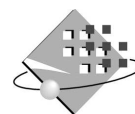


N° D'ORDRE: 8175



UNIVERSITÉ PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

Présentée
Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

Par

Roland LEFÈVRE

Sujet :

PROPRIÉTÉS ÉLECTROMÉCANIQUES
DES NANOTUBES DE CARBONE MULTIPAROIS

Soutenue le 16 décembre 2005 devant la Commission d'examen composée de

Mme Sylvie GALDIN-RETAILLEAU

M. Lionel BUCHAILLOT

M. Bernard PLAÇAIS

M. Marcelo GOFFMAN

M. Patrice HESTO

M. Philippe LAFARGE

Présidente

Rapporteur

Rapporteur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Lionel Buchaillet, chargé de recherche, et Monsieur Bernard Plaçais, directeur de recherche au CNRS, qui ont aimablement accepté d'être les rapporteurs scientifiques de ce manuscrit.

Je remercie également Madame Sylvie Galdin-Retailleau, professeur à l'université Paris XI, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury, ainsi que Monsieur Philippe Lafarge, professeur à l'université Paris VII, qui a bien voulu lui aussi participer à ce jury.

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire d'Électronique Moléculaire (LEM), rattaché dans un premier temps au Service de Chimie Moléculaire (SCM) puis au Service de Physique de l'État Condensé (SPEC) du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Saclay. Ainsi, je remercie les deux chefs de services successifs, Messieurs Jean-Claude Petit et Eric Vincent, pour avoir fait en sorte que ces travaux de thèse se déroulent toujours dans de bonnes conditions.

J'adresse toute ma reconnaissance à Marcelo Goffman, chercheur-ingénieur du LEM, qui m'a encadré avec bienveillance tout au long de cette thèse. Ses qualités humaines et sa grande disponibilité, malgré les différents projets dans lesquels il était engagé, ont largement contribué au bon déroulement de celle-ci. Il a su diriger habilement ces travaux de recherche et n'a cessé de vouloir me transmettre une partie de ses nombreuses compétences scientifiques et techniques de chercheur et d'expérimentateur. Tout en veillant à garder le bon cap, il s'est toujours montré à mon écoute et m'a laissé une grande liberté d'action. Souvent, il a pris le temps de me faire part de sa vision globale du métier de chercheur, m'aidant ainsi à ma réflexion sur mon avenir professionnel. Du fond du cœur, Marcelo, pour la formation reçue et le bon vivre partagé à tes côtés, Merci !

Je tiens aussi à remercier très sincèrement Monsieur Patrice Hesto, professeur à l'université Paris XI, qui a co-dirigé cette thèse en qualité de directeur. Merci d'avoir été si présent sans relâche du début jusqu'à la fin, malgré un emploi du temps déjà bien rempli entre votre laboratoire et le ministère de l'éducation. En particulier, merci pour votre collaboration concernant les simulations numériques en 3D et votre soutien indéfectible lors de la rédaction de ce manuscrit.

Merci à Jean-Philippe Bourgoïn, directeur du LEM, de m'avoir accueilli et encadré avec enthousiasme au cours de mon DEA, et de m'avoir ensuite suivi en thèse, certes de façon un peu plus distante, mais tout en restant une écoute attentive et de bonne critique à l'égard de mes travaux et de mon avenir professionnel.

Merci à tous les membres du laboratoire, anciens et présents, pour la bonne humeur qui règne dans le groupe ainsi que pour l'entraide dans le travail. Merci, donc, à Franck Armand, à Laurence Capes, à Pascale Chenevier, à Vincent Derycke, à Diana Dulić, à Erik Dujardin, à Arianna Filoramo, à Antoine Isambert, à Nicolas Izard, à Cyril Levy, à Sébastien Lyonnais, à Khoa Nguyen, à Aline Ribayrol, à Gaël Robert, à Anna Rumyantseva, à Stéphane Streiff, à Emmanuel Valentin.

Je remercie également tous les membres des services SCM, SPEC et SPCSI que j'ai côtoyé, ou avec qui j'ai collaboré, en particulier Serge Palacin, Vincent Huc, et les membres du groupe Quantronique.

Je n'oublierai surtout pas mes compagnons de route, thésards, stagiaires et post-doc du CEA Saclay, avec qui j'ai partagé des moments agréables au boulot mais aussi à l'extérieur, en particulier à nos fameux rendez-vous du vendredi soir "au bar du Guichet". Merci à Julien Borghetti et son énergie débordante, à Sylvain Prévost et Caroline Balu qui ont partagé en même temps que moi l'exercice de rédaction, à Mathieu Lambert et ses soirées théâtres, à Stéphane Auvray et ses histoires qui n'arrivent qu'à lui, à Caroline, à Hélène Coulombeau, Martinus Wertz et Lionel Patrone pour nos soirées à l'Irish Pub de Palaiseau, à Julie Goëthals et Marie Garnier pour m'avoir fait rater mon train pour Bordeaux la veille de Noël, à Paco et Sylvain mes coéquipiers de foot, à Stéphanie Gazeaux, à Benjamin Abécassis, à Laurent Baraton, à Abdel Aassime, à Natasa et Gregory deux stagiaires survoltés, à Gaëlle, ...

Merci aussi à Patrick Maupu, professeur de judo à Chilly Mazarin, grâce à qui j'ai pu conserver une activité sportive importante et enrichissante en même temps qu'avançaient mes travaux de recherche au CEA.

Merci à mes parents pour l'éducation que j'ai reçue de leur part, et sans qui je n'aurais pas pu accomplir tout le chemin qui m'a mené jusqu'à cette thèse.

