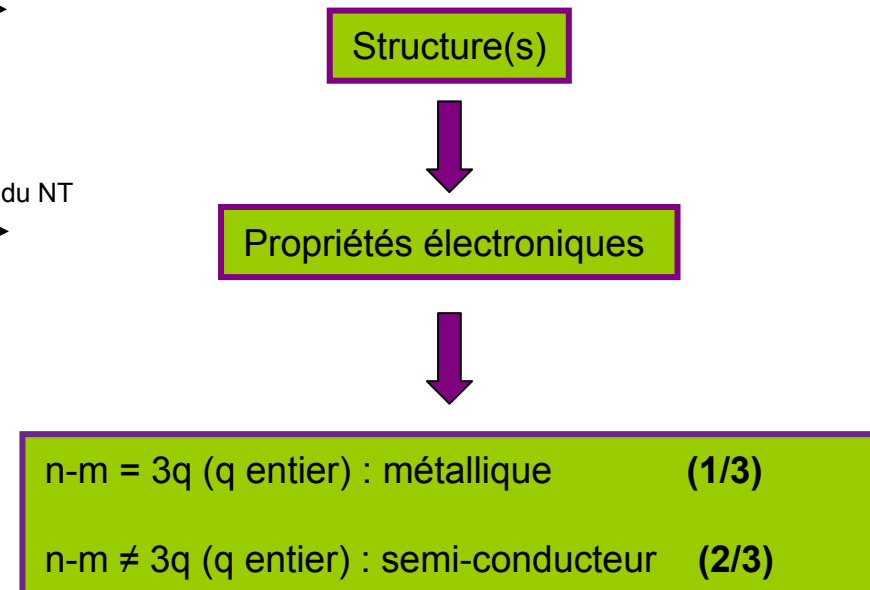
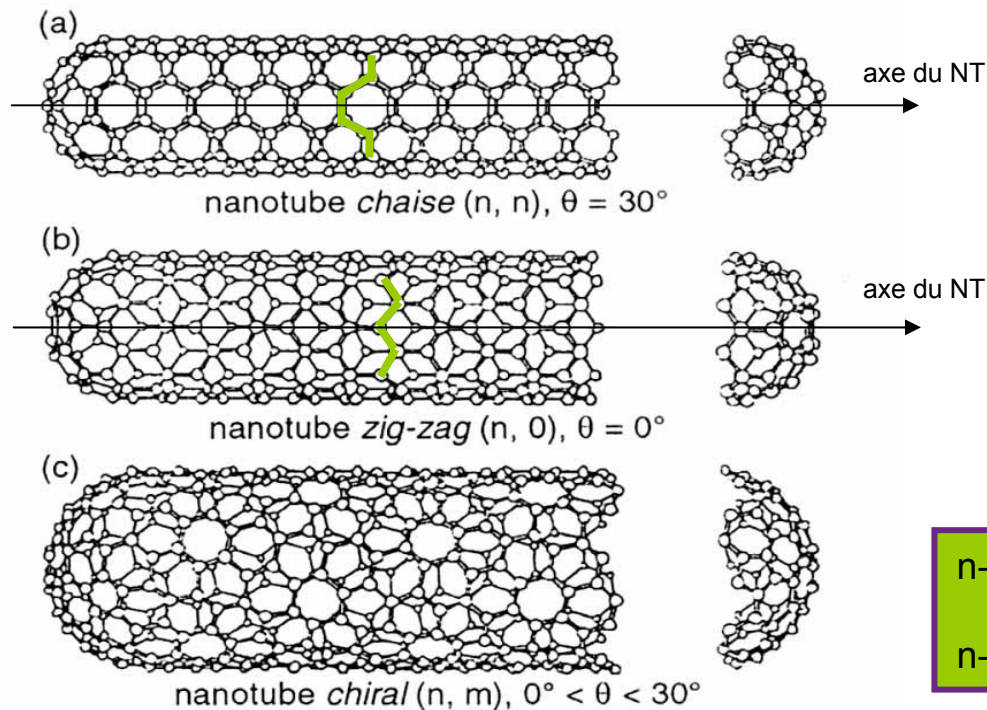
Qu'est ce qu'un nanotube de carbone ?

Description et configurations

Armchair ou chaise Lorsque l'axe du nanotube est perpendiculaire à une liaison C-C, $\theta = 30^\circ$ et indicé (n,n) .

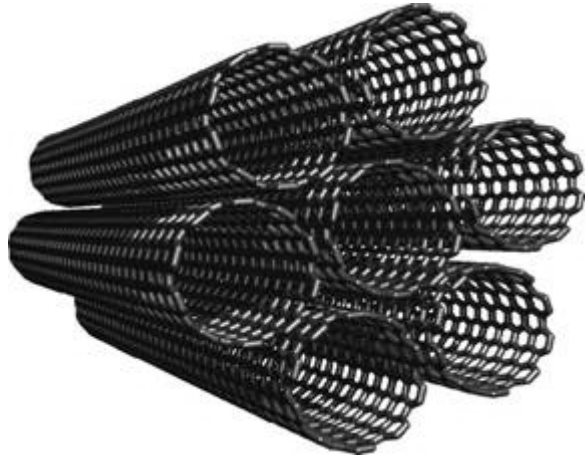
Zig-Zag Lorsque l'axe du nanotube est parallèle à une liaison C-C, $\theta = 0^\circ$ et indicé $(n,0)$ présentant comme dans le cas des nanotubes dits armchair, une symétrie miroir normale à l'axe du nanotube.

Chiraux Lorsque θ diffère de 0° ou 30° et indicé (n,m) avec $n \neq m$.



Structures possibles des nanotubes de carbone ?

Nanotubes monofeuillets (SWNTs)



