



R. Becker



C. Fisher et R. Wash

5. CETTE SOURCE DE PÉTROLE SOUS-MARINE est recouverte d'un monticule d'hydrate de méthane et entourée de nombreux organismes vivant à ces grandes profondeurs (*ci-dessus*). L'hydrate de méthane est une solution solide de méthane et d'eau, qui se forme aux fortes pressions et aux basses températures. Il héberge un animal microscopique, le ver de glace (*à gauche*) découvert en 1997.

rares vers vestimentifères, nous avons trouvé une faune luxuriante. D'innombrables moules étaient agglutinées autour des sources de gaz bouillonnantes, ainsi que des bactéries, qui formaient un tapis coloré. Des poissons, des crustacés et autres invertébrés, qui vivent normalement dans des eaux moins profondes, étaient massés autour des sources où ils se nourrissaient de ces espèces exotiques.

Depuis, d'autres communautés de ce type ont été découvertes dans le golfe. Elles sont parfois si florissantes qu'elles bouchent les sources d'hydrocarbures : les sous-produits métaboliques des microbes provoquent la précipitation de carbonate de calcium, qui forme des calottes étanches au-dessus des sources. Ces organismes produiraient aussi du méthane responsable de la formation d'hydrates de méthane, des substances qui ressemblent à de la glace et se forment lorsque des molécules de méthane sont piégées dans un réseau de molécules d'eau, à haute pression et à basse température. Ces solides, qui bouchent les gazoducs, ont obligé les exploitants des plates-formes offshore à chauffer et isoler ces canalisations sous-marines à grands frais. Plus récemment, les chercheurs se sont intéressés aux hydrates de méthane qui cristallisent au fond des mers.

Quelle est la quantité de pétrole qui se déverse naturellement dans le golfe du Mexique chaque année? En supposant qu'une seule nappe mesure

environ 100 mètres de largeur et 10 kilomètres de longueur, pour une épaisseur moyenne de 0,1 micromètre, elle contiendrait à peu près 100 litres de pétrole. La durée de vie maximale d'une telle nappe étant de 24 heures, chaque source libère 100 litres de pétrole par jour.

Une pollution naturelle?

On estime que 100 sources d'hydrocarbures sont simultanément en activité dans le golfe : près de quatre millions de litres s'y déverseraient chaque année. Rappelons que l'*Exxon Valdez* a déversé à peu près la même quantité de pétrole lors de son naufrage dans le détroit du prince William, en Alaska en 1989 (soit 40 000 tonnes environ). Pour mémoire, l'*Amoco Cadiz* et l'*Érika* en ont déversé respectivement 230 000 en 1978 et 10 000 en 1999. Heureusement, l'écosystème du golfe du Mexique, où les sources sont actives depuis plus

d'un million d'années, survit à cette «pollution» pétrolière.

Les marées noires naturelles ont produit autant de pétrole et de gaz que l'industrie pétrolière n'en a extrait des gisements sous-marins. La différence d'échelle de temps explique pourquoi une marée noire naturelle fait beaucoup moins de dégâts qu'un accident pétrolier. L'existence des épanchements naturels n'excuse en aucun cas la pollution accidentelle. Alors que l'océan supporte des centaines de tonnes de pétrole déversées chaque mois, si l'hydrocarbure est répandu sous forme de gouttelettes sur des milliers de kilomètres carrés, la même quantité déversée sur une aire de nidification d'oiseaux de mer détruit inévitablement la population locale. Après certaines marées noires accidentelles, l'écosystème met des années à guérir, et certains dommages sont irréversibles. Les marées noires naturelles ne semblent pas avoir de conséquences délétères sur l'environnement marin.

Ian MACDONALD est océanographe à l'Université du Texas.

K.A. KVENVOLDEN, *Reassessment of the Rates at Which Oil from Natural Sources Enters the Marine Environment*, in *Marine Environmental Research*, vol. 10, pp. 223-243, 1983.

I.R. MACDONALD et al., *Natural Oil Slicks in the Gulf of Mexico Visible from Space*, in *Journal of Geophysical Research*,

vol. 98, n° C9, pp.16351-16364, 15 septembre 1993.

I.R. MACDONALD et al., *Remote Sensing Inventory of Active Oil Seeps and Chemosynthetic Communities in the Northern Gulf of Mexico*, in *Hydrocarbon Migration and Its Near-Surface Expression*, sous la direction de D. Schumacher et M.A. Abrams, American Association of Petroleum Geologists Memoir 66, 1996.

Les nanotubes en électronique

PHILIP COLLINS • PHAEDON AVOURIS

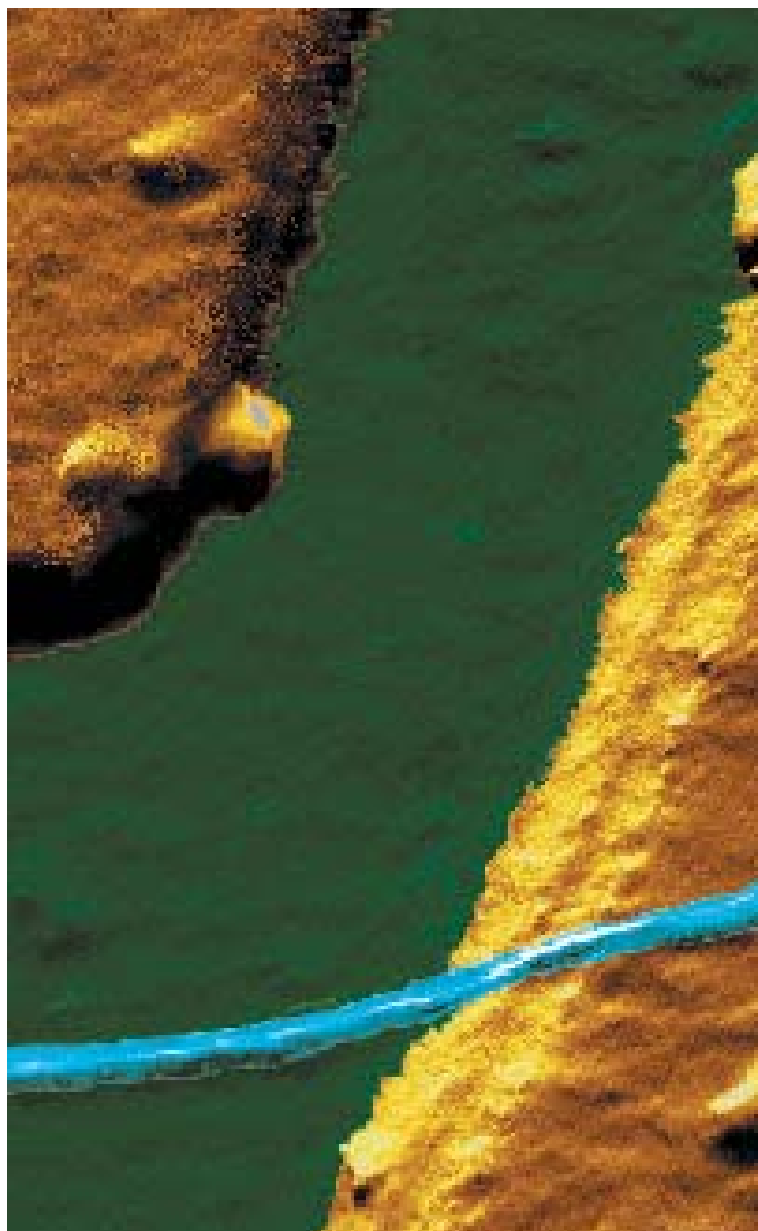
Plus résistants que l'acier, les nanotubes sont des macromolécules qui ressemblent à de longs filaments. Ils devraient améliorer la rapidité, l'efficacité et la longévité des composants électroniques.

