

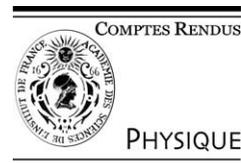


ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Physique 4 (2003) 967–974



Carbon nanotubes: state of the art and applications/Les nanotubes de carbone :
état de l'art et applications

Carbon nanotubes: from science to applications

Carbon nanotubes have been identified for the first time in 1991 by S. Iijima [1] when he was studying, by high resolution transmission electron microscopy, the by-products issued, in the form of a soot, from the synthesis of fullerenes by the so-called electric arc discharge. In this soot, he clearly observed tubes of only few nanometers in diameter and only made up of carbon atoms arranged in a graphitic structure. These 'nano' tubes were actually made up of few coaxial tubes, nested as Russian dolls, and closed at their extremities by conical caps.

The electric arc discharge method used was developed by Krätschmer and Huffman in 1990 [2] for the mass production of fullerenes. In the whole history of carbon, these molecules are actually the only true discovery, made after several years of research by H. Kroto [3]. They are made up of carbon atoms located at the vertices of hexagons and pentagons. If the number of hexagons can be undefined, the molecules always involve twelve pentagons leading to their closure. The most representative of these molecules is C_{60} , which is the smallest carbon aggregate having the highest symmetry in which pentagons do not touch each other, its stability originating partially from this last property. In nanotubes, the pentagons are rejected at the extremities of the structure. Conceptually, carbon nanotubes can therefore be viewed as graphene sheets wrapped up into cylinders with an aspect ratio of few orders of magnitude, closed at either ends by caps containing pentagons rings.

Actually, the electric arc between two carbon electrodes is used to produce carbon structure for more than forty years. This method was developed in 1960 by R. Bacon [4] for the production of carbon 'whiskers' and one can speculate that carbon nanotubes were produced in these experiments and that their observation was made possible only by the technical improvements of electron microscopy.

In 1993, single wall carbon nanotubes were synthesised by the same route by adding some metal particles to the carbon electrodes [5,6]. The simplicity of their structure with respect to multi wall carbon nanotubes made easier the theoretical predictions of their properties. Again, these studies on carbon nanotubes were made possible by the development of calculation techniques and instrumental facilities. Generally, research on carbon nanotubes is strongly dependent on the evolutions of nano-technologies, which in return were often motivated for the studies of these very interesting and promising systems. Research on carbon nanotubes are at the crossing of bottom-up and top-down approaches, characteristic of nano-sciences.

The exceptional properties predicted by theoretical calculations have naturally led the scientific community to focus on these objects, both in an academic point of view and for their potential applications. The aim of this special issue is to present the state of the art of the research of both the fundamental properties of carbon nanotubes and the applications studied so far, where some industrial areas are already involved.

To understand the scientific and technical impact of carbon nanotubes, it is essential to control their structure, and thus their synthesis and growth. This concern is the subject of the first paper of this special issue. Depending on the synthesis conditions, nanotubes can self-organise in different ways. Either they fit into each other (multi wall nanotube, MWNT) or reduced to one sheet (single wall nanotube, SWNT) but arranged in a bi-dimensional lattice, called rope of nanotubes (Fig. 1). In addition, the symmetry of the tube depends on the orientation of the hexagonal network with respect to the tube axis, called helicity (Fig. 2). Generally, nanotubes have any helicity, whatever their organisation. Now, structural characteristics govern the properties of carbon nanotubes. For instance, depending on the helicity, a SWNT can be either metallic or semi-conducting. The helicity being not yet controlled during the synthesis, one can understand that a MWNT made of tubes of any helicities is not the appropriate system for an electronic device. Likewise, in a SWNTs rope, the absence of coherence between the carbon networks of adjacent tubes reduces the elastic properties predicted for an individual tube. These examples show how important it is to control and thus to understand the synthesis and growing mechanisms of carbon nanotube. The paper presented by A. Loiseau et al. is devoted to these topics for SWNTs [7].

Let us now consider the properties. In carbon nanotubes, as well as in graphite which is the most stable form of carbon, sp^2 carbon-carbon bounds are extremely stable covalent bounds. This bound governing the properties of graphene, the same holds for carbon nanotubes. However, these properties are affected by three topological effects, characteristic of nanotubes. First, their curvature gives a sp^3 character to the C-C bound, the other effects being related to the one-dimensional and closed character of the structure. The richness and diversity of the properties of carbon nanotubes lie in this blend of singularities: mechanical, electronic, thermal and chemical properties.