Diamètre : 0.7 à 5 nm
Longueur : jusqu'à plusieurs dizaines de μm

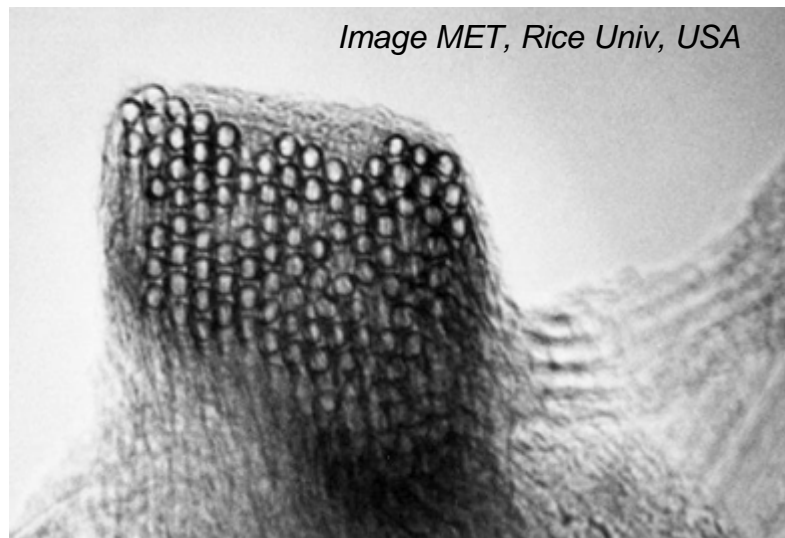


Image MET, Rice Univ, USA

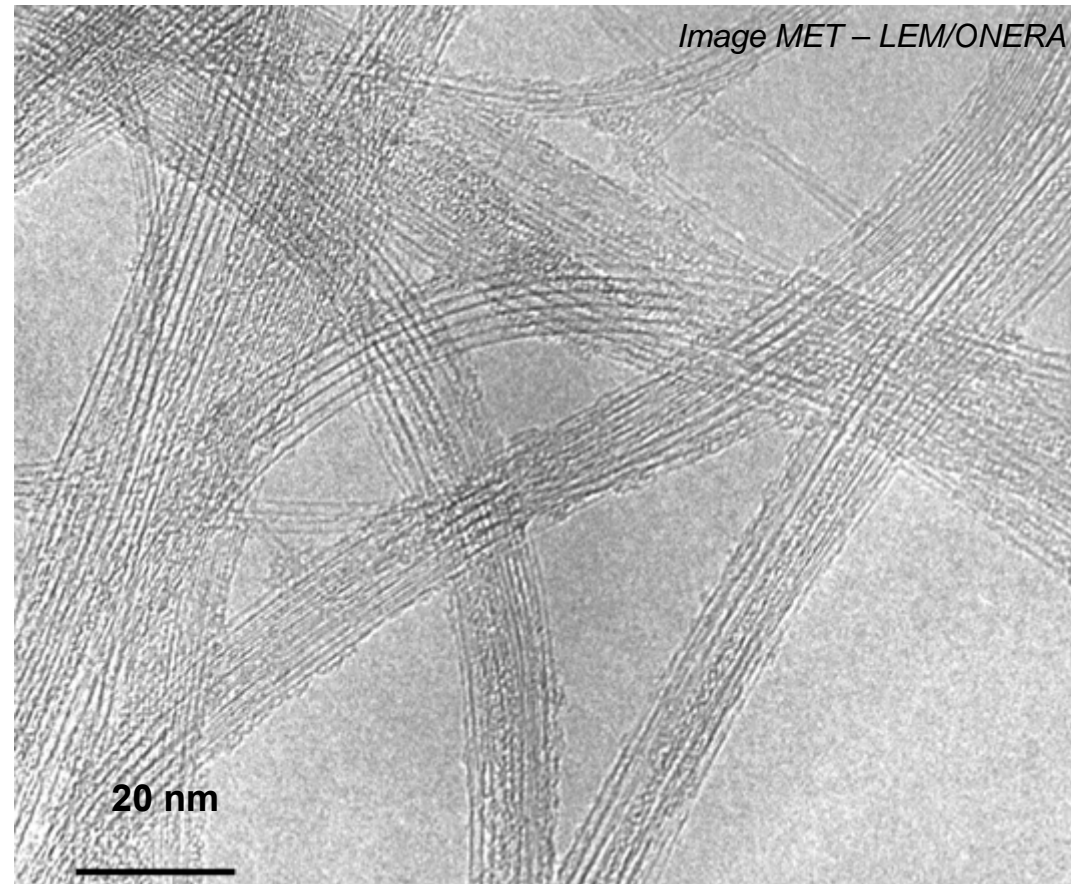


Image MET – LEM/ONERA

20 nm

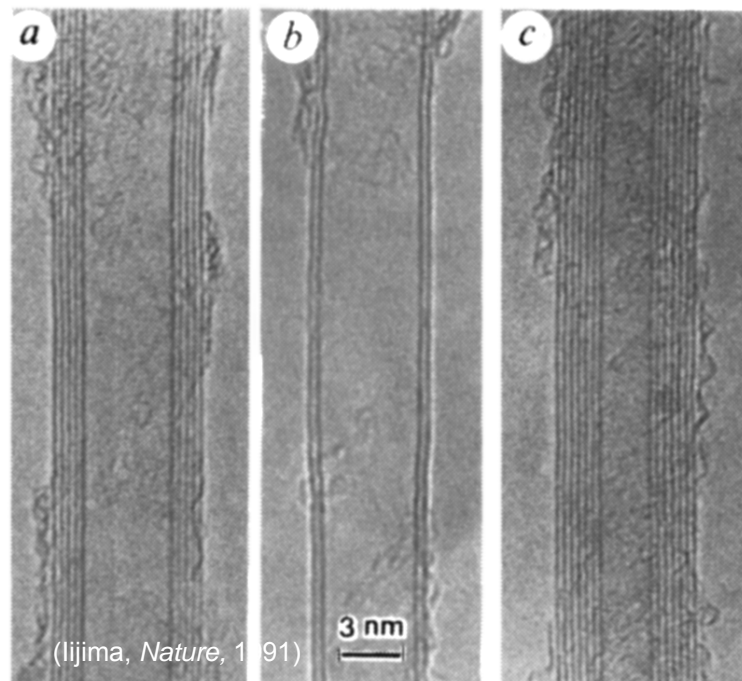
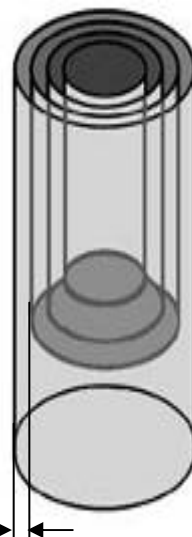
Structures possibles des nanotubes de carbone ?

Nanotubes multifeuillets (MWNTs)

cylindres concentriques

Diamètre : $2.5 \text{ nm} < D < 100 \text{ nm}$

Longueur : plusieurs μm



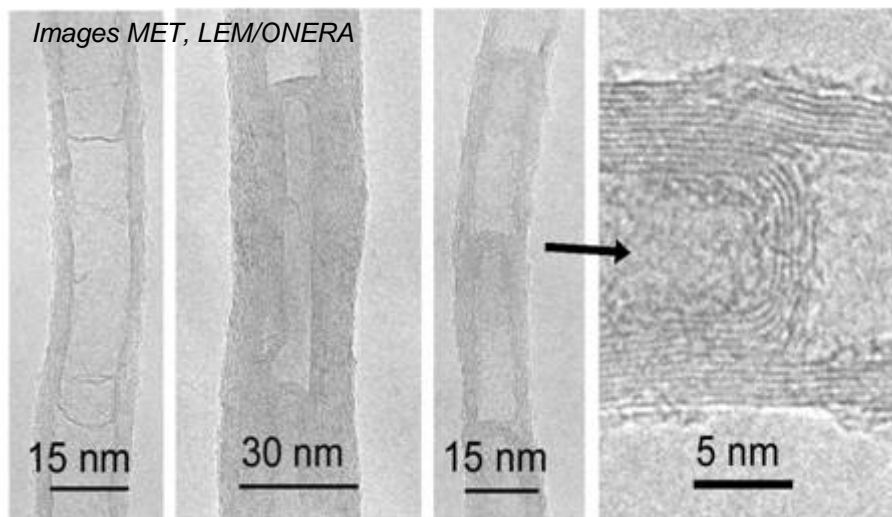
5 tubes



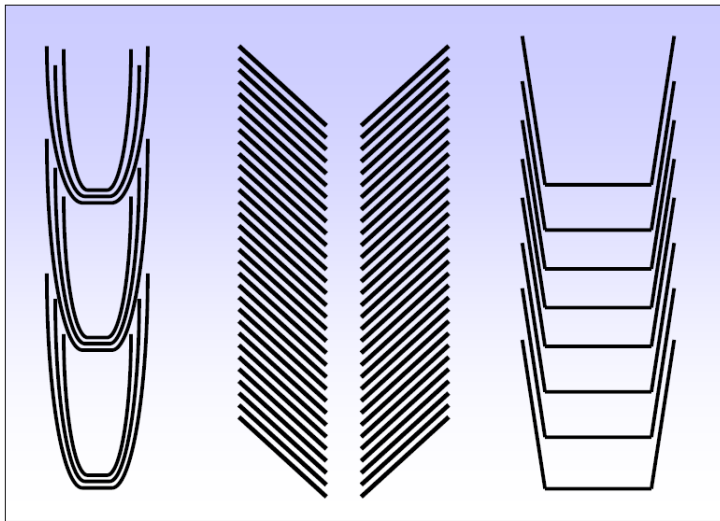
2 tubes
«bifeuillets»



7 tubes

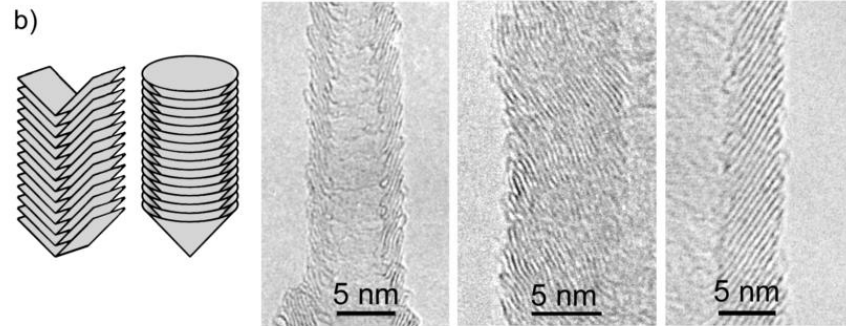


Autres formes et variétés chimiques de nanotubes ?