Il y a une dizaine d'années, Sumio Iijima, du Laboratoire de recherche fondamentale de la Société NEC, à Tsukuba, au Japon, observa, à l'aide d'un microscope électronique, de curieux filaments «nanoscopiques» au sein de dépôts de suie. Ces macromolécules, observées pour la première fois, étaient extrêmement longues et fines, constituées de carbone pur et aussi ordonnées que des cristaux. Nommées «nanotubes», elles sont étudiées par de nombreuses équipes de recherche.

Les propriétés étonnantes des nanotubes, telles leur élasticité, leur résistance et leur stabilité thermique élevées, font aussi rêver les ingénieurs qui ont imaginé des projets – plus ou moins réalistes – de robots microscopiques, de carrosseries d'automobiles résistant aux chocs ou encore d'immeubles insensibles aux tremblements de terre. Les premières applications des nanotubes viennent d'apparaître et elles reposent sur une propriété différente de celles mentionnées : elles tirent parti des propriétés électriques des nanotubes. Les voitures de *General Motors* sont déjà équipées de pièces en plastique qui contiennent des nanotubes. Pendant l'opération de peinture, un courant électrique circule ainsi dans ces pièces, et la peinture y adhère plus facilement. Par ailleurs, des dispositifs d'éclairage et d'affichage contenant des nanotubes sont sur le point d'être commercialisés.

À long terme, ce seront peut-être les propriétés électroniques des nanotubes qui engendreront les applications les plus importantes. Les nanotubes de carbone pourraient remplacer le silicium dans les circuits électroniques à l'échelle moléculaire, où le silicium et les autres semi-conducteurs cessent de fonctionner. Aujourd'hui, les dimensions des transistors contenus dans les puces électroniques sont inférieures à 200 nanomètres (200 milliardièmes de mètre), soit environ la taille de 400 atomes accolés. Jusqu'où pourra-t-on miniaturiser ces composants ? Les techniques classiques se heurteront bientôt à des limites physiques incontournables.

1. LES MICROPUCES DU FUTUR nécessiteront des fils et des transistors plus petits que ceux produits aujourd'hui par photolithographie. Des macromolécules conductrices de carbone s'auto-assemblent et forment des nanotubes (en haut, à gauche). Elles sont actuellement testées comme fils ultrafins (au centre) et comme canaux dans des transistors à effet de champ (à droite).



C. Dekker

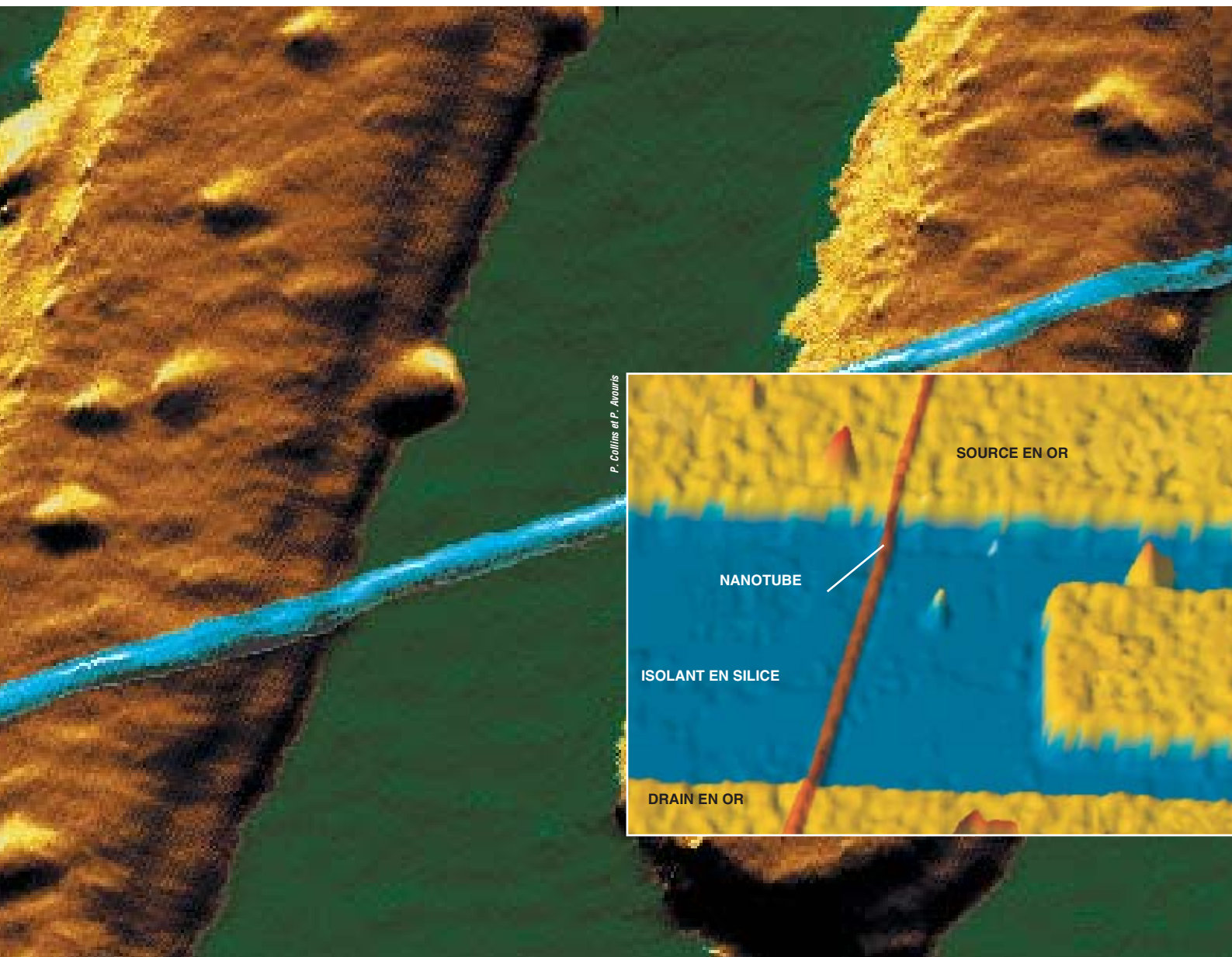
Pourtant, sous la pression économique, les ingénieurs cherchent à réduire toujours plus la taille des dispositifs micro-électroniques, car leur vitesse, leur densité et leur rendement augmentent lorsque leur taille diminue. Des filaments en nanotubes et des dispositifs de quelques dizaines de nanomètres contenant des nanotubes pourraient devenir les composants des circuits électroniques de demain, plus rapides et consommant moins d'énergie que ceux d'aujourd'hui.

Les premiers nanotubes de carbone observés par S. Iijima, en 1991, étaient des tubes à parois multiples : chacun contenait plusieurs cylindres creux imbriqués les uns dans les autres comme des poupées russes et constitués d'atomes de carbone. Deux ans plus tard, S. Iijima et Donald Bethune de la Société IBM créèrent, l'un et l'autre, des nanotubes à paroi unique, constitués d'une seule couche d'atomes de carbone. Ces deux types de tubes sont fabriqués de la même façon et ont des propriétés semblables ; ils sont notamment très longs et étroits. Les nanotubes à paroi unique, par exemple, ont un diamètre de un nanomètre environ sur une longueur de plusieurs milliers de nanomètres.