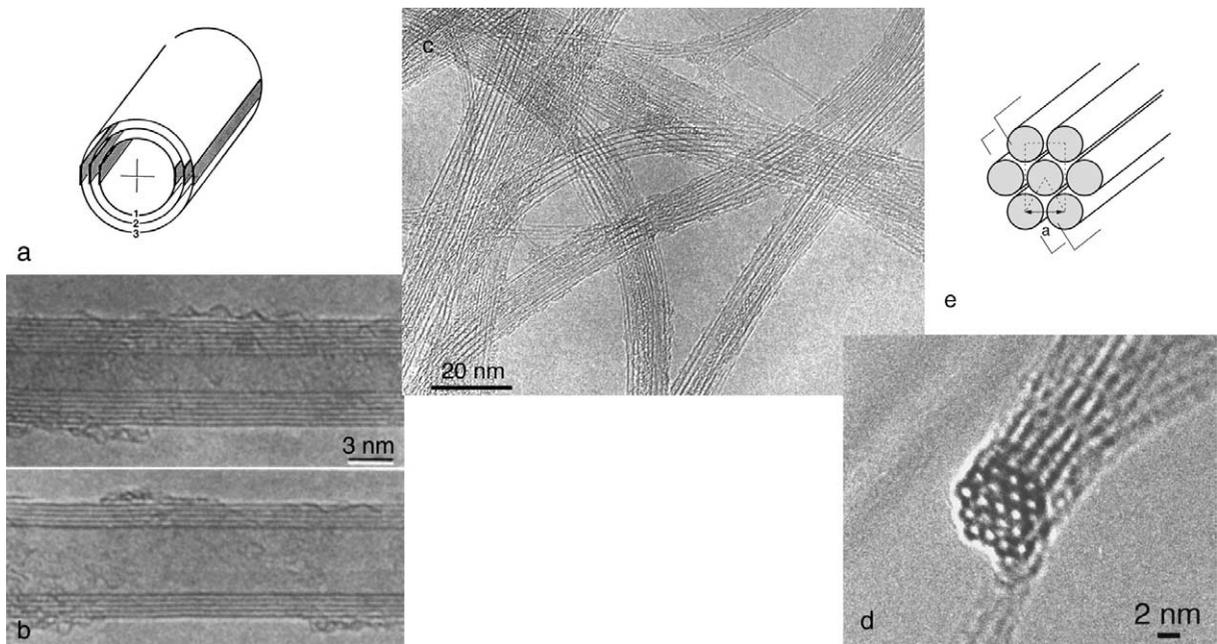


Fig. 1. (a) Scheme of a MWNT. (b) HRTEM images of two MWNTs made up by 5 and 7 sheets respectively. Each sheet is imaged by two fringes symmetrically arranged with respect to the tube axis. (c) HRTEM image of a set of SWNTs ropes (perpendicular projection with respect to the tube axis). (d) HRTEM image of a SWNTs rope (parallel projection with respect to the tube axis); each black circle is the image of one SWNT of the rope (adapted from Journet et al., Nature 388 (1997) 756). (e) Schematic structure of a SWNTs rope.

Fig. 1. (a) schéma d'un nanotube multi-feuillets. (b) images de microscopie électronique de haute résolution de deux nanotubes multi-feuillets contenant respectivement 5 et 7 feuillets. Chaque feuillet est imagé par une série de deux franges disposées symétriquement vis-à-vis de l'axe du tube. (c) image de microscopie électronique de haute résolution d'un ensemble de faisceaux de tubes mono-feuillets projetés perpendiculairement à leur axe. (d) image de microscopie électronique de haute résolution d'un faisceau de tubes mono-feuillets projeté parallèlement à son axe : chaque cercle noir est l'image d'un tube du faisceau (adapté de Journet et al. Nature 388 (1997) 756). (e) Schéma de la structure d'un faisceau de tubes mono-feuillets.

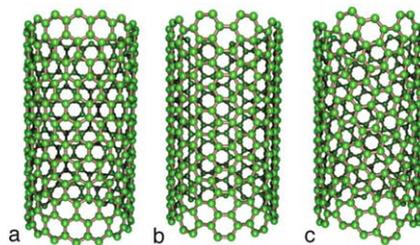


Fig. 2. Schemes of SWNTs of different helicities: (a) zig-zag tube, helicity of 0° , (b) armchair tube, helicity of 30° , (c) chiral tube, helicity lying between 0 and 30° (courtesy of Ph. Lambin).

Fig. 2. Schémas de tubes mono-feuillets de différentes hélicités : (a) configuration zig zag d'hélicité nulle, (b) configuration 'armchair' d'hélicité égale à 30° , (c) configuration chirale d'hélicité strictement comprise entre 0 et 30° .

Mechanical properties are detailed in the paper of Ruoff et al. [8]. The tubular structure is, by definition, a closed structure which prevents the propagation of cracks and dislocations. One can thus imagine that carbon nanotubes will benefit from the mechanical properties of graphite. Indeed, a Young modulus about 1 TPa as been predicted and experimentally measured. In other respects, the partial sp^2 - sp^3 hybridisation of the C-C bond should lead to a high flexibility (Fig. 3). However, the elastic properties measured on isolated tubes are decreasing when increasing the number of tubes in both MWNTs and SWNTs ropes.