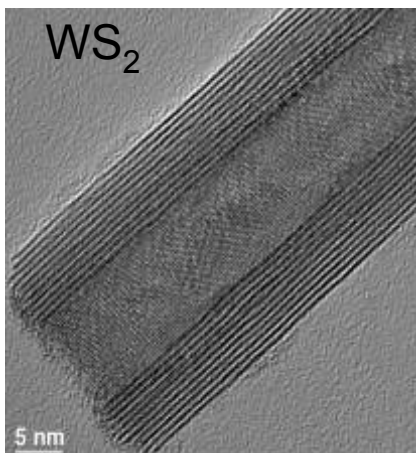


Bamboo like Herring bones Stacked cups

Nanotubes de C

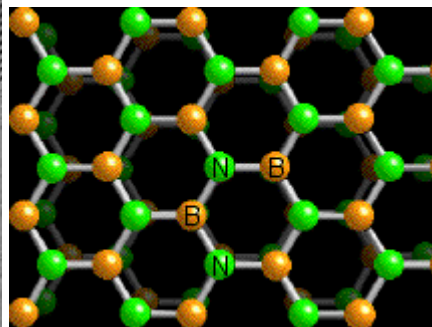


Nanotubes inorganiques



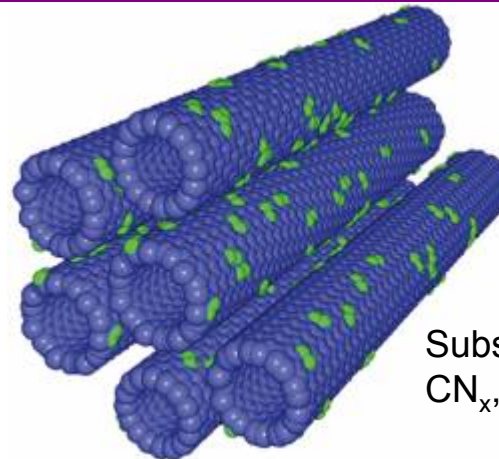
© Weizmann Institute of Science

BN (découverts en 1995)



© Physics Institute, University of Zurich

Nanotubes hétéroatomiques



Substitution chimique
 CN_x , CB_y , CB_xN_y

© Zettl group, Univ. Berkeley

Plan de la présentation

→ • **Qu'est ce qu'un nanotube de carbone?**

- Définition et structures
- Les différentes formes

→ • **Comment sont-ils obtenus ?**

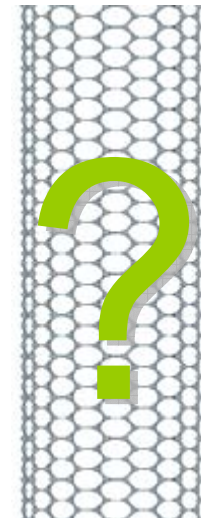
- Les techniques de synthèse
 - Voie Haute température
 - Voie Basse température

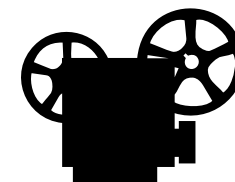
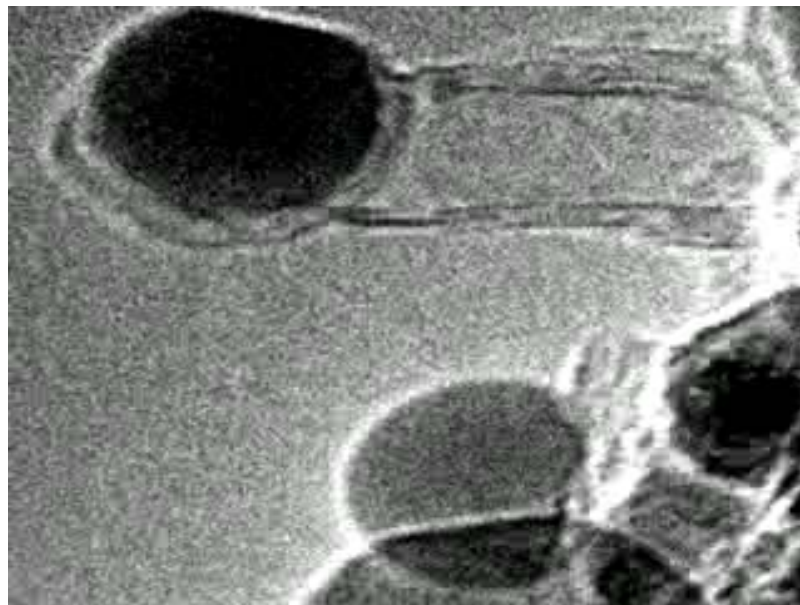
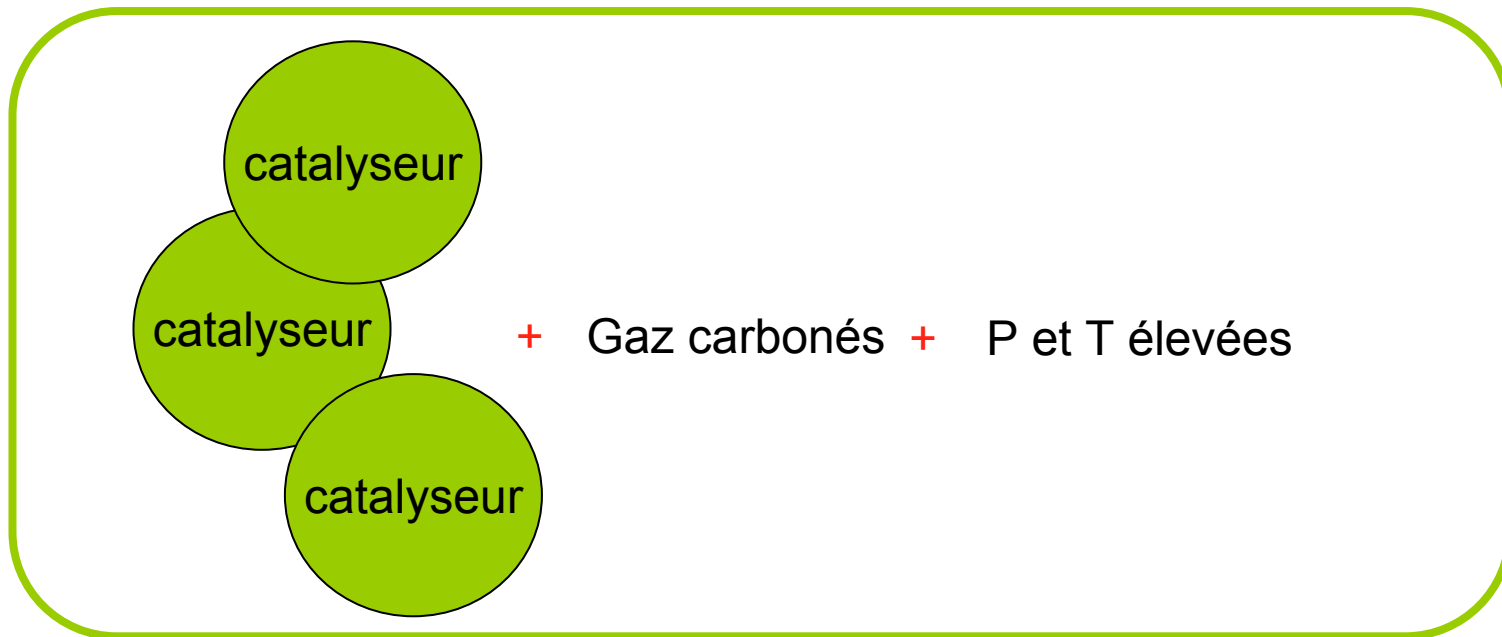
→ • **Les propriétés des nanotubes de C ?**

- Mécanique
- Électronique
- Chimique

→ • **Et les applications envisagées**

- Biologie/science de la vie
- Technologie de l'information
- Nanotechnologies/Nanomatériaux



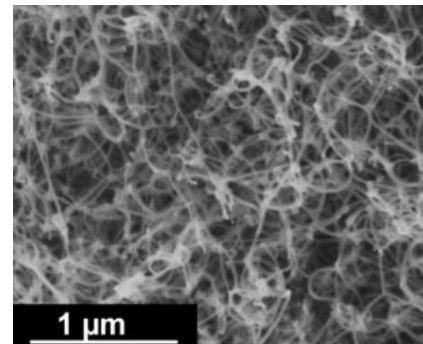
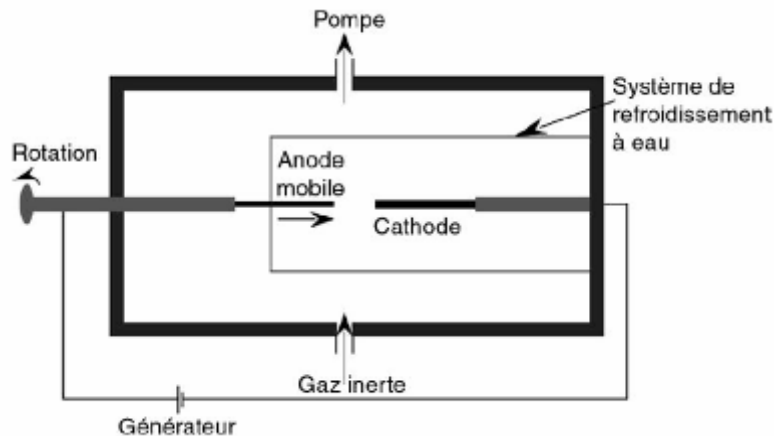