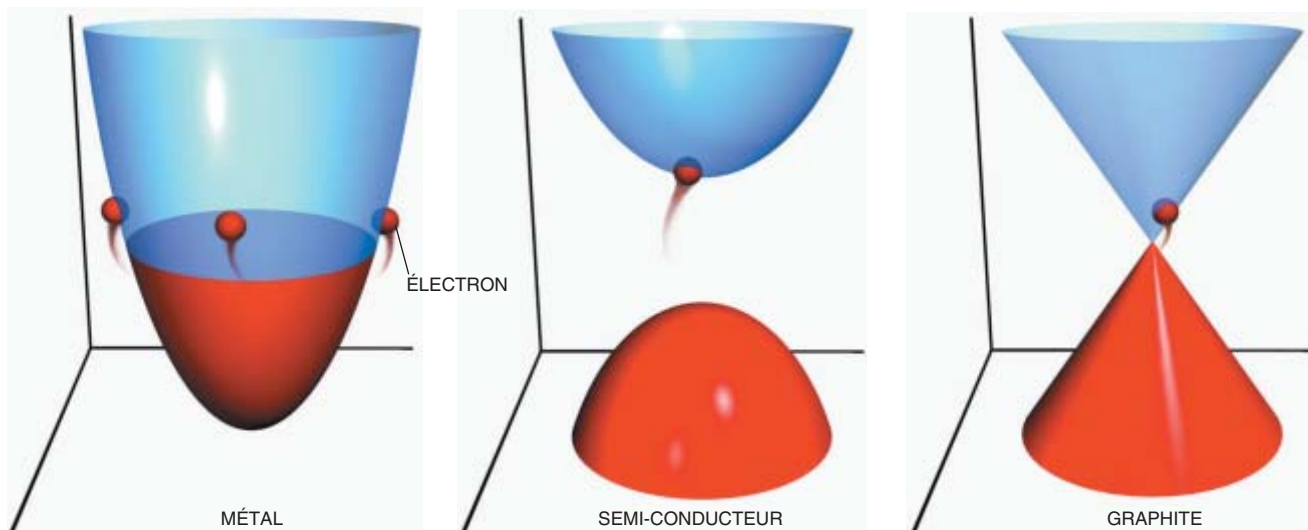
La stabilité de ces tubes résulte de la force avec laquelle les atomes de carbone sont liés les uns aux autres, force responsable de la dureté du diamant. Dans le diamant, les atomes de carbone sont disposés sur les sommets de tétraèdres à quatre faces, tandis que dans les nanotubes, les atomes sont arrangés en anneaux hexagonaux, comme dans le graphite ou dans un grillage en fil de fer. Un nanotube ressemble à une feuille de graphite dont on aurait fait un cylindre sans soudure. On ignore comment les atomes se condensent pour former des nanotubes (*voir l'encadré page 73*), mais il semble que les tubes grandissent par adjonction d'atomes aux extrémités, comme des mailles qui allongent la manche d'un pull-over tricoté à la main.

Un matériau exotique

Quel que soit leur mode de formation, les nanotubes ont une composition et une géométrie qui les rendent précieux en électronique. Le graphite lui-même est déjà un matériau insolite. Alors que la plupart des conducteurs

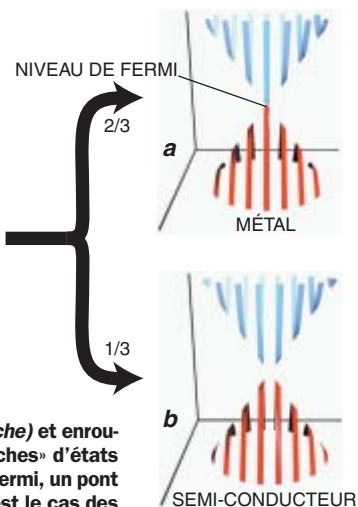
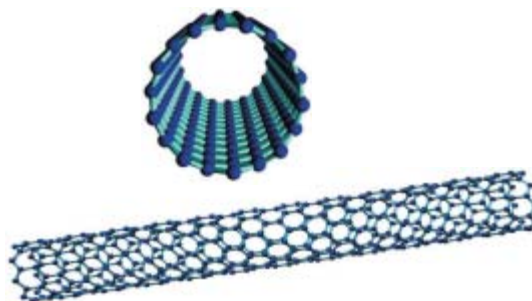
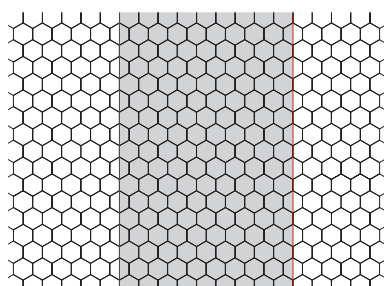


2. LE COMPORTEMENT ÉLECTRIQUE DES NANOTUBES.

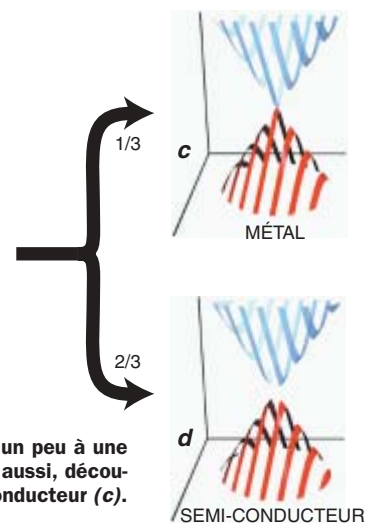
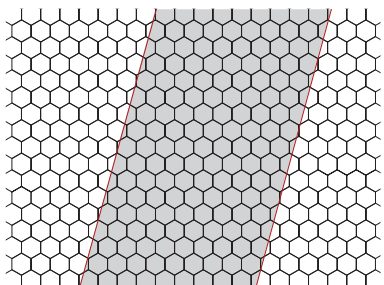


LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES d'un matériau dépendent de la séparation entre les états d'énergie remplis par des électrons (*en rouge*) et les états vides (*en bleu clair*). Les métaux conduisent facilement l'électricité, car de nombreux électrons sont susceptibles d'accéder facilement aux états de conduction supérieurs. Dans les semi-conducteurs, les électrons ont besoin d'un

apport supplémentaire d'énergie (de la lumière ou un champ électrique) pour franchir la bande d'énergie interdite qui les sépare du premier état de conduction disponible. Le graphite, une des formes du carbone, est un semi-métal qui conduit mal le courant, car, sans apport externe d'énergie, seul un petit nombre d'électrons peut accéder à un état de conduction.



LES NANOTUBES DROITS ressemblent à une bande rectiligne découpée dans une feuille de graphite (*à gauche*) et enroulée pour former un tube (*au centre*). La géométrie des nanotubes cantonne les électrons à quelques «tranches» d'états d'énergie du graphite (*à droite*). Selon le diamètre du tube, l'une de ces tranches peut inclure le niveau de Fermi, un pont étroit entre les états occupés et les états vides. Dans ce cas, les nanotubes sont métalliques (*a*), ce qui est le cas des deux tiers d'entre eux. Quand le niveau de Fermi n'est pas inclus, les nanotubes sont semi-conducteurs (*b*).