Enfin, je remercie Céline pour son soutien inébranlable au quotidien durant toutes ces années, et tout particulièrement pendant la rédaction de ce manuscrit. Maintenant, puisque tu m'as dit "oui", à nous deux d'écrire les nouveaux chapitres de notre vie...

À mon frère et à mes parents,
à Céline.

Table des matières

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | Introduction | 1 |
| 2 | Généralité sur les nanotubes de carbone et état de l'art des NEMS-NTC | 5 |
| 2.1 | Nanotubes de carbone | 5 |
| 2.1.1 | Généralités | 5 |
| 2.1.2 | Méthodes de synthèse | 8 |
| 2.1.3 | Structure cristalline des nanotubes | 11 |
| 2.2 | Propriétés électroniques des nanotubes de carbone | 12 |
| 2.2.1 | Structure de bande du graphène | 12 |
| 2.2.2 | Structure électronique des nanotubes de carbone | 13 |
| 2.2.3 | Nanotubes de carbone multiparois | 13 |
| 2.3 | Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone | 14 |
| 2.3.1 | Mesures expérimentales | 14 |
| 2.3.1.1 | Méthodes résonnantes | 15 |
| 2.3.1.2 | Essais mécaniques classiques | 19 |
| 2.3.1.3 | Autres expériences | 24 |
| 2.3.2 | Comparaisons entre SWCNT, MWCNT et faisceaux | 26 |
| 2.3.3 | Remarques sur l'estimation des propriétés mécaniques | 29 |
| 2.4 | Nanosystèmes électromécaniques à base de nanotubes de carbone | 30 |
| 2.4.1 | Exemples de NEMS à base de nanotubes de carbone | 31 |
| 2.4.1.1 | Nanopinces | 31 |
| 2.4.1.2 | Nanorésonnateurs | 33 |
| 2.4.1.3 | Nanomoteurs rotatifs | 33 |
| 2.4.1.4 | Mémoires non volatiles | 36 |
| 2.4.2 | Nano-interrupteurs à nanotube de carbone | 37 |
| 2.4.3 | Vers les NEMS RF | 37 |
| 2.4.4 | Conclusion | 39 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3 | Fabrication de nanostructures incorporant un MWCNT suspendu | 41 |
| 3.1 | Matériaux de départ | 42 |
| 3.1.1 | Substrat | 42 |
| 3.1.2 | Nanotubes de carbone | 42 |
| 3.2 | Dispositifs de type I: nanotube suspendu | 43 |
| 3.2.1 | Marques d'alignement | 43 |
| 3.2.2 | Dépôt, sélection, et localisation des nanotubes | 44 |
| 3.2.3 | Dépôt des électrodes sur les nanotubes | 45 |
| 3.2.4 | Suspension des nanotubes | 47 |
| 3.3 | Dispositifs de type II_a : nanotube suspendu et sonde auto-alignée | 48 |
| 3.3.1 | Marques d'alignement et fonctionnalisation de surface | 48 |
| 3.3.2 | Dépôt et connexion des nanotubes | 49 |
| 3.3.3 | Suspension des nanotubes et fabrication de l'électrode de sonde | 50 |
| 3.4 | Dispositifs de type II_b : nanotube suspendu et sonde enterrée | 52 |
| 3.4.1 | Marques d'alignement et électrode de sonde enterrée | 52 |
| 3.4.2 | Dépôt, connexion, et suspension des nanotubes | 53 |
| 3.5 | Conclusion | 55 |
| 4 | Modélisation et simulation de la déflexion électrostatique des nanotubes de carbone multiparois suspendus | 57 |
| 4.1 | Dispositifs étudiés | 57 |
| 4.1.1 | Nanotube poutre | 57 |
| 4.1.2 | Nanotube levier | 58 |
| 4.1.3 | Bilan des forces | 58 |
| 4.2 | Force électrostatique | 61 |
| 4.2.1 | Approche analytique | 61 |
| 4.2.2 | Modélisation de la force électrostatique pour un dispositif réel | 63 |
| 4.3 | Problème de nanomécanique | 66 |
| 4.3.1 | Description des propriétés mécaniques | 66 |
| 4.3.2 | Modèle mécanique du dispositif à base de nanotube de carbone | 67 |
| 4.4 | Simulation de la déflexion des MWCNT poutres | 68 |
| 4.4.1 | Influence des paramètres géométriques sur la déflexion | 68 |
| 4.4.2 | Représentation en échelle normalisée: loi d'échelle | 72 |
| 4.4.3 | Effet des électrodes de contact et de la pointe AFM | 74 |
| 4.5 | Simulation de la déflexion des MWCNT leviers | 76 |
| 4.5.1 | Équation d'équilibre du nanotube levier | 76 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.5.2 | Loi d'échelle | 76 |
| 4.6 | Généralisation de la loi d'échelle | 77 |
| 4.7 | Conclusion | 77 |
| 5 | Validation expérimentale de la loi d'échelle, interprétations et discussions | 79 |
| 5.1 | Mesure de la déflexion | 79 |
| 5.2 | Influence de l'attraction électrostatique pointe AFM-électrode de commande sur la mesure de déflexion | 82 |
| 5.3 | Influence des paramètres géométriques sur la déflexion | 83 |
| 5.3.1 | Influence de la longueur et du diamètre | 83 |
| 5.3.2 | Influence du mode d'encastrement | 84 |
| 5.4 | Loi d'échelle | 85 |
| 5.4.1 | Cas des nanotubes poutres | 86 |
| 5.4.2 | Cas des nanotubes leviers | 87 |
| 5.5 | Extraction du Module d'Young | 88 |
| 5.6 | Profil de déformation | 89 |
| 5.6.1 | Cas d'un nanotube poutre | 91 |
| 5.6.2 | Cas d'un nanotube levier | 91 |
| 5.7 | Conclusion | 92 |
| 6 | Conclusion | 95 |
| A | Simulation de la force électrostatique | 97 |
| A.1 | Maillage | 97 |
| A.2 | Volume simulé | 101 |
| B | Scaling Law in Carbon Nanotube Electromechanical Devices | 103 |
| C | Réalisation d'interrupteurs électromécaniques à base de nanotubes de carbone multiparois | 109 |