Helveg et al. Nature 2006

Les techniques de synthèse

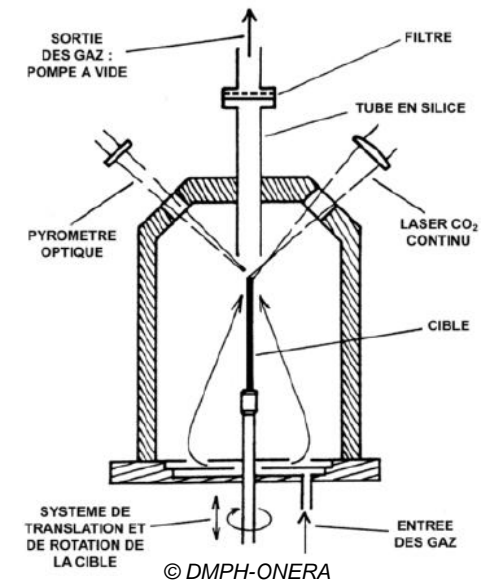
Hautes températures : > 3000°C

- **Arc électrique** : Passage d'un fort courant entre deux électrodes en graphite



© ONERA

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



© DMPH-ONERA

- Produits :

- Nanotubes multifeuillets : cible = graphite pur
- Nanotubes monofeuillets : cible = graphite + catalyseurs métalliques de type Ni, Co, Fe, Y, La...

- Avantages :

- Rendement important
- Fort degré de cristallinité des nanotubes

- Inconvénient :

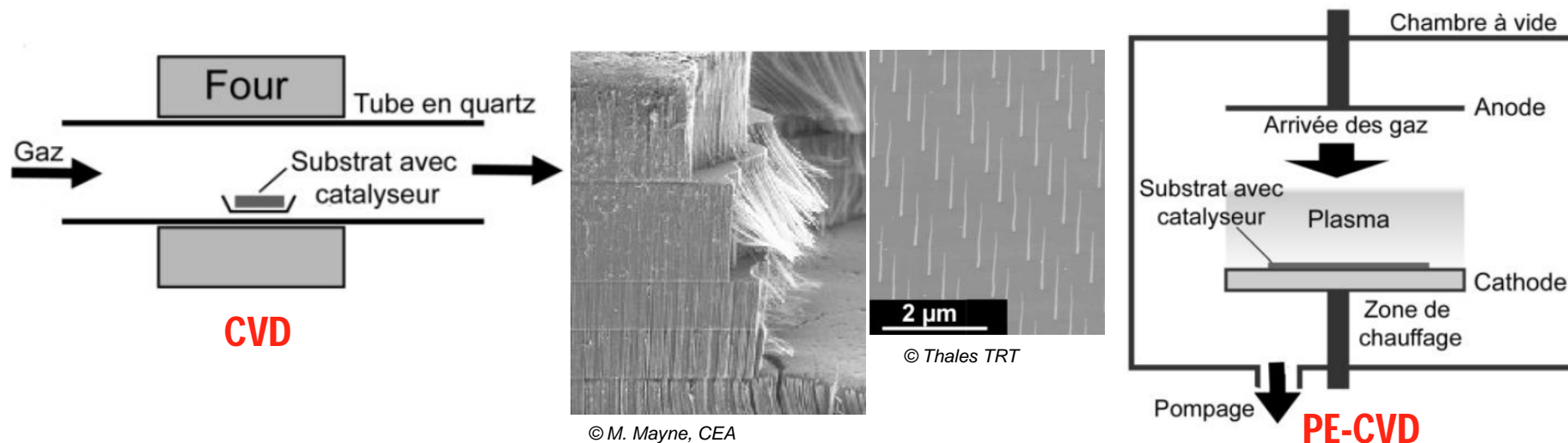
- Sous produits carbonés (coques graphitiques, fullerènes, carbone amorphe) ou catalytiques (particules encapsulées) → **Étape de purification nécessaire.**

11

Les techniques de synthèse

Basses températures : 500-1200°C

-CVD classique, assistée par un aérosol, ou CVD assistée par un plasma :
Décomposition catalytique d'un gaz carboné sur des nano-particules métalliques.



- Produits issus de la synthèse :

- Nanotubes multifeuillets
- Nanotubes monofeuillets

- Avantages :

- Rendement important
- Contrôle précis de la taille des particules catalytiques et donc du diamètre des nanotubes
- Croissance localisée des nanotubes sur un large éventail de substrats

- Inconvénient :

- Faible degré de cristallinité des nanotubes → **recuit pour une meilleure graphitisation**

Plan de la présentation

→ • **Qu'est ce qu'un nanotube de carbone?**

- Définition
- Structures

→ • **Comment sont-ils obtenus ?**

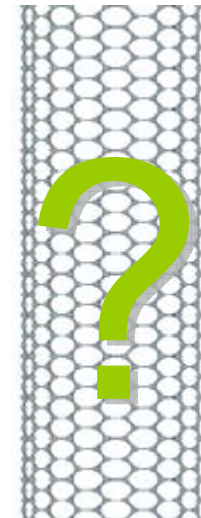
- Les techniques de synthèse
 - Voie Haute température
 - Voie Basse température

→ • **Les propriétés des nanotubes de C ?**

- Mécaniques
- Électroniques
- Chimiques

→ • **Et les applications envisagées**

- Biologie/Sciences de la vie
- Technologies de l'information
- Nanotechnologies/Nanomatériaux



Les propriétés des nanotubes de carbone

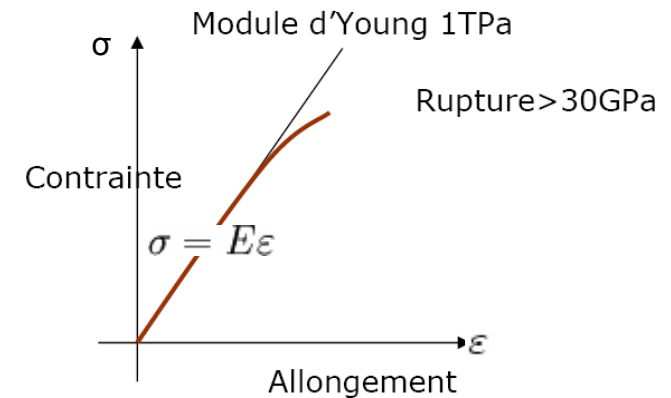
Mécaniques

Liaison covalente C-C forte : 348 kJ.mol^{-1}

Module d'Young : $E \approx 1 \text{ TPa}$
(~ diamant, acier = 0.2 TPa , Kevlar = 0.35 TPa)

Flexibilité
Résistance à la rupture (ténacité) $\approx 50 \text{ GPa}$

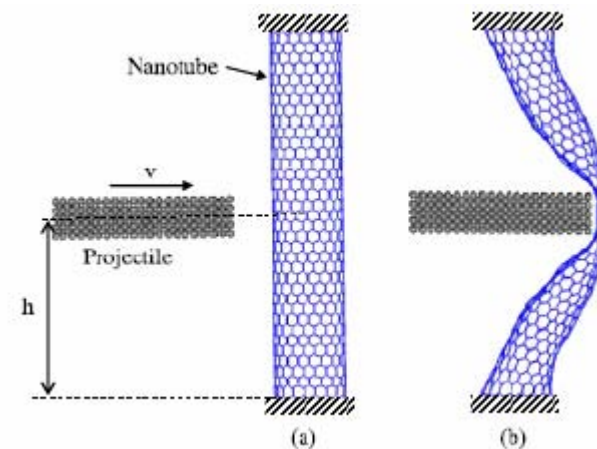
Élasticité importante \rightarrow réversibilité à la plupart des déformations



Thermiques

Bon conducteur thermique $\sim 600 - 2000 \text{ W/m/K}$ (T ambiante)
(Diamant, plan de graphène $\sim 1000 \text{ W/m/K}$)

Stables : 2800°C sous vide et 750°C à l'air,
(Fusion des fils métalliques des micro-puces entre 600 et 1000°C)