LES NANOTUBES TORSADÉS, coupés en oblique dans la feuille de graphite (*à gauche*) ressemblent un peu à une colonne torsadée (*au centre*). Les tranches d'états permises pour les électrons (*à droite*) sont, elles aussi, découpées en oblique, de sorte qu'un tiers seulement de ces nanotubes inclut le niveau de Fermi et est conducteur (*c*). Les deux tiers des nanotubes torsadés sont semi-conducteurs (*d*).

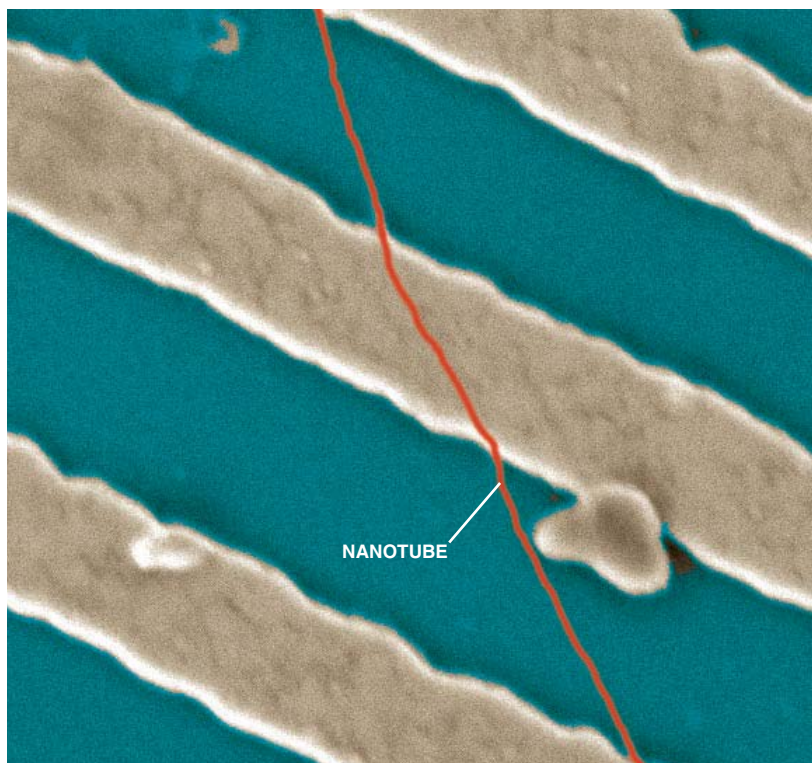
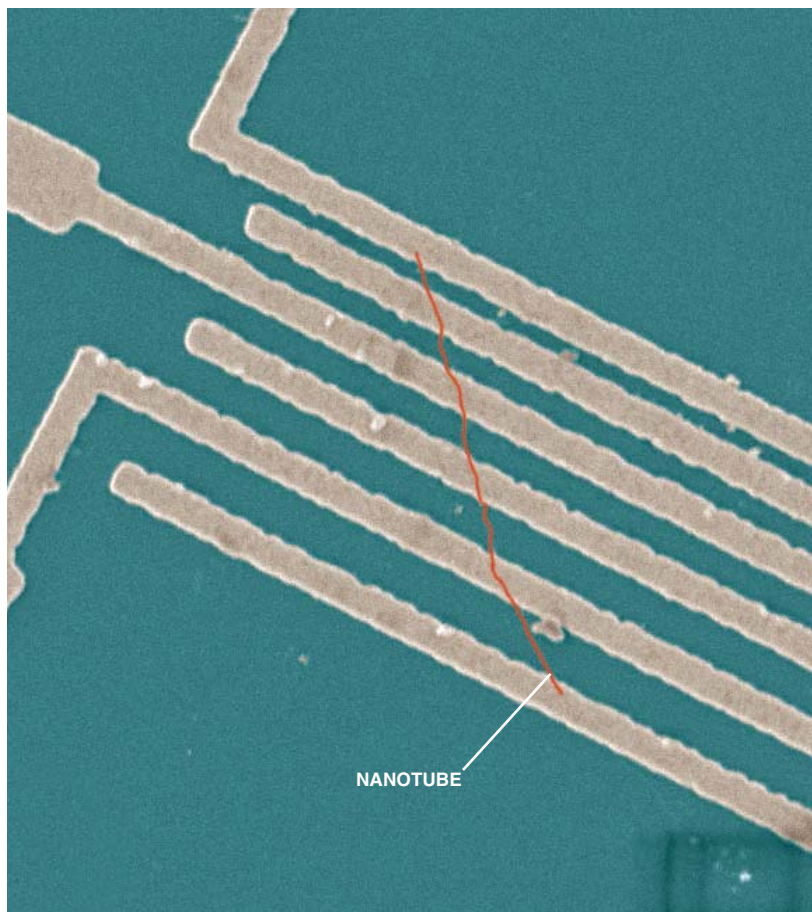
électriques sont classés, soit comme des métaux, soit comme des semi-conducteurs, le graphite est l'un des rares semi-métaux, intermédiaires entre les deux classes. Combinant les propriétés semi-métalliques du graphite et les comportements quantiques des matériaux de très petites dimensions, les nanotubes de carbone sont des conducteurs exotiques.

Selon un grand principe de la mécanique quantique, les électrons se comportent à la fois comme des ondes et comme des particules, et les ondes électroniques peuvent se combiner ou s'annuler. Ainsi, un électron qui se propage sur la circonférence d'un nanotube peut «s'annuler» ; seuls subsistent les électrons qui ont une longueur d'onde adéquate. Parmi toutes les longueurs d'onde électroniques, c'est-à-dire parmi les états électroniques autorisés, seules quelques longueurs d'onde possibles dans une feuille de graphite sont conservées lorsque la feuille est enroulée pour former un nanotube. Ces dernières dépendent de la circonférence du nanotube et varient selon que le nanotube est torsadé ou non.

La suppression de quelques états électroniques dans un métal ou dans un semi-conducteur simple ne crée pas d'effets inattendus. En revanche, les semi-métaux sont des matériaux beaucoup plus sensibles et révèlent des propriétés étonnantes. Dans une feuille de graphite, un état électronique particulier, que les physiciens nomment le niveau de Fermi, confère au graphite sa conductivité : les électrons qui ne sont pas dans cet état restent immobiles. Un tiers seulement de tous les nanotubes torsadés par exemple ont un diamètre et un degré de torsion tels que le niveau de Fermi fait partie des états permis. Ce sont de vrais nanotubes métalliques. Les autres nanotubes sont des semi-conducteurs. Cela signifie que, comme le silicium, ils conduisent le courant, mais à condition qu'on leur confère de l'énergie. Excités par la lumière ou par une tension, les électrons des états de valence passent alors dans des états de conduction où ils se déplacent librement : le courant circule. La quantité d'énergie nécessaire dépend de l'écart entre le niveau le plus haut de la bande de valence et le niveau le plus bas de la bande de conduction ; cet écart est nommé bande d'énergie interdite ou «gap» du semi-conducteur.

Les nanotubes de carbone n'ont pas tous le même gap, car l'ensemble des états de valence et des états de conduction permis diffère pour chaque circonférence. Les nanotubes de petit diamètre ont très peu d'états d'énergie autorisés et leur gap est élevé. Lorsque le diamètre du nanotube augmente, les états permis sont de plus en plus nombreux et le gap diminue. Ainsi, selon leur diamètre, les nanotubes ont des gaps compris entre zéro (comme dans un métal) et celui du silicium (1,14 électronvolt). Aucun autre matériau ne permet d'ajuster ainsi le gap. Malheureusement, les techniques actuelles de fabrication des nanotubes ne garantissent pas encore la production de nanotubes de type et de diamètre contrôlés.