The paper by Ph. Lambin is devoted to electronic properties [9]. As mentioned above, the helicity of a nanotube leads to a very peculiar electronic structure related to the quantization of the electron wave function along the circumference of the tube. For instance, it has been predicted in 1996 [10] and experimentally confirmed in 2001 [11] that the presence of a topological



Fig. 3. Atomic structure of a single kink obtained in the computer simulation of bending of a SWNT (adapted from and with permission of S. Iijima et al., Chem. Phys. Lett. 104 (1996) 2089).

Fig. 3. Simulation de la structure atomique d'un défaut occasionné par le pliage d'un SWNT (adapté de et avec la permission de S. Iijima et al., Chem. Phys. Lett. 104 (1996) 2089).

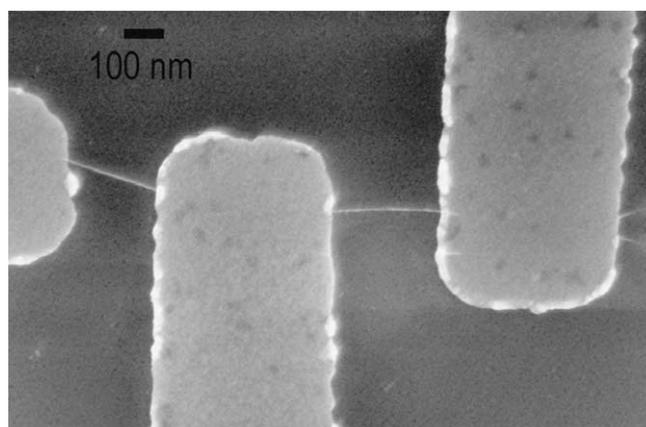


Fig. 4. Scanning electron microscopy image of a field effect transistor made with carbon nanotubes and designed by LEPES (CNRS Grenoble) and CRTBT (CNRS Grenoble).

Fig. 4. Image en microscopie à balayage d'un transistor à effet de champ à base de nanotubes de carbone élaboré par le LEPES (CNRS Grenoble) et le CRTBT (CNRS Grenoble).

pentagon-heptagon defect in the honeycomb network of a nanotube modifies its helicity. A single SWNT can thus change from a semiconductor behaviour to a metallic one as one travels along its length. This forms a Schottky barrier, a fundamental component of electrical devices.

Because of the nanometric scale of carbon nanotubes, it should be possible to increase significantly the integration in electronic devices, and thus to increase significantly the speed of their response. Much work has been done these last years to develop this 'nano'-electronics and some electronic devices have been realised with carbon nanotubes, such as field effect transistors (Fig. 4) [12,13] or programmable ROM memories [14]. However, for now, their use for the realisation of integrated circuits is only possible in laboratories, requiring the use of highly sophisticated elaboration and characterisation techniques (nano-lithography, STM,...). Imagining that there is no difficulty for addressing such components, to scale up the fabrication of a given component will require to be able to have nanotubes with the same electronic structure, thus having the same helicity and diameter. This will be possible only if the synthesis of the tubes can be controlled finely or if their purification can be achieved without damaging their structure. If facilities for separation of metallic tubes from insulating tubes have been recently reported [15], the sorting of nanotubes by helicity and diameter, if imaginable, is still not a reality.

Combining the electrical and elastic properties of nanotubes to their geometry, carbon nanotubes could be used to probe physical or physico-chemical properties of nanometric systems, or chemical reaction. They already have been used in near field microscopy. Indeed, a few laboratories have developed techniques allowing one to fix or grow a nanotube on the tip of an AFM in order to increase the spatial resolution of the images (Fig. 5).