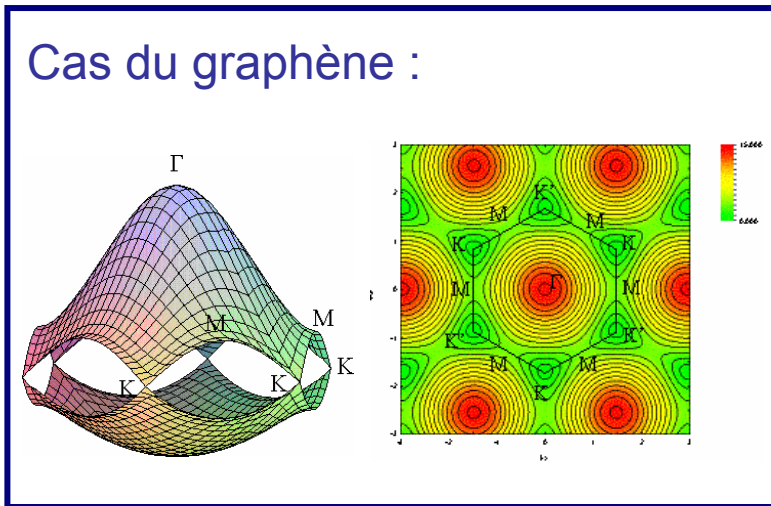


From PhysicWorld.com

Les propriétés des nanotubes de carbone

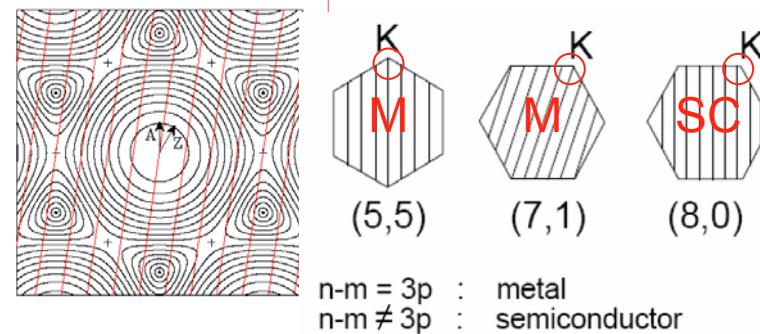
Propriétés électroniques

Cas du graphène :



Cas des nanotubes :

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



Métalliques : courants importants $\rightarrow I \sim 10^9 \text{ A/cm}^2$
(Fils de Cu grillent à 10^6 A/cm^2)

Possibilité du contrôle du gap par le diamètre : « gap » en eV $\sim (0.75 / \text{diamètre}) \text{ (nm)}$

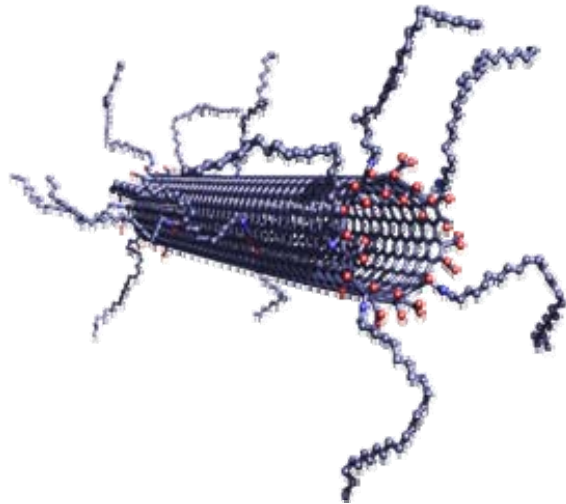
Effet quantique : **transport balistique**, libre parcours moyen dans un NT: $\lambda = 100 \text{ nm}$, dans le Silicium : $\lambda = 1 \text{ nm}$, pas de chocs inélastiques

Émission de champ : **tension seuil $\sim 1 \text{ V}$**
(Pointes Mo, tension seuil = 50-100V)

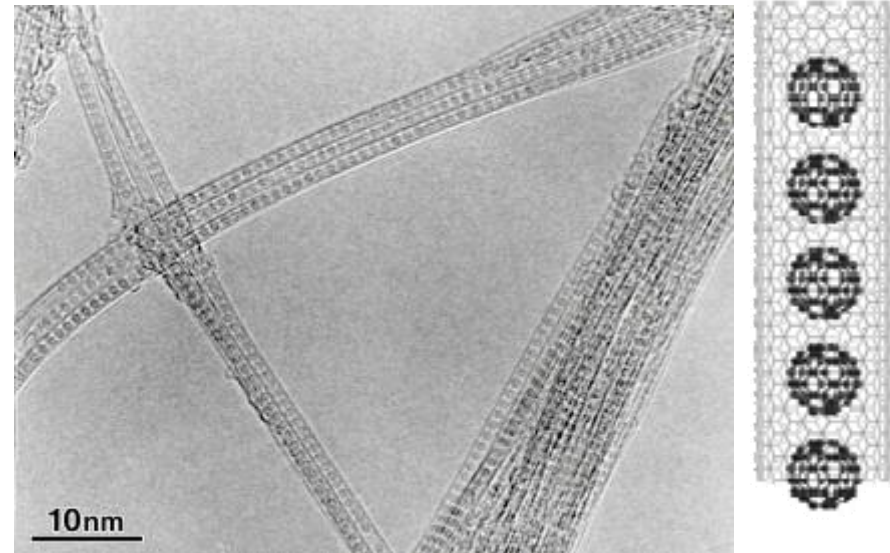
- **Stabilité** de l'émission dans le temps

Les propriétés des nanotubes de carbone

Chimiques



-Nanotube monofeuillet fonctionnalisé © M. Holzinger



-Nanotubes monofeuillets remplis de molécules de C_{60}
D.E. Luzzi et al. Carbon 38, 1751–1756
Univ. Pennsylvania (2000)

- Remplissage par capillarité de cristallites ou molécules
- Remplissage du canal central par des matériaux magnétique ou métalliques
- Importante surface spécifique : adsorption gaz
- Par intercalation : stockage d'énergie (Li)
- Greffe de molécules à la surface, fonctionnalisation (adsorption de tensioactifs, enroulement de polymères, d'ADN, adsorption de pyrènes, etc...)
- Dopage par substitution

Plan de la présentation

→ • **Qu'est ce qu'un nanotube de carbone?**

- Définition
- Structures

→ • **Comment sont-ils obtenus ?**

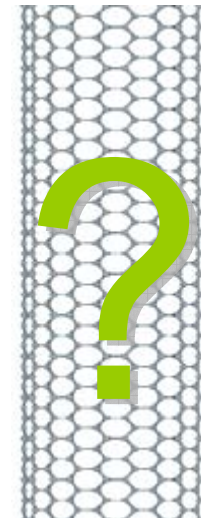
- Les techniques de synthèse
 - Voie Haute température
 - Voie Basse température

→ • **Les propriétés des nanotubes de C ?**

- Mécanique
- Électronique
- Chimique

→ • **Et les applications envisagées**

- Biologie/Sciences de la vie
- Technologies de l'information
- Nanotechnologies/Nanomatériaux



Applications ?

Biologie/Sciences de la vie

- Ingénierie de protéines et des tissus
- Génomique
- Largage de médicaments
- Bio senseur, capteurs

Nanotechnologies /Nanomatériaux

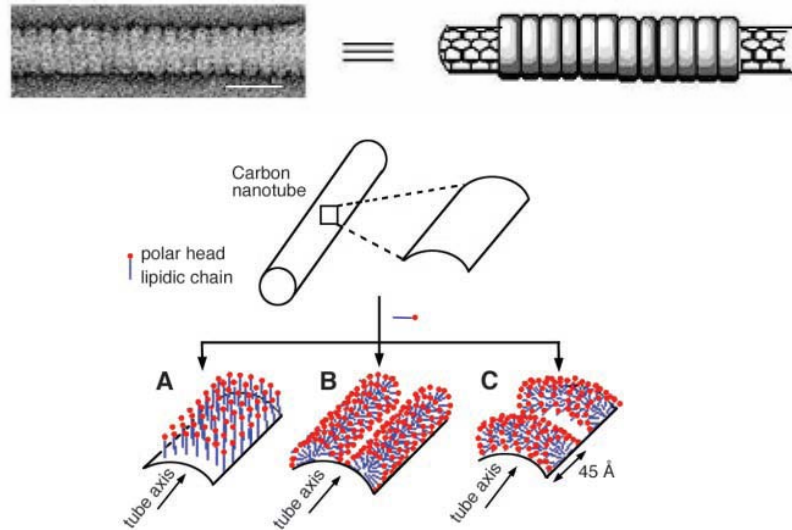
- Auto-assemblage
- Nanoparticules
- Matériaux nanostructurés
- Matériaux intelligents

Technologie de l'information

- Stockage de données
- Electronique moléculaire
- Spintronics

Nano-Biotechnologies

→ C-NTs **fonctionnalisés** pour délivrer des molécules d'intérêt thérapeutique à l'intérieur d'une cellule.