Dans les nanotubes à parois multiples, chaque couche a une géométrie légèrement différente de celles des autres. Si nous pouvions maîtriser la composition de chaque couche, nous fabriquerions des tubes à parois multiples auto-isolants qui transporteraient plusieurs signaux à la fois, comme des câbles coaxiaux nanoscopiques. Nous n'en sommes pas là, mais nous avons déjà incorporé des nanotubes dans des circuits et commencé à explorer leurs propriétés.



P. Collins et P. Avouris

3. ULTRAFINS, les nanotubes de carbone pourraient libérer de l'espace dans les microprocesseurs. Ils pourraient aussi éviter la surchauffe et l'instabilité engendrées lorsque l'on miniaturise les circuits par des procédés classiques. Ici, les lignes tracées par photolithographie (en gris) semblent gigantesques par rapport au nanotube (en rouge) dont le diamètre mesure à peine plus d'un nanomètre.



4. LES PREMIERS DISPOSITIFS ÉLECTRONIQUES qui utilisent des nanotubes sont des lampes à vide pour l'éclairage (à gauche) et un écran plat en couleurs (à droite). Ces produits exploitent la capacité des nanotubes d'émettre des électrons à des tensions relativement basses, ce qui se traduit par une économie d'énergie et une durée de vie supérieure.

Les nanocircuits

Plusieurs groupes de recherches, dont le nôtre, ont réussi à mettre au point des dispositifs électroniques qui contiennent des nanotubes de carbone. Dans le transistor à effet de champ que nous avons élaboré, des nanotubes semi-conducteurs à paroi unique constituent le canal où s'écoulent les électrons entre deux électrodes métalliques (voir la figure 1). Le courant circulant dans ce canal peut être activé ou interrompu au moyen d'une troisième électrode (c'est l'électrode de commande, nommée grille). Les dispositifs contenant des nanotubes fonctionnent à température ambiante et ont des caractéristiques électriques semblables à celles des dispositifs en silicium classiques. Nous avons mesuré, par exemple, que, selon la tension appliquée à la grille, la conductivité du nanotube-canal varie d'un facteur égal à un million, ce qui est comparable aux transistors en silicium : le transistor remplit le rôle d'un interrupteur. Toutefois, en raison de sa taille minuscule, le transistor à nanotube est un interrupteur plus rapide et qui utilise moins d'énergie qu'un dispositif en silicium. Un nanocommutateur pourrait fonctionner à une fréquence supérieure à un térahertz, soit 1 000 fois plus rapidement que les processeurs disponibles aujourd'hui.

La grande variété de gaps et de conductivités des nanotubes ouvre la voie à d'autres nanodispositifs. Par exemple, nous avons récemment étudié des jonctions entre nanotubes métalliques et semi-conducteurs. Nous avons montré que ces jonctions se comportent comme des diodes, en ne laissant passer le courant que dans un seul sens. Par ailleurs, des combinaisons de nanotubes de gaps différents pour-

raient se comporter comme des diodes électroluminescentes et peut-être même comme des lasers nanoscopiques. Finalement, il est aujourd'hui possible de fabriquer un nanocircuit qui a des fils, des commutateurs et des éléments de stockage entièrement constitués de nanotubes et d'autres molécules. Les nanotechnologies fournissent des versions minuscules de dispositifs classiques, mais aussi de nouveaux dispositifs fondés sur des effets quantiques, comme nous l'expliquerons plus loin.

Aujourd'hui, les nanocircuits sont des pièces uniques, difficiles à fabriquer. La «recette» pour connecter un nanotube à des électrodes métalliques varie selon les groupes de recherche. Elle combine la lithographie traditionnelle pour la fabrication des électrodes, et des outils de plus haute résolution, tels des microscopes à force atomique, qui permettent de localiser et même de positionner les nanotubes. Nous sommes loin de la production automatisée et rapide des micropuces de silicium utilisées dans toute l'électronique. Avant d'élaborer des circuits plus complexes contenant des nanotubes, nous devons trouver comment maîtriser la croissance des nanotubes, leur forme, leur taille ou encore leur orientation. Des équipes de recherche fabriquent des nanotubes là où elles le souhaitent, en déposant de petites quantités de nickel, de fer ou de catalyseurs sur un substrat. D'autres obtiennent la fusion des nanotubes avec des nanofils de silicium, réalisant ainsi des connexions avec des circuits classiques.

En électronique, les connexions sont un des nerfs de la guerre. Les ingénieurs cherchent en effet à réduire le diamètre des fils de connexion, pour optimiser la surface des puces. Les

fils de connexion classiques sont métalliques et ont un diamètre d'environ 250 nanomètres, mais deux obstacles empêchent de les miniaturiser davantage. D'abord, on ne connaît aucun moyen efficace pour dissiper la chaleur dégagée par les dispositifs, et si on les entasse, ils surchauffent rapidement. Enfin, à mesure que les fils métalliques s'amincissent, les paquets d'électrons qui s'y propagent deviennent assez énergétiques pour heurter les atomes métalliques, et les fils «grillent».

En théorie, les nanotubes pourraient éviter l'un et l'autre obstacle. Des expériences préliminaires ont montré que des nanotubes de carbone conduiraient la chaleur presque aussi bien que le diamant ou le saphir. Ainsi, des nanotubes pourraient refroidir des réseaux très denses de dispositifs électroniques. Comme les liaisons entre les atomes de carbone sont beaucoup plus fortes que dans un métal, les nanotubes pourraient transporter d'énormes quantités de courant électrique. Les mesures les plus récentes montrent qu'un milliard d'ampères pourrait circuler dans un faisceau de nanotubes de un centimètre carré de section. Avec de telles intensités de courant, des fils de cuivre ou d'or de la même section seraient vaporisés!

Quand les nanotubes scintillent

Les nanotubes de carbone ont une autre propriété que les ingénieurs commencent à exploiter. Les nanotubes, dressés sur leur extrémité et électrifiés, réagissent en effet comme des miniparatonnerres, concentrant le champ électrique sur leur pointe. Toutefois, tandis qu'un paratonnerre conduit un arc électrique du ciel vers le sol, un nanotube émet des électrons par sa pointe à une vitesse prodigieuse. Ce comportement est nommé l'émission de champ. Comme ils sont très pointus, les nanotubes émettent des électrons à des tensions inférieures à celles des électrodes classiques, ils fonctionnent longtemps sans dommage, parce que les atomes de carbone sont solidement liés.