Chapitre 1

Introduction

Aujourd'hui un grand nombre de secteurs industriels bénéficient des technologies dites MEMS (systèmes micro-électro-mécaniques), qui conjuguent la micro-électronique des semi-conducteurs et la technologie du micro-usinage, permettant ainsi la réalisation de systèmes entiers sur une puce. Ces technologies MEMS ont connu leurs premiers développements vers 1970. L'introduction dans des applications commerciales s'est produite au début des années 90, notamment dans des applications automobiles (tels que les capteurs MEMS pour airbag, etc.) et des applications périphériques informatiques (telles que les cartouches d'imprimantes à jet d'encre) ainsi que dans des applications médicales, aérospatiales et de défense. Les MEMS associent des éléments mécaniques, optiques, électromagnétiques, thermiques et fluidiques à de l'électronique sur des substrats semi-conducteurs. Ils assurent des fonctions de capteurs pouvant identifier des paramètres physiques de leur environnement (pression, accélération ...) et/ou d'actionneurs pouvant agir sur cet environnement. Ainsi, on peut considérer que l'électronique des MEMS formera le « cerveau » tandis que les autres éléments seront à la fois les « sens » et les « bras » de ces systèmes sur la puce appelés à jouer un rôle central dans le développement des concepts d'Intelligence Ambiante. Ces technologies MEMS en très fort développement doivent naturellement prendre en compte et accompagner la miniaturisation des systèmes imposée par la microélectronique.

Les NEMS (systèmes nano-électro-mécaniques) sont des MEMS aux dimensions réduites en-dessous du micromètre. Ils sont à la fois l'évolution logique des MEMS mais aussi beaucoup plus que cela. En effet, en-dessous d'une certaine taille, d'une part il est nécessaire de changer radicalement de techniques de fabrication car les effets de surface deviennent prééminents et très difficiles à maîtriser et d'autre part, la physique des phénomènes est susceptible de changer en entrant dans le monde quantique. Le domaine des NEMS donne actuellement lieu à une intense activité de recherche dans le double but de suivre la miniaturisation (qui permet par exemple une meilleure intégration et un fonctionnement à des fréquences supérieures au GHz) et in fine

de tirer parti des nouveaux phénomènes physiques apparaissant aux très petites dimensions.

Une des approches possible des NEMS consiste à utiliser des nanotubes de carbone. Ces nano-objets (quelques nanomètres de diamètre pour quelques microns de longueur typiquement) présentent à la fois des propriétés électriques (caractère métallique ou semi-conducteur selon la structure, densité de courant maximale $> 10^9$ A/cm² soit 10-100 fois mieux que le Cuivre, transport balistique) et mécaniques (module d'Young de l'ordre de 1 TPa, excellente élasticité) tout à fait remarquables qui en font d'excellents candidats pour la réalisation de NEMS. En particulier, l'utilisation de tels nano-objets est une solution élégante à la difficulté croissante de l'usinage de matériaux massif aux dimensions nanométriques. En effet, lorsque les dimensions des parties mobiles des MEMS deviennent nanométriques les propriétés mécaniques de ces parties mobiles deviennent très fortement dépendantes de la qualité des surfaces et de la régularité des dimensions. Or c'est justement dans cette gamme de dimensions que les méthodes d'usinage par gravure sèche ou humide atteignent leurs limites en termes de contrôle des surfaces. L'utilisation de nano-objets parfaitement calibrés et dont la surface est définie par construction comme les nanotubes de carbone évite directement ce problème susceptible de limiter le développement des NEMS.

Au cours de ces toutes dernières années, quelques exemples pionniers de NEMS à base de nanotubes de carbone ont été décrits dans la littérature comme des mémoires, des « nanopinces », des actionneurs, des oscillateurs ou des interrupteurs électromécaniques fonctionnant comme des nanorelais électrostatiques. Ces exemples sont très prometteurs pour des applications futures en particulier dans les domaines des NEMS hautes fréquences (oscillateurs de référence pour les télécoms, banque de capacité commutables, oscillateurs VCO) et des mémoires non volatiles.

Par rapport à cet état de l'art, l'éventuel développement des NEMS à base de nanotubes de carbone nécessite de répondre à la question importante du dimensionnement du système électromécanique : en d'autres termes, quelles sont les relations reliant la déformation d'un nanotube de dimensions données aux caractéristiques de la géométrie et de la force employées.