Molécules lipidiques entourant les NTs = nanotubes solubles + fixation de protéines en surface :
(mimer la structure d'une membrane cellulaire)

(C. Richard et al., CEA DSV, Science (2003)300: 775)

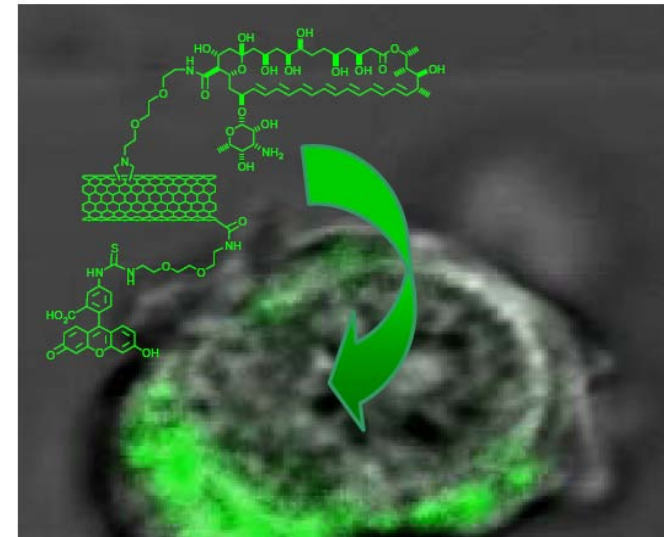


Image d'une **structure moléculaire** d'un C-NT fluorescent fonctionnalisé avec un agent antifongique et rapidement transportée dans des cellules de mammifères sans effets toxiques.

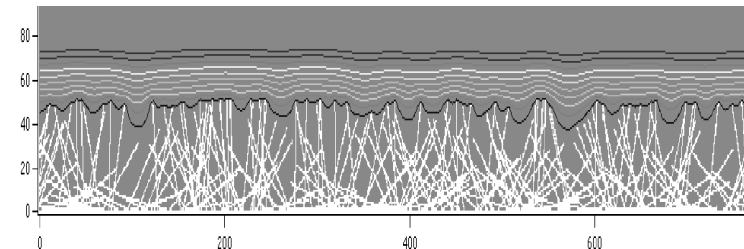
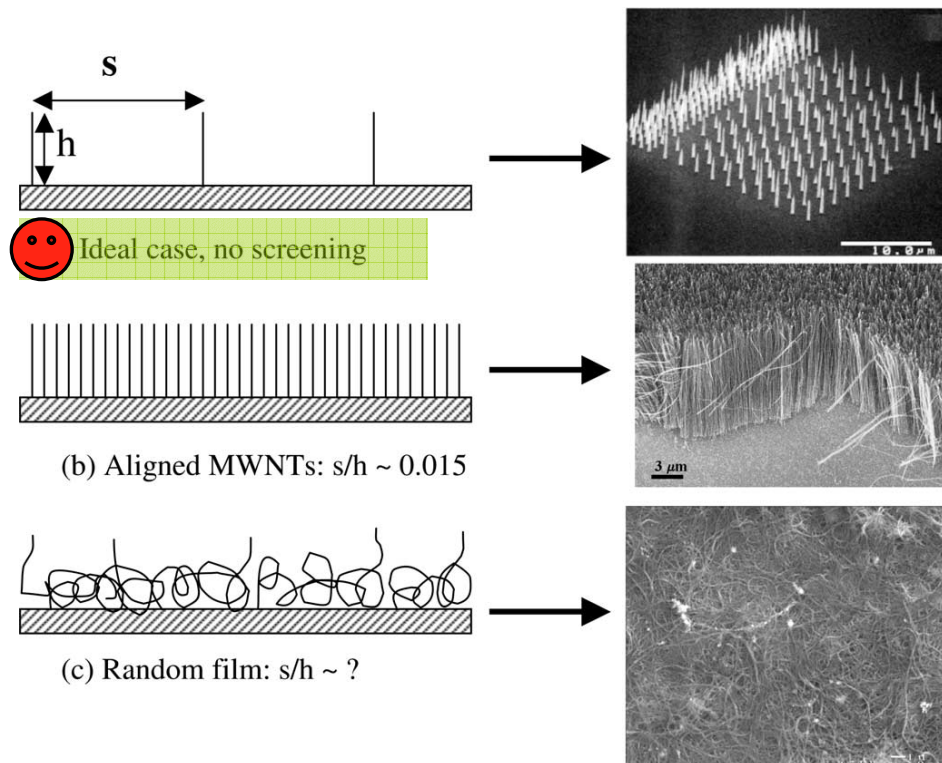
(A. Bianco et al., IBMC, 2005).

→ Élaboration de **détecteurs moléculaires** pour le dosage des molécules de l'organisme
→ Fabrication de nouveaux **vecteurs de composés hydrophobes**, notamment de médicaments complexes

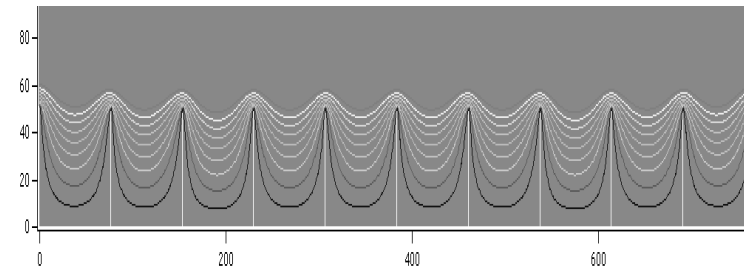
Exploiter les propriétés électroniques

Effet de pointe : Emission de Champ !

→ **Difficulté** : organiser les nanotubes



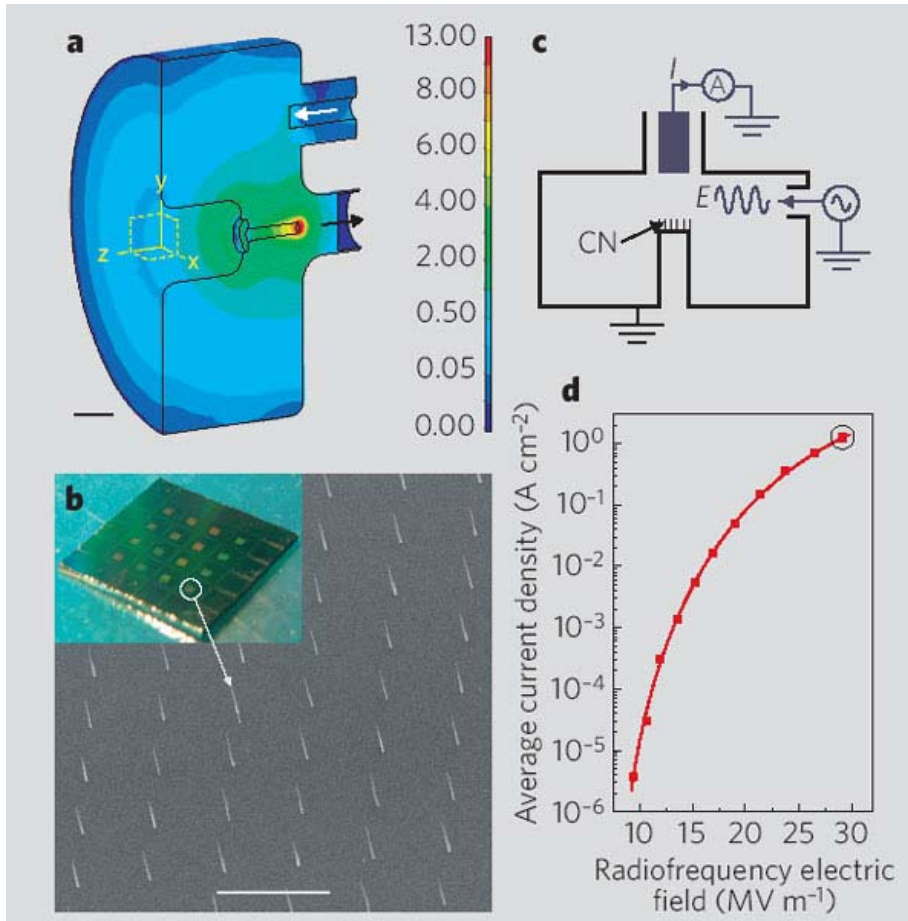
2D calculation of the electric field distribution of a Non-oriented nanotube thin film



2D calculation of an optimised nanotube emitters

Exploiter les propriétés électroniques

Émission de champ : Cathodes froides (amplificateurs hyperfréquence compacte : 30 - 100 GHz)



→ **Domaine** : télécommunications et communications spatiales par satellite.