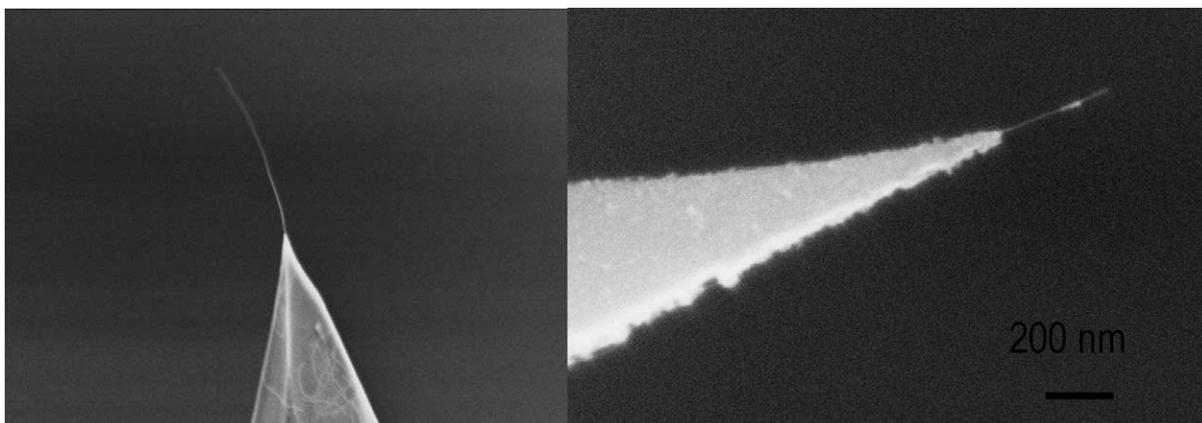


Fig. 5. Left: Scanning electron microscopy image of a tip of an atomic force microscope, on which a carbon nanotube has grown by the hot filament-CCVD technique developed at the LEPES (CNRS Grenoble) in collaboration with the CRTBT (CNRS Grenoble). Right: detail of the tip.

Fig. 5. Gauche : Image en microscopie électronique à balayage d'une pointe d'un microscope à force atomique sur laquelle on a fait pousser un nanotube de carbone à l'aide du procédé de synthèse CCVD à filament chaud développé au LEPES (CNRS Grenoble) en collaboration avec le CRTBT (CNRS Grenoble). Droite : détail de la pointe.



Fig. 6. Photograph of a flat screen illustrating an application of field emission properties of carbon nanotubes (reproduced with permission of SAMSUNG).

Fig. 6. Photographie d'un écran plat illustrant une application des propriétés d'émission sous champ des nanotubes de carbone (reproduit avec la permission de SAMSUNG).

The aspect ration of carbon nanotubes and their thermal stability make them interesting for field emission, with possible applications in cold cathodes. This application of carbon nanotubes is the one which meets the most substantial impact in industry (Fig. 6). The paper of Cheng and Zhou [16] presents the state of the art of this field emission property and shows that it is not necessary to use highly graphitic tubes. Indeed, tubes synthesised by chemical vapour deposition (CVD) are good enough for this application. The advantages of the CVD synthetic route is that large amount of samples can be obtained at a relatively low cost and that it is possible for the tubes to grow directly on substrates elaborated to optimise field emission.

As in graphite and C_{60} crystals, van der Waals interactions govern the distances between sub-units in the crystalline structure of SWNTs ropes. It is thus possible to intercalate nanotubes ropes with electron donors or acceptors. This intercalation leads to a charge transfer which allows one to tune the Fermi level of nanotubes and thus to modify their electronic properties [17]. However, up to now, no superconducting phase has been observed in intercalated nanotubes, opposite to what observed in graphite intercalated compounds (GICs) and C_{60} (A_3C_{60} phases). The paper of Sauvajol et al. [18], devoted to these questions, reports an other difference between intercalated nanotubes and GICs and A_3C_{60} phases lying in the evolution of their vibrational properties, as the charge transfer onto the nanotubes does not lead simply to a softening of the vibration modes. Indeed, increasing the charge transfer rate, a hardening of the vibration modes is first observed, followed by their softening, suggesting the existence of two different phases. This particularity originates from the fact that, contrary to graphite and C_{60} crystals, the crystalline structure of the ropes does not impose definite intercalation sites.

Both vibrational and elastic properties also govern thermal properties, such as the specific heat and thermal transport, which are developed in the paper by Lasjaunias [19]. Theoretical studies on an individual MWNT seem to be experimentally confirmed, but the interpretations of experimental measurements are based on several assumptions and are still a debated issue. Moreover,

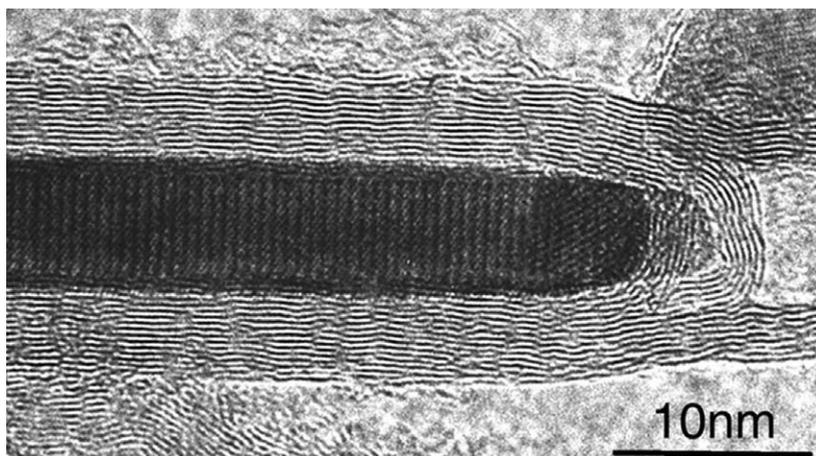


Fig. 7. HRTEM image of a MWNT filled by a single crystal of Cr (adapted from Guerret-Piécourt et al., Nature 372 (1994) 761).