Dans ce travail de thèse, nous avons cherché d'une part à répondre à cette question à la fois théoriquement et expérimentalement dans le cas de NEMS à base de nanotubes de carbone suspendus, encastrés à une ou aux deux extrémités et défléchis par une force électrostatique attractive et d'autre part, à appliquer le savoir-faire développé à la réalisation de composants de types interrupteurs.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres et trois annexes. Le chapitre 2 est consacré à une étude bibliographique introduisant les nanotubes de carbone (historique, synthèse, applications) et présentant leurs propriétés électroniques et mécaniques ainsi que l'état de l'art des NEMS à base de nanotubes de carbone. Ensuite, dans le chapitre 3, nous décrivons en détail les procédés de fabrication mis au point pour réaliser des dispositifs de type NEMS à base de nanotubes de

carbone. Un modèle théorique décrivant le comportement électromécanique de ces dispositifs est développé au chapitre 4. Il y est proposé une loi d'échelle pour les NEMS à base de nanotubes de carbone qui permet de répondre à la question du dimensionnement de ces systèmes électromécaniques. Le chapitre est complété par l'annexe A où sont regroupés les détails pratiques des simulations numériques. Dans le chapitre 5 et l'annexe B, nous rapportons les résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'une méthode de caractérisation qui utilise un microscope à force atomique pour sonder les propriétés électromécaniques des nanotubes de carbone en mesurant leur déflexion électrostatique. En particulier, nous validons expérimentalement la loi d'échelle et nous déterminons le module d'Young des nanotubes de carbone. L'annexe C reproduit l'article tiré de ce travail de thèse concernant l'utilisation, pour la réalisation d'interrupteurs à base de nanotubes de carbone suspendus, du savoir-faire développé autour de la fabrication et du dimensionnement des NEMS à base de nanotubes de carbone. Il y est montré en particulier que de tels interrupteurs peuvent être réalisés et fonctionnent avec des caractéristiques de commutation remarquables.

Chapitre 2

Généralité sur les nanotubes de carbone et état de l'art des NEMS-NTC

Ce chapitre dresse un état de l'art des nanosystèmes électromécaniques (NEMS) à base de nanotube de carbone (NTC). La combinaison de propriétés remarquables telles que, très petite dimension, unidimensionnalité, faible masse, rigidité exceptionnelle, grande flexibilité, robustesse, stabilité chimique, bonne conductivité électrique, font des nanotubes de carbone de très bons candidats pour les NEMS.

Afin de se familiariser avec les NTC, nous débuterons ce chapitre par une introduction générale et une revue de leurs propriétés à la lumière des applications envisagées avec cet objet. Une présentation des méthodes de synthèse des nanotubes, et la description de leur structure cristalline clôtureront cette introduction. Ensuite, nous aborderons plus en détail leurs propriétés électroniques et mécaniques, qui sont en relation directe avec l'intégration des nanotubes dans la conception des NEMS. Enfin, nous passerons en revue les NEMS à base de NTC au travers d'exemples de réalisations faites au niveau des laboratoires de recherche. Nous discuterons en particulier de leur fonctionnement en régime quasi-statique et dynamique.

2.1 Nanotubes de carbone

2.1.1 Généralités

Les nanotubes de carbone ont été identifiés pour la première fois en 1991 par Sumio Iijima [1] alors qu'il observait par microscopie électronique à transmission à haute résolution les sous-produits, présents sous forme de suie, de fullerènes¹ synthétisés par la méthode dite de l'arc

1. Molécules constituées uniquement d'atomes de carbone disposés aux sommets d'hexagones et pentagones, dont le C₆₀ est la plus petite et aussi la plus stable [2].

électrique [3, 4]. Dans cette suite, 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. La communauté scientifique les a alors qualifiés de nanotubes multiparois (fig. 2.1). En 1993, des nanotubes de carbone monoparois ont été synthétisés par la même méthode, en ajoutant des catalyseurs métalliques dans les électrodes de carbone entre lesquelles se produit l'arc électrique [5, 6]. Aujourd'hui, on distingue deux sortes de nanotubes : les nanotubes monoparois et multiparois (fig. 2.2). Les nanotubes monoparois (en anglais, *Single Walled Carbon Nanotube* ou SWCNT) sont constitués d'une seule paroi graphitique, alors que les nanotubes multiparois (en anglais, *Multi Walled Carbon Nanotubes* ou MWCNT) sont constitués de plusieurs parois graphitiques. On peut voir un nanotube multiparois comme l'enfilement concentrique de plusieurs nanotubes monoparois avec une distance interparoi bien définie, à peu près égale à la distance interplan du graphite. Les nanotubes mono ou multiparois, sont le plus souvent arrangés parallèlement entre eux selon un réseau bidimensionnel de maille triangulaire, et maintenus ensemble par interactions de van der Waals : ils forment ainsi des faisceaux.

Le caractère immédiatement frappant de ces objets, qui est à l'origine de leur appellation, est leur dimension : leur longueur peut atteindre plusieurs microns alors que leur diamètre est de l'ordre du nanomètre. La deuxième caractéristique des nanotubes est la nouvelle structure du carbone comparativement à celles déjà bien connues dans le graphite et le diamant. Comme nous le verrons plus loin, cette structure présente des liens étroits avec celle du graphite. De cette filiation structurale, découlent directement les propriétés des nanotubes. Nous allons présenter maintenant, de manière brève, l'ensemble de ces propriétés et les applications, réelles ou potentielles, qui y sont associées.

Historiquement ce sont surtout les propriétés électroniques (possibilités d'être soit métalliques, soit semi-conducteurs [7, 8, 9, 10]) et mécaniques (module de Young : environ 1,2 Tpa [11] pour des diamètres supérieurs à 1 nm, coefficient de Poisson (0,2 - 0,3), très grande flexibilité [12]) qui ont d'abord été mises en avant grâce à plusieurs prédictions théoriques concordantes. De très belles confirmations expérimentales sont ensuite venues renforcer ces prédictions [13, 14, 15, 16] et de très grandes firmes industrielles se sont lancées dans la bataille aux applications grands publics. A titre d'exemple, on peut citer Fujitsu Laboratories qui a développé une technologie permettant l'utilisation de nanotubes de carbone pour constituer des pistes de circuits imprimés qui seraient plus résistantes que les pistes actuelles à base de cuivre (Source : Nikkei Weekly 8 Juillet 2002, relayé par le bulletin scientifique de l'ambassade de France au Japon). De même, des équipes d'IBM et de NEC ont fabriqué des transistors à effet de champ dont la « porte » est constituée par un nanotube de carbone. Aujourd'hui, Infineon et Intel déploient une activité de recherche importante sur le sujet. Intel en particulier prévoit dans ses « roadmaps » l'introduction