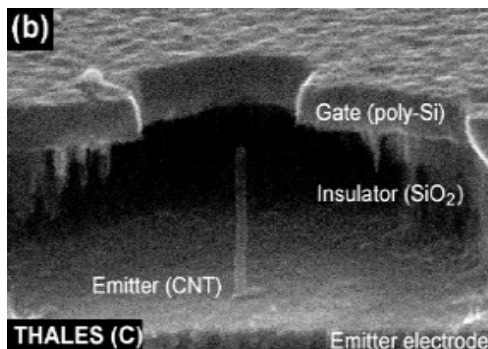
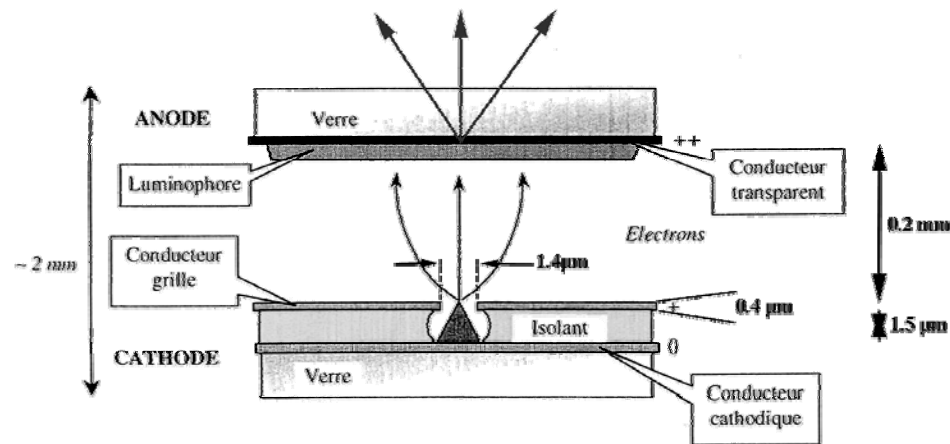
→ **Réseau de C-NTs** pour produire un dispositif qui se substitue aux amplificateurs à micro-ondes conventionnels

→ **Intérêts** : Plus légers, moins encombrants et fonctionnant à basse température.

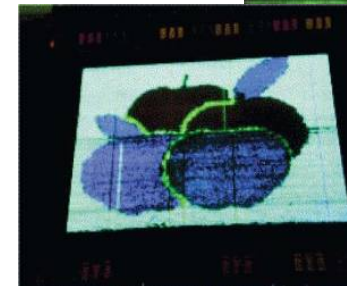
Exploiter les propriétés électroniques

- Émission de champ : Écrans Plats

→ Les **nanotubes** : autant de « **pixels** » qui peuvent servir à faire des images sur un écran



Écran 6", CEA- LETI (2005).
Écran monochrome définition
320×240, taille de pixel 350μm,
luminance 800 Cd/m²



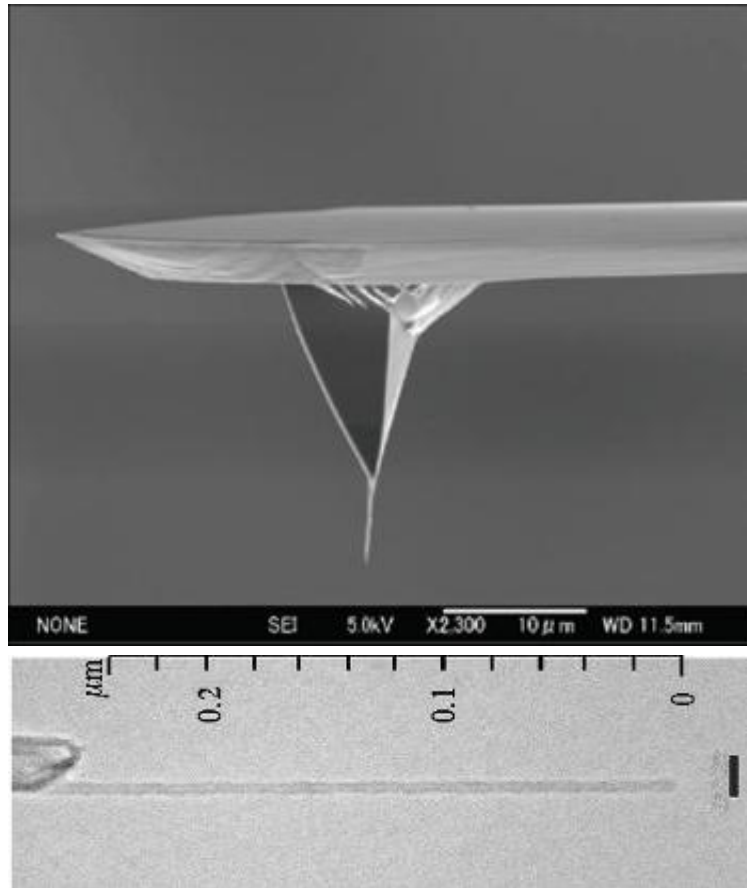
Écran 9" à émission de
champ à base de CNTs.
SAMSUNG, Corée (2002)

Principe : Croissance contrôlée des NTs sur un substrat plan en verre.

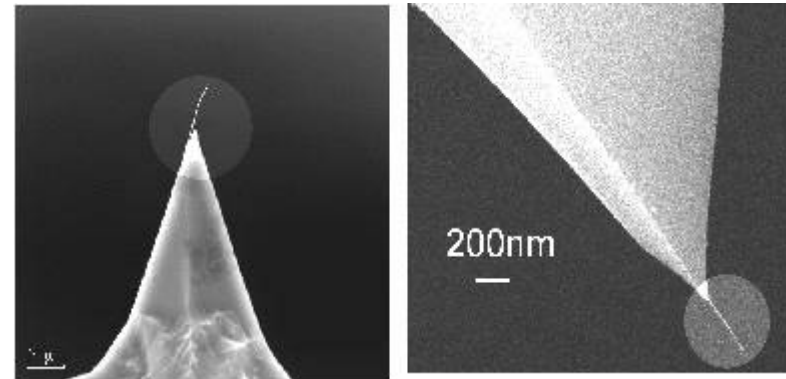
Placés dans un champ électrique, les NTs émettent des électrons qui excitent les particules de phosphores de l'écran, à la manière d'un tube cathodique classique.

Exploiter les propriétés électroniques

- Effet de pointe : Sonde nanométrique



En vente sur :
http://www.nanoscience.com/products/carbon_nanotube_probes.html



C. Bernard, S.. Marsaudon, R. Boisgard and J.P. Aimé
"Competition of elastic and adhesive properties of
carbon nanotubes anchored to atomic force microscopy
tips" ,

(*Nanotechnology*, **2008**, 19, 03570)

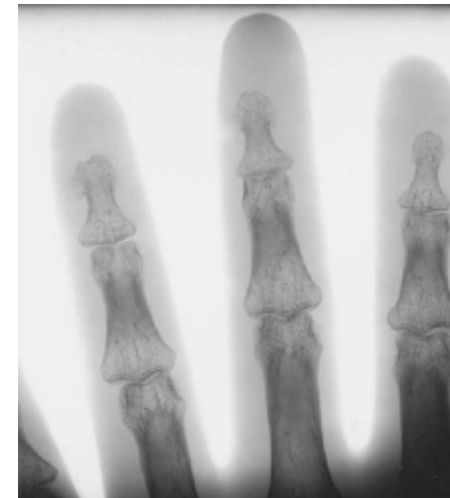
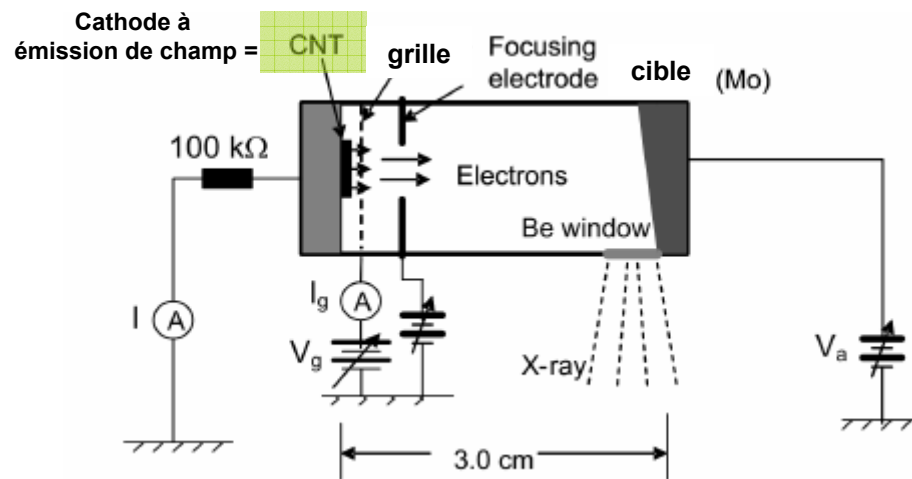
Amélioration du pouvoir de résolution pour la
microscopie de surface.
(microscopie tunnel, à force atomique).