Les écrans plats à émission de champ pourraient remplacer les moniteurs de télévisions et d'ordinateurs à tubes cathodiques, et pourraient concurrencer les écrans à cristaux liquides : ils sont lumineux, minces et

Les trois techniques de fabrication des nanotubes

Le Japonais Sumio Iijima est le premier à avoir observé un nanotube, mais il n'est sans doute pas le premier à en avoir fabriqué un. Les hommes de Néandertal ont probablement fabriqué, sans le savoir, de minuscules quantités de nanotubes, dans les feux qui chauffaient leurs cavernes. Séparés par la chaleur, les atomes de carbone se recombinaient de différentes façons dans la suie, certains sous forme de pâte amorphe

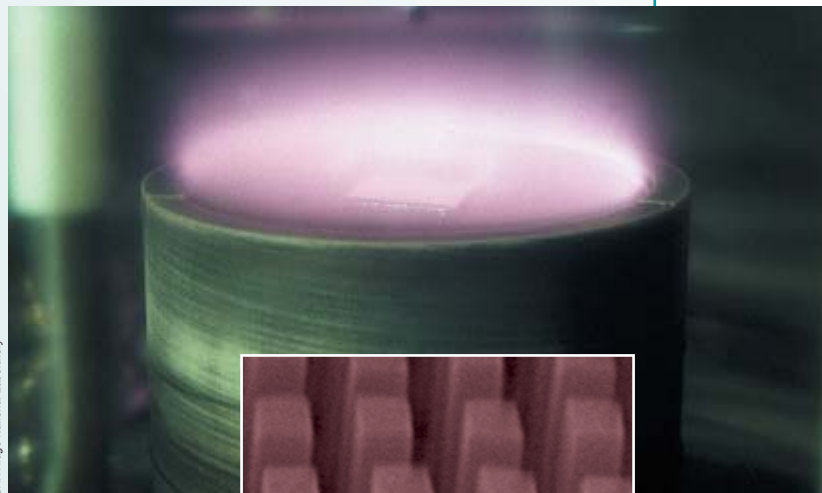
et d'autres sous forme de sphères – de ballons de football – ou de longs cylindres nommés nanotubes. Les physiciens ont découvert trois techniques pour fabriquer de la suie contenant une proportion notable de nanotubes. Jusqu'à présent, cependant, ces trois méthodes produisent des mélanges de nanotubes de longueur et de torsion variées, et qui ont de nombreux défauts.

1. Une grosse étincelle

En 1992, Thomas Ebbesen et Pulickel Ajayan, du Laboratoire de recherche fondamentale de la Société NEC à Tsukuba, au Japon, ont publié la première méthode pour fabriquer des quantités macroscopiques de nanotubes. Son principe rappelle un peu la méthode du docteur Frankenstein pour donner vie : il consiste à placer deux barres de graphite à quelques millimètres l'une de l'autre et à leur appliquer une forte tension. Lorsqu'une étincelle de 100 ampères jaillit entre les deux barres, le carbone se vaporise en un plasma chaud (à droite) ; certaines molécules se recombinaient sous forme de nanotubes.

- **Rendement** : 40 pour cent en masse.
- **Avantages** : en augmentant la température et en ajoutant des catalyseurs métalliques au graphite, on obtient des nanotubes dont certains sont dépourvus de défauts structuraux.
- **Inconvénients** : les tubes ont tendance à être courts ; leur taille ainsi que leur orientation sont aléatoires.

Oak Ridge National Laboratory

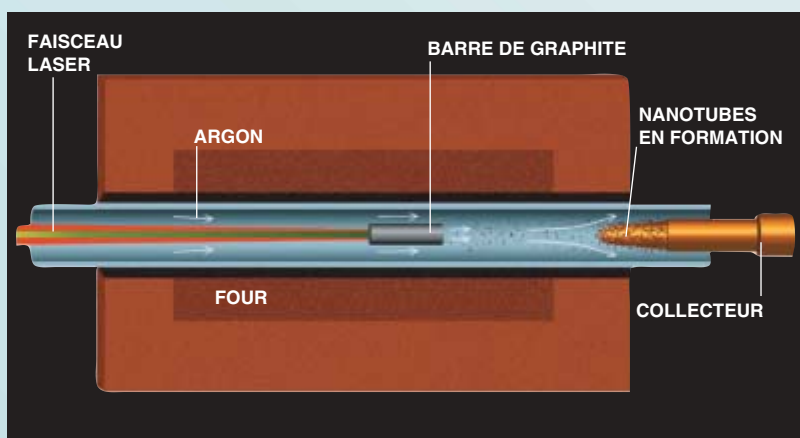
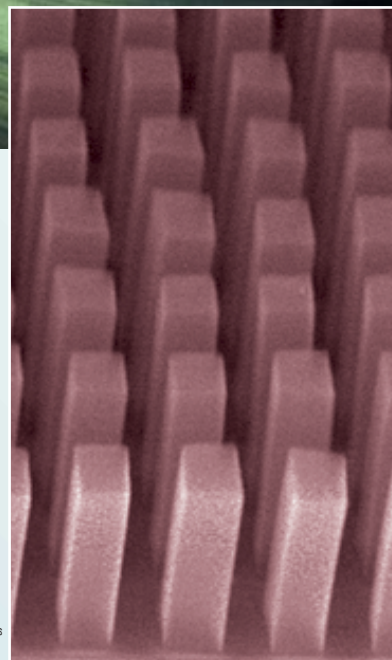


2. Un gaz chaud

Morinubo Endo, de l'Université Shinshu à Nagano, au Japon, fut le premier à fabriquer des nanotubes avec la méthode dite de dépôt par vapeur chimique. Cette recette est également assez simple. Il suffit de placer un substrat dans un four, de le chauffer à 600 °C et d'ajouter lentement un gaz carboné, tel le méthane. Lorsque le gaz se décompose, il libère des atomes de carbone, qui se recombinaient sur le substrat sous la forme de nanotubes. Jie Liu et ses collègues de l'Université Duke ont récemment inventé un catalyseur poreux qui convertirait presque tout le carbone du gaz en nanotubes. En imprimant sur le substrat des motifs de particules de catalyseur, Hongjie Dai et ses collègues de l'Université de Stanford ont pu contrôler les sites où se forment les tubes (à droite) ; ils essaient de combiner cette croissance contrôlée avec la technique classique de croissance du silicium.

- **Rendement** : de 20 à presque 100 pour cent.
- **Avantages** : le dépôt par vapeur chimique est la plus simple des trois méthodes pour une éventuelle production industrielle. Les nanotubes obtenus sont assez longs pour être utilisés dans des composites.
- **Inconvénients** : les nanotubes ont le plus souvent des parois multiples et sont criblés de défauts. Leur résistance est dix fois plus faible que celle des tubes fabriqués par arc électrique.

Hongjie Dai



3. Un bombardement laser

Richard Smalley et ses collègues de l'Université Rice vaporisent des barres de graphite avec des lasers intenses, et les molécules de carbone se recombinaient sous forme de nanotubes (à gauche). Ils cherchent aujourd'hui un catalyseur qui favoriserait la production de grandes quantités de nanotubes à paroi unique.

- **Rendement** : jusqu'à 70 pour cent.
- **Avantages** : cette méthode produit en majorité des nanotubes à paroi unique, et leur diamètre est contrôlé par la température de réaction.
- **Inconvénients** : la plus coûteuse, à cause des lasers.

consomment peu d'énergie. Toutefois, les dispositifs à émission de champ qui existent restent fragiles : les nanotubes pourraient bientôt les remplacer.

Pour fabriquer un émetteur de champ avec des nanotubes, il suffit de les mélanger en une pâte composite avec des plastiques, de les étaler sur une électrode, et d'appliquer une ten-

sion. Certains des nanotubes de la couche s'orientent vers l'électrode opposée et émettent des électrons. Divers groupes de recherches ont déjà découvert plusieurs façons de faire croître des grappes de nanotubes verticaux en petites grilles régulières. Lorsque la densité est optimale, ces nanotubes émettent plus d'un ampère

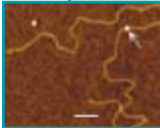
par centimètre carré, ce qui est suffisant pour faire scintiller le phosphore d'un écran et même pour actionner des relais à micro-ondes, et des commutateurs à haute fréquence dans des antennes de base utilisées pour la téléphonie cellulaire.