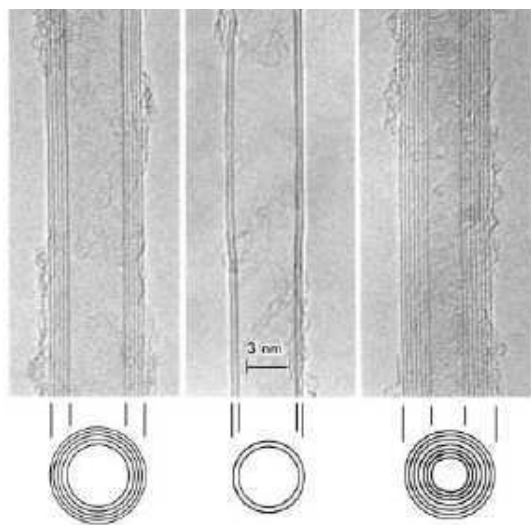


FIG. 2.1 – Observation au microscope électronique à transmission haute résolution de nanotubes de carbone multiparois par Sumio Ijima en 1991 [1]. Au-dessous de chaque images MET, une vue schématique représente la section droite du nanotube avec le nombre de parois correspondantes.

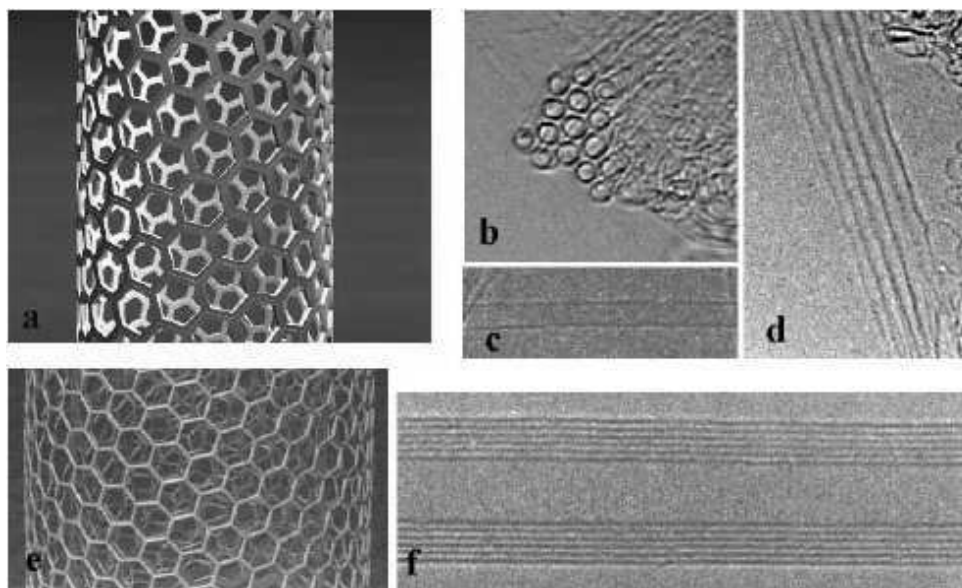


FIG. 2.2 – Nanotubes de carbone monoparois (SWCNT) et multiparois (MWCNT). a) Représentation schématique d'un SWCNT. b) Vue en coupe par microscopie électronique à transmission (MET) de la section droite d'un faisceau de nanotube composé essentiellement de SWCNT [vue longitudinale en d)]. Chaque nanotube à un diamètre d'environ 1,4 nm et la distance intertube est de 0,315 nm. c) Image MET d'un SWCNT le long de son axe principal. e) Représentation schématique d'un MWCNT. f) Image MET haute résolution d'un MWCNT. La distance entre les lignes horizontales (représentant les parois du nanotube) est de 0,34 nm (proche de la distance entre les plans de graphène dans le graphite).

des nanotubes vers 2016 pour les interconnexions et les dispositifs logiques.

2.1.2 Méthodes de synthèse

Les différentes méthodes de synthèse pour produire des nanotubes de carbone se classent en deux grandes catégories : les techniques à haute température et les techniques à moyenne température. À haute température, la formation des nanotubes s'obtient par la condensation d'un gaz carboné, obtenu par la sublimation d'une cible de graphite², sous atmosphère inerte. À moyenne température, les nanotubes sont obtenus par la décomposition catalytique d'espèce carbonées. Les méthodes à arc électriques, à ablation laser, et CVD (pour *Chemical Vapor Decomposition*) sont, de loin, les plus employées car elles permettent de produire en assez grande quantité des nanotubes de carbone de qualité et de toutes sortes : monoparois, multiparois, et faisceaux de nanotubes.