Fig. 7. Image en microscopie électronique en transmission de haute résolution d'un nanotube multi-feuillets rempli par un monocristal à base de Cr (adapté de Guerret-Piécourt et al., Nature 372 (1994) 761).

as encountered for the mechanical properties, thermal properties expected for an individual SWNT are reduced when tubes are organised in ropes.

The high specific area of carbon nanotubes is favourable to gas adsorption. From an academic point of view, helium adsorption is of particular interest for the study of quantum fluids He^3 and He^4 . In a more applied point of view, much work on hydrogen adsorption have been done for fuel cells. After first promising results, thorough studies, presented and discussed in the paper by Becher et al. [20], have shown that hydrogen storage capacities are limited to 1 wt% to 3 wt%, below the technological bench mark set by industries.

The possibility to open the tips or to create holes in the wall of carbon nanotubes, makes possible to fill their inner cavity by molecules such as fullerenes or metallo-fullerenes or, by capillarity, by elements or derivatives such as metals which will organise in condensed phases, metal oxides (Fig. 7) or metal iodides and chlorides. This last type of filling, realised with SWNTs, leads to quasi one-dimensional crystals and is reported in the last paper of this issue [21].

As a conclusion, after 10 years of research on nanotubes, one can say that the major fundamental properties of the nanotubes have been identified. Thanks to these structures, important progress has been made for manipulating molecular structures, measuring their properties and confronting theoretical predictions and experimental measures on such nanometric objects. Beyond these very fundamental questions, it is already proved that nanotubes are not only marvelous model structures suited for sophisticated research, but also very promising structures for many applications. The rapidity of the progress made on electronic devices or field emission devices are evident proofs. A long way remains, however, until the emergence of most applications. The story is just starting. Thirty years have been necessary for developing integrated circuits on Si chips based on semi-conductors. Fifteen or twenty years only might perhaps be sufficient for integrating nanotubes. Controlling synthesis, manipulation and insertion of nanotubes are master challenges for research in the following years and one of the keys of future developments.

Les nanotubes de carbone : de la science aux applications

Les nanotubes de carbone ont été identifiés la première fois en 1991 par S. Iijima [1] alors qu'il observait par microscopie électronique à transmission à haute résolution les sous-produits de la synthèse des fullerènes par la méthode dite de l'arc électrique, qui se présentent sous forme d'une suie. Dans cette suie, il a clairement mis en évidence la présence de tubes constitués uniquement de carbone graphitique, de quelques nanomètres de diamètre. Ces « nano » tubes étaient en fait constitués de plusieurs tubes imbriqués les uns dans les autres, à la manière des poupées russes, et fermés à leurs extrémités par des calottes de forme conique.

La méthode de l'arc électrique utilisée ici avait été mise au point par Krätschmer et Huffman [2] pour la synthèse en masse des fullerènes. Dans toute l'histoire du carbone, ces molécules sont en fait la seule réelle découverte, faite après plusieurs années de recherche par H. Kroto [3]. Elles sont constituées uniquement d'atomes de carbone disposés aux sommets d'hexagones et de pentagones. Si le nombre d'hexagones est indéfini, les molécules possèdent toujours douze pentagones ce qui leur confère une structure fermée. La plus représentative de ces molécules est le C_{60} qui est le plus petit agrégat de carbone ayant la plus haute symétrie et dans laquelle les pentagones ne sont pas en contact, propriété en partie à l'origine de sa stabilité. Dans les

nanotubes, les pentagones sont rejetés aux deux extrémités de la structure. Ainsi, une vue de l'esprit d'un nanotube parfait est celle d'une feuille de graphène (réseau en nid d'abeilles) enroulée sur elle-même pour former un tube, d'un rapport d'aspect de quelques ordres de grandeurs et dont les extrémités sont constituées de deux demi-fullérènes.

En fait, l'arc électrique entre deux électrodes de carbone est utilisé depuis plus de quarante ans pour la production de structures carbonées. C'est R. Bacon qui a développé cette technique en 1960 [4] pour la production de « whiskers » de carbone. On peut donc légitimement penser que des nanotubes de carbone ont été formés dans ces expériences, mais que leur observation n'a été rendue possible que par le développement des microscopes électroniques.