Exploiter les propriétés électroniques

- Emission de champ : Radiographie X portable

Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode,

G.Z. Yue, Q. Qiu, B. Gao, Y. Cheng, J. Zhang, H. Shimoda, S. Chang, J.P. Lu, O. Zhou,
Appl. Phys. Lett. 81 (2) (2002) 355., Univ. North Carolina (USA)



©2002 American Institute of Physics.

- **Taille de source réduite** de manière significative par rapport aux dispositifs à source thermoïonique
- Possibilité de produire des **faisceaux d'électrons focalisés**, de faible dispersion en E° , programmable et répétitif
- Sources **portables**

Exploiter les propriétés électroniques

Composants actifs :

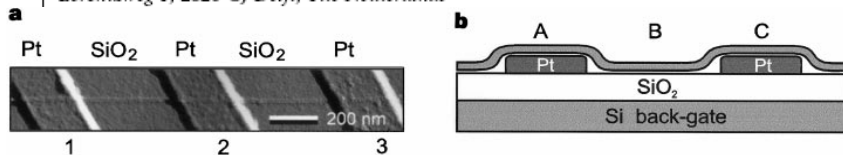
-Transistors NT-FET

NATURE | VOL 393 | 7 MAY 1998

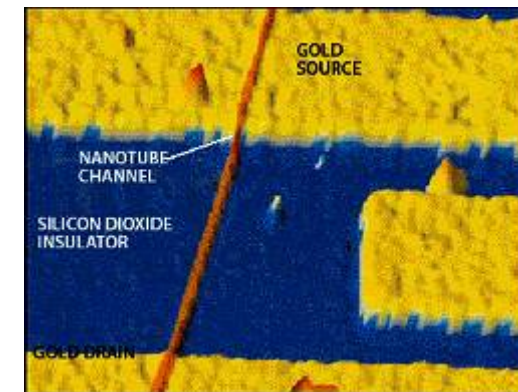
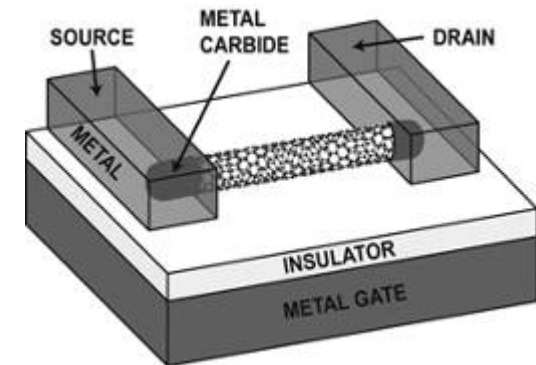
Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube

Sander J. Tans, Alwin R. M. Verschueren & Cees Dekker

Department of Applied Physics and DIMES, Delft University of Technology, Lorentzweg 1, 2628 CJ Delft, The Netherlands



→ 1^{er} transistor moléculaire (1998) à C-NT monofeuillets semi-conducteur



R. Martel et al. (IBM) Appl. Phys. Lett., vol 73, p. 2447 (1998)

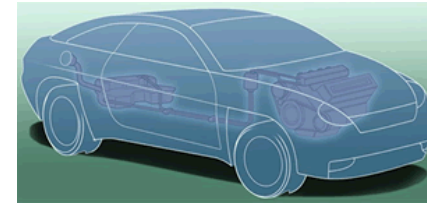
Principe : Le nanotube est connecté à deux électrodes métalliques et soumis à l'influence d'une grille électrostatique.

Cette grille permet de décaler les bandes d'énergie du nanotube jusqu'à aligner la BV ou la BC avec le niveau de Fermi imposé par les électrodes, autorisant ainsi le passage du courant.

Exploiter les propriétés mécaniques

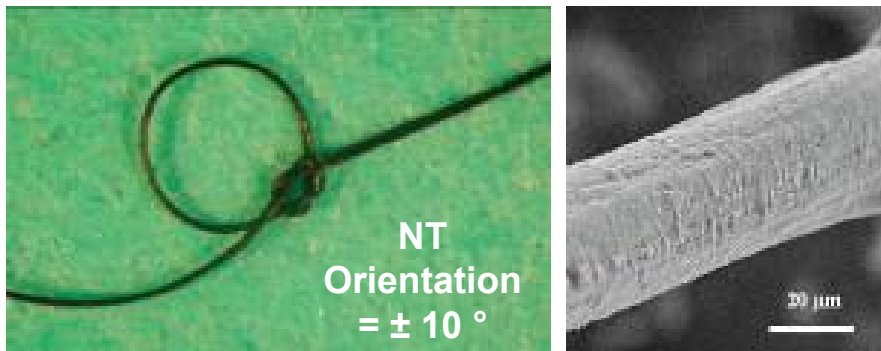
- Composites à « faible » teneur en nanotubes typiquement quelques %

- Comme **composants conducteurs** dans polymères, plastiques :
→ Dissipation de la charge électrostatique
- Industrie automobile :
→ Tuyaux et filtres essence, parties plastiques des automobiles (peinture)...
- Films conducteurs transparents
- Blindage électromagnétique des ordinateurs, téléphones..

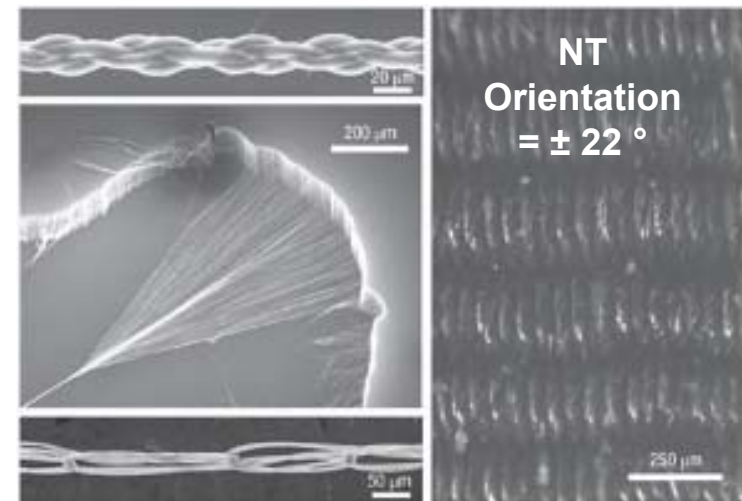


<http://www.hyperioncatalysis.com/>
<http://www.eikos.com/dispplications.html>

- Composites et Fibres à haute teneur (>60%) en nanotubes



*Vigolo et al ., Science, 2000, Appl. Phys. Lett., 2002
Et Miaudet et al., Nanoletters 2003*



*Ray H. Baughman et al. Nature Nanotechnology 1,
94 - 96 (2006)*

Conclusions

Défis pour une meilleure exploitation des propriétés des NTs-C

- **Purification**
- **Sélection** caractère métallique/semi-conducteur : Contrôle de la **chiralité** (hélicité) pour les **SWNT**
- Contrôle du **nombre** de parois
- Dosage des **dopants** (B, N)
- **Positionnement** sur le substrat
- Auto-structuration (architecture **3D**)
- **Manipulation**
- **Intégration** dispositifs électroniques

Environnement

- les nanotubes, comme d'autres nano-molécules, présentent des risques de **pollution nanométrique** : effet lié à leur forme et dimension.
- Leur impact sur l'environnement ainsi que sur la santé fait actuellement l'objet d'études.