La méthode de l'arc électrique a été la première méthode employée pour produire des nanotubes de carbone. Initialement elle avait été mise au point lors de la découverte des fullerènes puis de leur production en masse [2, 4]. Son principe assez simple, implique l'utilisation de deux électrodes de graphite installées dans une chambre de réaction remplie d'un gaz inerte d'hélium ou d'argon (fig. 2.3 a) [14, 17]. La cathode est composée d'un barreau de graphite fixe tandis que l'anode est constituée d'un barreau de graphite mobile en translation de manière à maintenir une distance anode-cathode constante d'environ 1 cm. Entre ces électrodes, une tension de 20 à 35 V est appliquée pour des courant allant de 50 à 120 A. Il se forme alors un plasma dont la température peut atteindre 6000 K dépassant largement la température de sublimation du carbone. L'ensemble est ensuite refroidi par un fort gradient thermique. Après la synthèse, un dépôt est formé sur la cathode, composé principalement de nanotubes de carbone multiparois et de nanoparticules. L'anode peut être préalablement enrichie par un catalyseur métallique (métal de transition ou terre rare). Le produit obtenu présente alors des structures microscopiques différentes. Le dépôt est essentiellement formé de nanotubes monoparois qui sont le plus souvent assemblés en faisceau et parfois isolés. Il contient aussi des nanoparticules métalliques noyées dans du carbone amorphe et de nombreuses espèces carbonées (oignons, fullerènes, graphite, ...). La qualité et la quantité des produits obtenus par ce procédé sont directement liées aux différents paramètres de synthèse tels que la nature et la pression du gaz, la tension et l'intensité du courant mis en jeu, la distance entre les électrodes et enfin la nature et la proportion des catalyseurs employées. Cette méthode permet donc de produire d'assez grandes quantités de nanotubes de carbone multiparois et monoparois. Sa principale limite repose sur une trop importante présence

2. Le graphite se sublime à 3200 °C.

d'impuretés (carbone amorphe, coques carbonées, particules métalliques,...) dans les échantillons.

Avec la méthode d'ablation laser [18], il est possible de synthétiser des nanotubes par vaporisation de carbone à l'aide d'un laser (fig. 2.3 b). Pour ce faire, une cible en graphite est introduite dans un tube en quartz, préalablement mis sous vide et soumise à un flux de gaz neutre. La sublimation du carbone à des températures supérieures à 3000 °C est obtenue par un faisceau laser focalisé balayant la surface de la cible de façon homogène, tandis que la température du tube du réacteur est maintenue à 1200 °C [19]. Une variante de cette technique existe, où seul le faisceau laser suffit pour sublimer la cible et chauffer l'environnement, sans avoir recours à un four. On parle alors d'ablation laser continue [20]. L'avantage de cette méthode est de produire une grande quantité de nanotubes avec des rendements très élevés (70 à 90 % de la masse de graphite initiale est convertie en nanotubes par l'Université de Rice). Les nanotubes obtenus sont très propres (non recouverts d'une couche de carbone amorphe) et présentent une distribution en diamètre remarquablement uniforme. Les principaux inconvénients sont essentiellement le coût et là aussi la présence d'espèces carbonées autres que des nanotubes. Les paramètres caractéristiques de ce procédé sont la nature, la pression et le débit du gaz, la puissance du faisceau laser ainsi que les espèces et la proportion des catalyseurs.

La méthode CVD [21, 22, 23, 24, 25, 26], est une technique moyenne température adaptée des méthodes catalytiques ou pyrolytiques traditionnellement utilisées pour la synthèse des fibres de carbone. Le principe de cette méthode est basé sur la décomposition d'un gaz carboné à la surface de nanoparticules d'un catalyseur métallique dans un four porté à une température comprise entre 500 °C et 1200 °C, suivant la nature du gaz. Le carbone libéré par la décomposition du gaz précipite ensuite à la surface de la particule et cette condensation aboutit à la croissance de structure tubulaires graphitiques. Le gaz carboné peut être le monoxyde de carbone, un hydrocarbure (acétylène, méthane,...), ou un alcool [27]. Le catalyseur métallique est un métal de transition (Fe, Ni, Co, ...). Les nanoparticules sont obtenues par réduction d'un composé organométallique (tel que le ferrocène) et sont soit déposées sur un support en matériau céramique (silice, alumine) soit pulvérisées dans la chambre réactionnelle où a lieu la réaction avec le gaz carboné.

Le principal avantage des méthodes à arc électrique et à ablation laser est la température de synthèse élevée, qui conduit à une très bonne cristallinité des nanotubes synthétisés. En effet, les caractérisations MEB et MET montrent respectivement des nanotubes très droits sur plusieurs microns, et dont les parois sont atomiquement parfaites et bien parallèles (dans le cas de MWCNT). Cependant, l'ensemble des produits de synthèse récupérés sur les parois et les

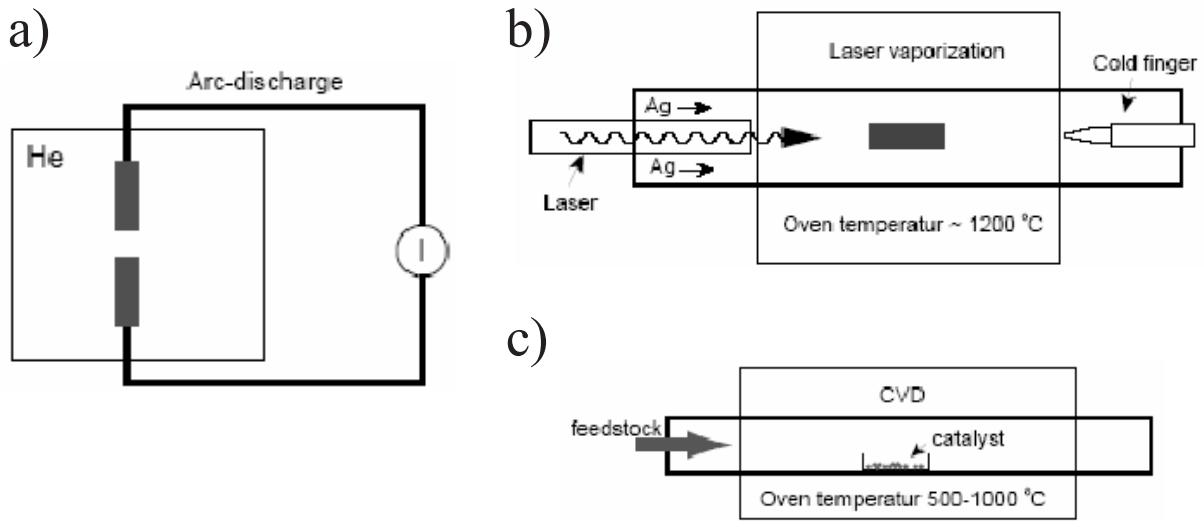


FIG. 2.3 – Schéma de principe des trois principales méthodes de synthèses des nanotubes de carbones. Sublimation d'une cible de graphite par les méthode de l'arc électrique (a) et de l'ablation laser (b). Décomposition catalytique d'hydrocarbure, méthode CVD (c).