En 1993, les nanotubes de carbone mono-feuillets sont synthétisés par la même méthode en ajoutant un peu de métal dans les électrodes de carbone [5,6]. La simplicité de leur structure par rapport aux tubes multi-feuillets a rendu beaucoup plus facile les prédictions de leurs propriétés. Là encore, ces recherches n'ont pu se faire que grâce aux évolutions des techniques instrumentales et des possibilités de calculs. De façon tout à fait générale, les études des nanotubes de carbone sont dépendantes de l'évolution des nanotechnologies, qui en retour ont souvent été largement motivées pour pouvoir étudier ces systèmes extrêmement intéressants et prometteurs. Les recherches sur les nanotubes de carbone sont au carrefour des approches « top down » et « bottom up » propres aux nanosciences.

Le caractère exceptionnel et la diversité des propriétés prédites par les études théoriques ont naturellement conduit la communauté scientifique à se mobiliser sur ces objets, aussi bien sur le plan de la recherche académique que sur celui des applications potentielles. L'objectif de ce numéro spécial est de faire le point sur les propriétés fondamentales des nanotubes de carbone et sur les développements appliqués qui ont fait l'objet des études les plus poussées à l'heure actuelle, mobilisant certains secteurs industriels.

Pour bien comprendre quels enjeux scientifiques et techniques présentent les nanotubes, il est essentiel de contrôler au préalable leur structure, donc leur synthèse et leur croissance. Cette préoccupation est le sujet du premier article de ce numéro. Selon les conditions de synthèse, les nanotubes peuvent s'auto-assembler de différentes manières. Soit ils sont emboîtés les uns dans les autres (tube multi-feuillet, MWNT), soit réduits à un feuillet (SWNT), mais assemblés en réseau bidimensionnel compact appelé faisceau ou fagot (Fig. 1). De plus, la symétrie du tube va dépendre de l'orientation du réseau en nid d'abeilles vis-à-vis de l'axe du tube, appelée hélicité (Fig. 2). Les nanotubes ont en général une hélicité quelconque, quel que soit leur mode d'auto-assemblage. Or les caractéristiques structurales conditionnent étroitement les propriétés des nanotubes. Par exemple, selon l'hélicité, un nanotube mono-feuillet est métallique ou semi-conducteur. L'hélicité n'étant pas pour l'instant contrôlée au niveau de la synthèse, on peut comprendre qu'un MWNT constitué de tubes d'hélicités quelconques n'est pas le système adéquat pour un dispositif électronique. De même, dans un faisceau de nanotubes mono-feuillets, l'absence de cohérence entre les réseaux de carbone de tubes adjacents atténue les propriétés mécaniques prédites pour un tube individuel. On mesure par ces exemples l'importance du contrôle de la synthèse et des mécanismes de croissance. L'article présenté par A. Loiseau et al. discute ces questions pour les nanotubes mono-feuillets [7].

Venons-en maintenant aux propriétés. Dans les nanotubes, comme dans le graphite qui est la forme la plus stable du carbone, les liaisons sp^2 carbone-carbone sont des liaisons covalentes extrêmement stables. Cette liaison conditionnant les propriétés du graphène, il va en être de même pour les nanotubes. Cependant, ces propriétés sont perturbées par trois effets topologiques propres aux nanotubes. Tout d'abord la courbure confère une petite caractéristique sp^3 à la liaison C-C, les autres effets étant liés au caractère unidimensionnel et fermé de la structure. La richesse et la diversité des propriétés des nanotubes de carbone résultent de ce cocktail d'effets : propriétés mécaniques, électroniques, thermiques, chimiques.

Les propriétés mécaniques sont détaillées dans l'article présenté par R. Ruoff et al. [8]. et les références afférentes. La structure tubulaire est par définition une structure fermée défavorable à la propagation des dislocations et des fractures. On peut donc s'attendre à ce que les nanotubes de carbone bénéficient des propriétés mécaniques du graphite. De fait, un module d'Young de l'ordre du TPa a été calculé et mesuré. Par ailleurs, l'hybridation partielle sp^2-sp^3 de la liaison C-C prédit une grande flexibilité (Fig. 3). Cependant, les propriétés élastiques effectivement mesurées sur des tubes isolés s'amenuisent et se dégradent avec le nombre de feuillets dans les MWNTs et le nombre de SWNTs dans les faisceaux.

Les propriétés électroniques sont traitées dans l'article de Ph. Lambin [9]. Ainsi qu'il l'a été mentionné plus haut, l'hélicité d'un tube détermine une structure électronique très particulière liée à la quantification des fonctions d'onde électronique le long de la circonférence du tube. Par exemple, il a été prédit dès 1996 [10] et vérifié expérimentalement en 2001 [11] que la présence d'un défaut de type pentagone-heptagone dans le réseau d'hexagones d'un nanotube modifie son hélicité. Un nanotube unique peut ainsi passer d'un comportement semi-conducteur à un comportement métallique, formant ainsi une barrière Shottky, composant fondamental des composants électroniques.