Deux sociétés ont déjà mis au point des produits utilisant des nanotubes

Indices de faisabilité

0 = science-fiction
2 = démontré
4 = prêt pour la commercialisation

D'autres utilisations pour les nanotubes

	LE PRINCIPE	LES OBSTACLES	LA FAISABILITÉ
 1. SONDES GÉNÉTIQUES ET CHIMIQUES Brin d'ADN marqué	Un microscope à force atomique dont la pointe se réduit à un nanotube détecte un brin d'ADN et identifie les marqueurs qui repèrent les différents variants d'un même gène.	C'est la seule méthode qui permet de repérer les constituants de la surface, mais, pour l'instant, elle n'a été utilisée que pour des fragments d'ADN relativement petits.	3
 2. MÉMOIRE MÉCANIQUE Mémoire non volatile	Des nanotubes alignés sur un support ont été testés comme dispositif de mémoire binaire : en appliquant une tension, certains tubes entrent en contact et conservent cette position «marche» ; d'autres se séparent, ce qui correspond à la position «arrêt».	La vitesse de commutation de ce dispositif n'a pas été mesurée, mais elle se limite probablement à un mégahertz, ce qui est beaucoup plus lent que les puces à mémoire classiques.	2
 3. NANOPINCES Pincettes de cinq micromètres de long	Deux nanotubes, attachés à des électrodes sur une tige de verre, forment une pince, qui s'ouvre ou se ferme en fonction de la tension appliquée. Ces pincettes sont utilisées pour saisir et déplacer des objets de quelque 500 nanomètres.	Les nanotubes sont si «collants» que la plupart des objets pincés ne peuvent plus être relâchés. Il existe des techniques plus simples pour déplacer ces nanoobjets.	2
 4. CAPTEURS SUPERSENSIBLES L'oxygène se fixe sur les tubes	La résistance électrique des nanotubes semi-conducteurs varie quand ils sont exposés à des alcalins, des halogènes et divers éléments des gaz à température ambiante. On pourrait exploiter cette propriété des nanotubes pour réaliser de nouveaux capteurs chimiques sensibles.	La sensibilité des nanotubes n'est pas spécifique à un élément. Ils pourraient être incapables de distinguer un élément chimique d'un autre.	3
 5. STOCKAGE D'HYDROGÈNE ET D'IONS Des atomes dans un cœur creux	Les nanotubes stockent de l'hydrogène ou des ions lithium dans leur cœur creux et pourraient être utilisés dans des batteries ayant une durée de vie supérieure à celles existantes.	Le stockage maximal de l'hydrogène obtenu jusqu'à présent n'excède pas 6,5 pour cent de l'espace disponible, ce qui est insuffisant pour que ces cellules soient rentables. Des tests préliminaires avec les ions lithium sont en cours.	1
 6. MICROSCOPES PLUS PUISSANTS Anticorps anti-immunoglobulines	Fixés à la pointe d'une sonde de microscope, des nanotubes améliorent la résolution latérale de l'instrument d'un facteur 10, ce qui facilite l'observation des protéines et d'autres molécules.	Bien que disponible dans le commerce, ce dispositif est fabriqué à l'unité. Les nanotubes n'améliorent pas la résolution verticale, mais ils détectent des reliefs auparavant invisibles dans des nanostructures.	4
 7. MATÉRIAUX SUPER-RÉSISTANTS Test de pression	Les nanotubes ont une élasticité et une résistance élevées. Un matériau composite contenant des nanotubes pourrait être utilisé dans les carrosseries de voitures qui «rebondiraient» sous un choc, ou des bâtiments qui oscilleraient sans s'écrouler lors d'un tremblement de terre.	Les nanotubes coûtent encore 10 à 1 000 fois plus cher que les fibres de carbone utilisées dans les composites. En outre, ils sont si fins qu'ils risquent de ne pas rester en place dans la matrice.	0

De haut en bas : C. Lieber, T. Ruckes et al., © 2000 AAAS, C. Minniti, © 1999 AAAS, J. Cumming et A. Zettl, Rüdiger R. Meyer et al., C. Lieber, MinFeng Yu et al.

Du fil en nanotubes

Des câbles d'une extrême résistance, des ascenseurs dans l'espace, des muscles artificiels... Ces quelques exemples figurent parmi les nombreuses réalisations auxquelles les nanotubes de carbone font rêver. Ils sont 100 fois plus résistants et six fois plus légers que l'acier, ce qui les rend intéressants pour la fabrication de câbles et de matériaux composites. Ils se déforment sous l'effet d'un champ électrique et, inversement, produisent de l'énergie électrique lorsqu'ils sont déformés. Des muscles artificiels en nanotubes seraient plus résistants que les muscles humains et plus rapides que les systèmes artificiels actuels. Il serait même possible de fabriquer des drapeaux de nanotubes qui, à la place des éoliennes, produiraient du courant en se déformant sous l'effet du vent.

Ainsi, les laboratoires du monde entier tentent de maîtriser cette nouvelle forme du carbone. Les principaux obstacles proviennent des impuretés et de la difficulté à mettre en forme le matériau brut issu de la synthèse, une suie fragile et délicate à manipuler. On mélange cette suie à des polymères pour faire des fibres ou des matériaux composites, plus pratiques. Cependant, ces matériaux bénéficient peu des propriétés des nanotubes, car les concentrations en nanotubes qui y sont incorporées sont faibles. On disperse alors la suie de départ dans un solvant, puis on la sèche sur une membrane de filtration ; on obtient des galettes qui ressemblent à du papier de nanotubes enchevêtrés. Ce papier, bien que peu dense et relativement fragile, a d'étonnantes capacités pour la réalisation de muscles artificiels. Récemment, des films de nanotubes alignés par de forts champs magnétiques et des fibres de nanotubes alignés par un procédé électrophorétique ont été réalisés. L'alignement des nanotubes est un progrès majeur pour les applications qui reposent sur les propriétés mécaniques ou les propriétés de transport électrique et thermique des nanotubes. Toutes ces techniques restent lentes et difficiles à reproduire à grande échelle. Au Centre de recherche Paul Pascal (CRPP/CNRS), à Bordeaux, nous avons mis au point une



Nœud formé avec une fibre de nanotubes. Le rayon de la fibre mesure environ 15 micromètres.