électrodes du réacteur sont sous forme de poudre dans laquelle sont enchevêtrés les nanotubes en faisceaux, avec en plus tous les autres produits considérés comme impuretés. De nombreuses applications nécessitent de travailler avec des nanotubes purs, il faut alors procéder à une purification des nanotubes. Généralement cette étape qui se fait par oxydation (en phase gazeuse [28, 29] ou liquide [30, 31]) endommage la qualité intrinsèque de ces nanotubes car elle attaque l'extrémité des nanotubes ainsi que leurs parois externes [32]. Un autre point faible de ces deux méthodes à hautes températures, est leur coût en énergie et l'équipement nécessaire pour procéder à la synthèse; ce qui verrouille fortement l'accès à une industrialisation de ces procédés. Pour le moment il restent principalement utilisés à l'échelle des laboratoires de recherche. De l'autre côté, les méthodes CVD sont plus prometteuses en terme d'industrialisation, comme a pu le démontrer par exemple la compagnie Carbon Nanotechnology Inc. (Houston, Texas) avec une production journalière de 500 g de nanotubes monoparois de type HiPCO (pour *High Pressure catalytique decomposition of Carbon Monoxide*). Actuellement, cette méthode, plus facile à transposer à l'échelle industrielle, est la plus employée pour la production commerciale de nanotubes monoparois. De plus, les nanotubes obtenus par cette méthodes présentent des caractéristiques géométriques (longueur, diamètre) plus uniformes, ce qui est un avantage. Un autre avantage important de la méthode CVD, est la synthèse localisée des nanotubes directement sur des substrats plats « prêt à l'emploi », à partir de catalyseurs métalliques préalablement déposés à la surface de celui-ci. Ceci permet de faire croître localement des nanotubes, pouvant servir ensuite

à des composants nanoélectroniques ou en tant que canon à électrons pour les écrans plats à émission de champ. Ici, il n'est plus alors nécessaire de purifier les nanotubes. En contre-partie, la température de synthèse étant peu élevée, la qualité structurale intrinsèque de ces nanotubes est moins bonne que pour ceux produits à haute température.

2.1.3 Structure cristalline des nanotubes

Décrivons la structure géométrique des nanotubes de carbone en considérant le cas le plus simple : le SWCNT. Un nanotube de carbone monoparoi peut être vu comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux bouts par deux demis-fullerènes. Dans le plan de graphène les atomes de carbone sont organisés selon un réseau hexagonal, de vecteur de bases \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 . Il existe de nombreuses possibilités pour enrouler sur lui-même le feuillet de graphène et faire correspondre bord à bord les hexagones du réseau du graphène. Suivant la direction de l'enroulement par rapport aux vecteurs de bases du réseau du graphène on obtient différents types de nanotubes, caractérisés par leur hélicité. L'enroulement, ou hélicité, et les autres propriétés géométriques (diamètre, nombre d'atomes par cellule unité, ...) du nanotube sont déterminés à partir des indices d'Hamada n et m [10]. Ces indices définissent le vecteur chiral (ou vecteur d'enroulement), $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n,m)$ qui relie deux sites cristallographiques équivalents du réseau bidimensionnel du graphène (fig. 2.4). les nanotubes sont classés par familles en fonction des indices (n,m) . Les nanotubes $(n,0)$, appelés zigzag, et les nanotubes (n,n) , appelés armchairs, sont regroupés dans la famille des nanotubes non-chiraux (ou achiraux), et les nanotubes (n,m) avec $n \neq m \neq 0$ constitue la famille des nanotubes chiraux. La maille élémentaire (plus petit groupe d'atomes définissant la géométrie) d'un nanotube quelconque d'indice (n,m) est définie par le vecteur chiral \mathbf{C}_h et le vecteur translation \mathbf{T} (perpendiculaire à \mathbf{C}_h et parallèle à l'axe d'enroulement du nanotube).

Toutes les caractéristiques géométriques des nanotubes découlent de la connaissance du couple (n,m) . Ainsi, nous avons par exemple : le diamètre $D = d_{CC}\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}/\pi$, avec d_{CC} la longueur de la liaison C-C (environ 1,44 Å) et l'angle chiral $\theta = \arcsin\left|\frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}\right|$, avec $|\theta| \in [0,30^\circ]$. De même, on peut calculer la longueur d'une période (ou cellule unité) dans l'axe du tube ainsi que le nombre d'atomes contenus dans celle-ci [33]. Comme nous venons de le voir la structure cristalline des nanotubes découle de celle graphène, il en va de même pour les propriétés électroniques. C'est ce que nous allons montrer dans ce qui suit.