Du fait de l'échelle nanométrique des nanotubes, il doit être possible d'augmenter significativement l'intégration dans les circuits électroniques et donc d'accroître la vitesse de leur réponse. De très gros moyens ont été mis en œuvre ces dernières années pour développer cette « nano » électronique et différents composants électroniques ont été réalisés avec les nanotubes, comme des transistors à effet de champ (Fig. 4) [12,13] ou des ROM programmables [14]. Cependant, à l'heure actuelle, leur utilisation pour fabriquer des circuits intégrés définis n'est réalisable qu'à l'échelle du laboratoire, moyennant des techniques d'élaboration et de caractérisation très sophistiquées (nano-lithographie, STM,...). En imaginant qu'il n'y ait pas de problème

d'adressage de tels composants, pour pouvoir les réaliser à façon, il faudrait pouvoir disposer de tubes ayant tous la même structure électronique, donc ayant un diamètre et une hélicité identiques. Ceci n'est possible que si on peut contrôler plus finement la synthèse des tubes ou les purifier. Si très récemment un groupe de chercheurs a montré qu'il était possible de séparer les tubes métalliques des tubes semi-conducteurs [15], le tri des nanotubes par hélicité, s'il est envisageable, n'est pas encore une réalité.

Du fait de leurs propriétés électriques et élastiques combinées à leur géométrie, il est envisagé d'utiliser les nanotubes de carbone pour sonder les propriétés physiques ou physico-chimiques de systèmes de taille nanométrique ou des réactions chimiques par exemple. Leur utilisation en microscopie en champ proche est déjà effective. En effet, plusieurs laboratoires ont développé des techniques permettant de fixer un nanotube au bout d'une pointe de microscope à force atomique dans le but de s'affranchir du problème de la convection de la pointe avec l'objet à imager (Fig. 5).

Le rapport d'aspect des nanotubes de carbone ainsi que leur grande stabilité thermique en font également de bons candidats pour l'émission d'électrons sous champ, avec en point de mire de possibles applications comme cathodes froides. Cette application des nanotubes de carbone est celle qui, à l'heure actuelle, a l'impact industriel le plus considérable (Fig. 6). L'article de Cheng et Zhou [16] qui fait le point sur cette propriété d'émission sous champ montre de plus qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des nanotubes parfaitement graphitiques et que des échantillons préparés par CVD, donc à basse température (550–800 °C) sont tout à fait pertinents pour cette application. L'avantage de cette voie de synthèse est de permettre la production de quantités très importantes d'échantillons pour un coût relativement peu élevé ou la croissance directe et localisée sur des substrats élaborés de façon à optimiser l'émission sous champ.

De même que dans le graphite et les cristaux de C_{60} , ce sont les interactions de van der Waals qui régissent les distances entre les sous-unités de la structure cristalline dans les faisceaux de nanotubes. Il est donc possible d'intercaler les faisceaux de nanotubes avec des éléments donneurs ou accepteurs d'électrons. Cette intercalation conduit à un transfert d'électrons qui permet de contrôler à façon le niveau de Fermi des nanotubes [17] et donc de modifier leur propriétés électroniques. Cependant, à l'heure actuelle, aucune phase supraconductrice n'a encore été observée dans ces échantillons intercalés, ce qui démarque les nanotubes des composés d'intercalation du graphite (GIC) et des C_{60} (phases A_3C_{60}). L'article de Sauvajol et al. [18], qui discute de ces questions, fait état d'une autre différence entre les nanotubes intercalés et les GIC et A_3C_{60} qui réside dans l'évolution de leurs propriétés vibrationnelles, le transfert de charge sur les nanotubes ne conduisant pas simplement à un amollissement des modes de vibration. En effet, en augmentant le taux de transfert de charge, un durcissement des modes de vibration est observé dans un premier temps, suivi par un amollissement progressif, suggérant l'existence de deux phases différentes. Cette particularité vient du fait que, à la différence du graphite et du C_{60} , la structure cristalline des fagots de nanotubes n'impose pas de sites d'intercalation définis.

Les propriétés vibrationnelles et élastiques des nanotubes de carbone conditionnent également les propriétés thermiques telles que la chaleur spécifique et le transport thermique qui sont développées dans l'article de Lasjaunias [19]. Les prédictions issues des études théoriques sur un MWNT individuel semblent être expérimentalement confirmées, mais les interprétations des résultats expérimentaux font appel à plusieurs hypothèses et sont très controversées. De plus, comme c'est le cas pour les propriétés mécaniques, les propriétés thermiques sont dépréciées lorsque les tubes sont condensés en faisceaux, et ceci d'autant plus que le nombre de tubes dans un faisceau est grand.