nouvelle méthode, brevetée en février 2000, pour assembler et aligner les nanotubes sous forme de fibres très longues. Cette méthode n'a pas d'équivalent à l'heure actuelle, car elle permet de «filer» les nanotubes de façon simple et rapide en production continue. Les nanotubes sont hydrophobes (ils repoussent l'eau), de sorte

que, placés dans l'eau, ils se dispersent en présence d'un tensio-actif (un détergent). La suspension obtenue est ensuite injectée en continu dans une solution visqueuse qui s'écoule et contient un polymère soluble dans l'eau. Ce polymère déstabilise la suspension et conduit à l'aggrégation des nanotubes sous forme de rubans fins qui croissent à des vitesses de plusieurs kilomètres par heure. Ces rubans, de quelques dixièmes de millimètres de largeur, sont constitués de nanotubes enchevêtrés qui ont une orientation préférentielle, due à l'écoulement de la suspension. Lorsque ces rubans sont sortis de l'eau, ils se contractent et sèchent pour former des fibres denses, assimilables à du fil, de plusieurs micromètres de diamètre. Les fils réalisés dans notre laboratoire n'ont une longueur que de quelques dizaines de centimètres, mais ils pourraient, en principe, être obtenus sur des kilomètres avec des dispositifs proches des dispositifs industriels de filage de fibres plastiques ou textiles. Les propriétés mécaniques du fil de nanotubes sont en cours d'optimisation. Nous faisons notamment varier le degré d'enchevêtrement, l'alignement et l'adhésion des nanotubes. D'ores et déjà, ce fil présente une grande résistance à la torsion : quand on y fait un nœud et qu'on tire sur ses deux extrémités, les fibres de nanotubes résistent bien, tandis que la majorité des fibres de carbone se rompent dans ces conditions. Elles pourraient bientôt concurrencer les fibres de carbone, de polymères ou de métaux. D'ores et déjà, nous collaborons avec la Société américaine *Honeywell* pour fabriquer des muscles artificiels à partir de ces nouvelles fibres. Les performances que nous avons déjà obtenues dépassent celles du papier de nanotubes. Par ailleurs, la Société *Nanoleedge* a été récemment créée à Montpellier pour valoriser la technique de synthèse par arc électrique des nanotubes de carbone maîtrisée par le Groupe de dynamique des phases condensées (CNRS-Université Montpellier 2) ; cette société va acquérir une licence de notre brevet pour commercialiser des fibres de nanotubes.

Philippe POULIN, Centre de recherche Paul Pascal et
Brigitte VIGOLO, Université Bordeaux I



Un ruban de nanotubes de carbone a été plié. On l'a observé entre polariseurs et analyseurs optiques croisés. Les couleurs varient en fonction de l'orientation du ruban ; cette variation reflète une structure organisée : les nanotubes ont une orientation préférentielle au sein du ruban.

Les propriétés des nanotubes de carbone

PROPRIÉTÉ	NANOTUBES À PAROI UNIQUE	POUR MÉMOIRE
 TAILLE	0,6 à 1,8 nanomètre de diamètre.	La lithographie par faisceau électronique peut créer des lignes de 50 nanomètres de large et de quelques nanomètres d'épaisseur.
 DENSITÉ	1,33 à 1,40 gramme par centimètre cube.	L'aluminium a une densité de 2,7 grammes par centimètre cube.
 RÉSISTANCE	45 milliards de pascals.	Les alliages en acier les plus résistants se brisent à environ deux milliards de pascals.
 ÉLASTICITÉ	Ils peuvent être fortement courbés sans déformation irréversible.	Les métaux et les fibres de carbone se fracturent au niveau des limites entre les grains.
 CAPACITÉ DE TRANSPORT DU COURANT	Estimée à un milliard d'ampères par centimètre carré.	Les fils de cuivre grillent à environ un million d'ampères par centimètre carré.
 ÉMISSION DE CHAMP	Ils peuvent activer le phosphore à une tension comprise entre 1 à 3 volts quand les électrodes sont éloignées de un micromètre.	Des pointes de molybdène requièrent des champs électriques de 50 à 100 volts par micromètre et ont des durées de vie très limitées.
 TRANSMISSION DE LA CHALEUR	Elle serait de 6 000 watts par mètre et par kelvin à température ambiante.	Un diamant quasi pur transmet 3 320 watts par mètre et par kelvin.
 STABILITÉ THERMIQUE	Stables jusqu'à 2 800 °C dans le vide, 750 °C dans l'air.	Les fils métalliques des microprocesseurs fondent entre 600 et 1 000 °C.
 COÛT	5 000 francs par gramme.	L'or valait 70 francs le gramme en octobre 2000.

Laurie Grace

de carbone comme émetteurs de champ. La Société *Ise Electronics*, à Ise au Japon, utilise des composites de nanotubes pour fabriquer des lampes à vide. Elles existent en six couleurs, sont deux fois plus lumineuses, ont une durée de vie supérieure et consomment dix fois moins d'énergie que les ampoules classiques. Le premier prototype a fonctionné pendant plus de 10 000 heures et fonctionne toujours. Par ailleurs, des ingénieurs de la Société *Samsung*, à Séoul, ont appliqué un mince film de nanotubes sur un circuit électronique de contrôle et l'on recouvre d'un verre enduit de phosphore. Ils ont ainsi réalisé un prototype d'écran plat. Ils espèrent commencer à produire cette année cet écran plat, aussi lumi-

neux qu'un tube cathodique, mais consommant dix fois moins d'énergie.

Les nanotubes de carbone, objets extrêmement petits, présentent des propriétés électroniques particulières liées à leur taille. À cette petite échelle, le concept de résistance électrique d'un fil n'a plus de sens et doit être remplacé

Philip COLLINS travaille au Centre de recherche Thomas Watson d'IBM. Phaedon AVOURIS dirige le groupe «nanoscience et nanotechnologie» d'IBM.

B. VIGOLO, A. PÉNICAUD, C. COULON, C. SAUDER, R. PAILLER, C. JOURNET, P. BERNIER et P. POULIN, *Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes*, in *Science*, n° 290, pp. 1331-1334, 2000.

par un modèle quantique. Aujourd'hui, les physiciens étudient comment les électrons se déplacent le long d'un nanotube. Il semble que dans les nanotubes sans défauts, les électrons se déplacent de façon «balistique», c'est-à-dire sans collision, mécanisme qui confère leur résistance aux fils métalliques. Quand des électrons se propagent sur de longues distances sans collision, ils restent dans le même état quantique, ce qui est indispensable pour que les ondes associées interfèrent. L'absence de collision expliquerait pourquoi les électrons conservent leur état de spin (une propriété quantique de l'électron) lorsqu'ils se propagent le long des nanotubes. Des physiciens essaient de tirer parti de ce comportement inhabituel pour fabriquer des dispositifs «spintroniques» qui commutent selon l'état de spin des électrons, et non simplement en fonction de leur charge, comme le font les dispositifs électroniques.

Dans un nanotube, le flux des électrons peut être contrôlé avec une précision presque parfaite. Un phénomène, nommé blocage de Coulomb, a récemment été mis en évidence dans les nanotubes : les électrons «s'opposent» à ce que l'on introduise plus d'un électron à la fois dans un nanotube. Ce phénomène pourrait faciliter la construction de transistors à électron unique, l'idéal de l'électronique ultra-sensible.

Avant de réaliser de nouveaux dispositifs quantiques, il reste des problèmes à résoudre. Tous les dispositifs moléculaires, y compris les nanotubes, sont par exemple très sensibles aux fluctuations électriques, thermiques et chimiques. Des agents contaminants, tel l'oxygène, perturbent aussi leurs propriétés électriques. Cela pourrait être utile pour des détecteurs chimiques extrêmement sensibles, mais c'est un obstacle pour la fabrication de circuits à molécule unique. Aujourd'hui, la question n'est plus de savoir si les nanotubes deviendront des composants de l'électronique du futur, mais simplement comment et quand.

Cees DEKKER, *Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires*, in *Physics Today*, vol. 52, n° 5, pp. 22-28, mai 1999.

Carbon Nanotubes, in *Physics World*, vol. 13, n° 6, pp. 29-53, juin 2000.

Mildred. DRESSELHAUS, Gene. DRESSELHAUS et Phaedon. AVOURIS, *Carbon Nanotubes*, Springer-Verlag, 2000.