Les nanotubes présentent un grande surface spécifique favorable à l'adsorption de gaz. D'un point de vue académique, l'adsorption d'hélium réactualise les études sur les fluides quantiques He^3 et He^4 . D'un point de vue plus appliqué, l'adsorption d'hydrogène a été très étudié pour les piles à combustibles. Cependant, après des premiers résultats très prometteurs, des études plus approfondies, présentées et discutées par Becher et al. [20], démontrent que les capacités de stockage d'hydrogène sont limitées à 1 à 3 % en poids, c'est à dire en dessous des seuils d'utilisation fixés par l'industrie.

L'ouverture des nanotubes de carbone, soit à leur extrémité, soit sur leur paroi, permet d'accéder à leur cavité intérieure et d'y insérer des molécules telles que les fullerènes et les métallo-fullerènes, ou de les remplir par capillarité par des éléments ou dérivés d'éléments qui formeront des phases condensées, tels que des métaux (Fig. 7), des oxydes métalliques, ou des iodures et chlorures métalliques. Ce dernier type de remplissage réalisé dans des nanotubes mono-feuillets conduit à des cristaux quasi-unidimensionnels qui sont étudiés en détail dans le dernier article de ce numéro [21].

En conclusion, après 10 ans de recherche sur les nanotubes, on peut dire que les grandes propriétés fondamentales des nanotubes ont été identifiées. Ces structures ont permis de grands progrès dans la manipulation de structures moléculaires, l'expérimentation sur leurs propriétés et la confrontation entre prédictions théoriques et mesures expérimentales sur de tels objets. Au delà de ces aspects très fondamentaux, la preuve est faite, dès à présent, que les nanotubes ne sont pas seulement de merveilleuses structures modèles pour des recherches sophistiquées mais également des structures très prometteuses pour maintes applications. Les progrès fulgurants sur les composants électroniques ou les dispositifs d'émission électronique en sont des preuves éclatantes. Il y a cependant encore un long chemin avant de voir déboucher la plupart de ces applications. Nous n'en sommes qu'au début de l'histoire. Il a fallu trente ans pour développer les circuits intégrés à base de semi-conducteurs. Il n'en faudra peut-être que quinze ou vingt pour y intégrer des nanotubes. La maîtrise de la synthèse, la manipulation,

l'insertion des nanotubes représentent des enjeux de premier ordre pour les chercheurs dans les années à venir et une des clés de développements futurs.

References / Références

- [1] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- [2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Nature 347 (1990) 102.
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318 (1985) 162.
- [4] R. Bacon, Appl. Phys. Lett. 31 (1996) 283.
- [5] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature 388 (1993) 603.
- [6] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Nature 388 (1993) 605.
- [7] A. Loiseau, J. Gavillet, F. Ducastelle, J. Thibault, O. Stéphan, P. Bernier, S. Thair, C. R. Physique 4 (2003) and references therein.
- [8] R.S. Ruoff, D. Qian, W.K. Liu, C. R. Physique 4 (2003) and references therein.
- [9] Ph. Lambin, C. R. Physique 4 (2003) and references therein.
- [10] L. Chico, V.H. Crespi, L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 971.
- [11] Z. Yao, H.W.Ch. Postma, L. Balents, C. Dekker, Nature 402 (1999) 273.
- [12] S.T. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, Nature 393 (1998) 49.
- [13] R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, Ph. Avouris, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2447.
- [14] M. Radosavljevic, M. Freitag, K.V. Thadani, A.T. Johnson, Nano Lett. 2 (2002) 761.
- [15] D. Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 3370.
- [16] Y. Cheng, O. Zhou, C. R. Physique 4 (2003) and references therein.
- [17] P. Petit, C. Mathis, C. Journet, P. Bernier, Chem. Phys. Lett. 305 (1999) 370.
- [18] J.-L. Sauvajol, N. Bendiab, E. Anglaret, P. Petit, C. R. Physique 4 (2003) and references therein.
- [19] J.-C. Lasjaunias, C. R. Physique 4 (2003) and references therein.
- [20] M. Becher, M. Haluska, M. Hirscher, A. Quintel, V. Skakalova, U. Dettlaff-Weglikovska, X. Chen, M. Hulman, Y. Choi, S. Roth, V. Meregall, M. Parrinello, R. Ströbel, L. Jörissen, M.M. Kappes, J. Fink, A. Züttel, I. Stepanek, P. Bernier, C. R. Physique 4 (2003) and references therein.
- [21] J. Sloan, A.I. Kirkland, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, C. R. Physique 4 (2003) and references therein.

Pierre Petit
Institut Charles Sadron
6, rue Boussingault
67000 Strasbourg
France

E-mail address: petit@ics.u-strasbg.fr (P. Petit)

Annick Loiseau
LEM, Onera-CNRS
29, avenue de la division Leclerc
BP 72, 92322 Châtillon
France

E-mail address: Annick.Loiseau@onera.fr (A. Loiseau)