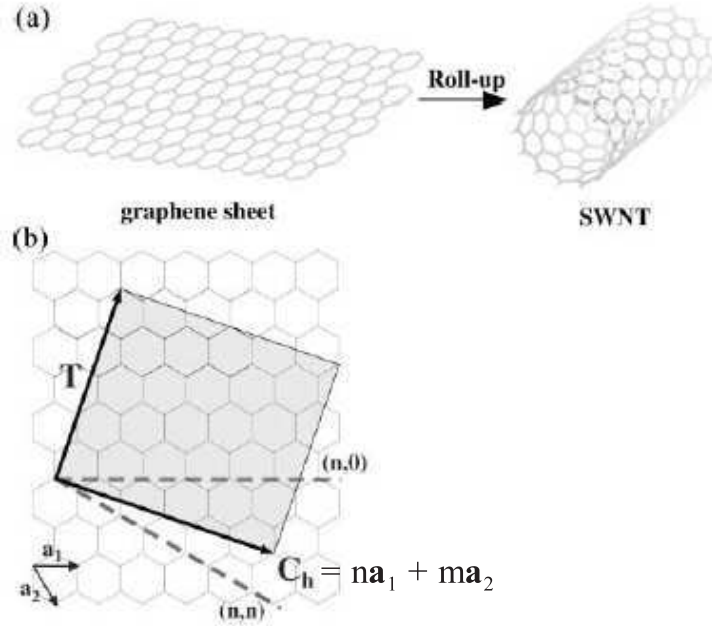


FIG. 2.4 – (a) SWCNT vu comme l’enroulement d’un feuillet de graphène (b) Réseau hexagonal bidimensionnel du graphène. Le vecteur chiral est défini par $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n,m)$. La maille élémentaire est définie par \mathbf{C}_h et \mathbf{T} (vecteur translation). L’angle d’enroulement (l’hélicité) est compris entre 0 et 30° , correspondant respectivement aux nanotubes zigzags d’indices $(n,0)$ et aux nanotubes armchairs d’indices (n,n) (lignes discontinues).

2.2 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone

Comme nous venons de le voir, la la structure cristalline des nanotubes de carbone se déduit de celle du graphène. Nous présentons donc tout d’abord le calcul de la structure électronique de bande du graphène puis en déduisons celles des nanotubes.

2.2.1 Structure de bande du graphène

La structure de bande du graphène, calculée dans le cadre de l’approximation des liaisons fortes, est représentée par la figure 2.5 (à gauche). La bande de valence correspondant aux énergies négatives est totalement remplie, et la bande de conduction correspondant aux énergies positives est vide. Le niveau de Fermi correspond à l’énergie nulle. On remarque que les bandes de valence et de conduction se touchent ponctuellement en six points. Ces points K sont représentés sur la figure 2.5 (à droite) qui montre la première zone de Brillouin du graphène dans le réseau réciproque de vecteur de base b_1 et b_2 . L’existence de ces points K où les bandes de valence et de conduction se rejoignent font que le graphène est un semi-métal, c.-à-d. un métal de densité

d'état nulle, ou un semiconducteur de gap nul.

2.2.2 Structure électronique des nanotubes de carbone

La structure électronique des nanotubes de carbone monoparois se détermine à partir de celle du graphène en remarquant que la condition de périodicité, liée à l'enroulement, implique la quantification du vecteur d'onde dans la direction transverse à l'axe du nanotube : $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{k} = 2\pi q$ avec $q \in \mathbf{Z}$. La condition de quantification est utilisée pour définir les plans perpendiculaires au vecteur \mathbf{C}_h correspondant aux vecteurs d'ondes \mathbf{k} autorisés. Les relations de dispersions correspondant aux sous-bandes des nanotubes sont ensuite déduites par l'intersection de la relation de dispersion du graphène et de ces plans. Par exemple, la figure 2.6 montre pour des nanotubes zigzag (9,0) et (10,0) les plans définissant les vecteurs k permis et la structure électronique de bande qui en découlent. On remarque que les nanotubes (9,0) sont métalliques (une des sous-bandes contient le point \mathbf{k}) alors que les nanotubes (10,0) sont semiconducteurs, avec un gap d'énergie interdite (aucune sous-bande ne contient le point \mathbf{k}). On peut démontrer que ce gap d'énergie interdite E_g est inversement proportionnel au diamètre D du nanotube : E_g (eV) $\approx 0,9/D$ (nm).

La structure de bande d'un nanotube, ses propriétés métalliques ou semi-conductrice, comme nous venons de la voir, sont une conséquence directe de la quantification de la fonction d'onde électronique sur la circonférence. Un nanotube joue alors en quelques sortes le rôle de guide d'onde électronique, avec un faible nombre de mode ou canaux de conduction. La théorie prédit l'existence de deux canaux de conduction pour les nanotubes monoparois métalliques. Quand on connecte de tels nanotubes, leur conductance électrique (l'inverse de la résistance) est donnée par deux fois le quantum de conductance $G_0 = 2e^2/h$, où e est la charge de l'électron et h la constante de Planck. Cela signifie que les nanotubes ont une résistance minimum de 6,5 k Ω indépendamment de leur longueur.

2.2.3 Nanotubes de carbone multiparois

Les MWCNT sont constitués de plusieurs nanotubes monoparois concentriques. La plupart du temps ces couches sont incommensurables (perte de périodicité radiale). En conséquence, on peut s'attendre à ce que la délocalisation de la charge dans la direction radiale soit inhibée. La conduction intercouche est alors gouvernée par un processus de « hopping » qui dépend du recouvrement des orbitales π entre couches voisines. L'expérience réalisée par Bourlon *et al.* [34] montre que la conductance intercouche est $\approx 0,1$ mS/ μm . Dès lors, quand on connecte un MWCNT (seule la couche externe est directement en contact avec les réservoirs d'électrons), il se comporte comme un nanotube monoparois de gros diamètre. Ils ont alors l'avantage d'être plus facile à connecter et donnent des résistance de contact plus faibles que les nanotubes monoparois

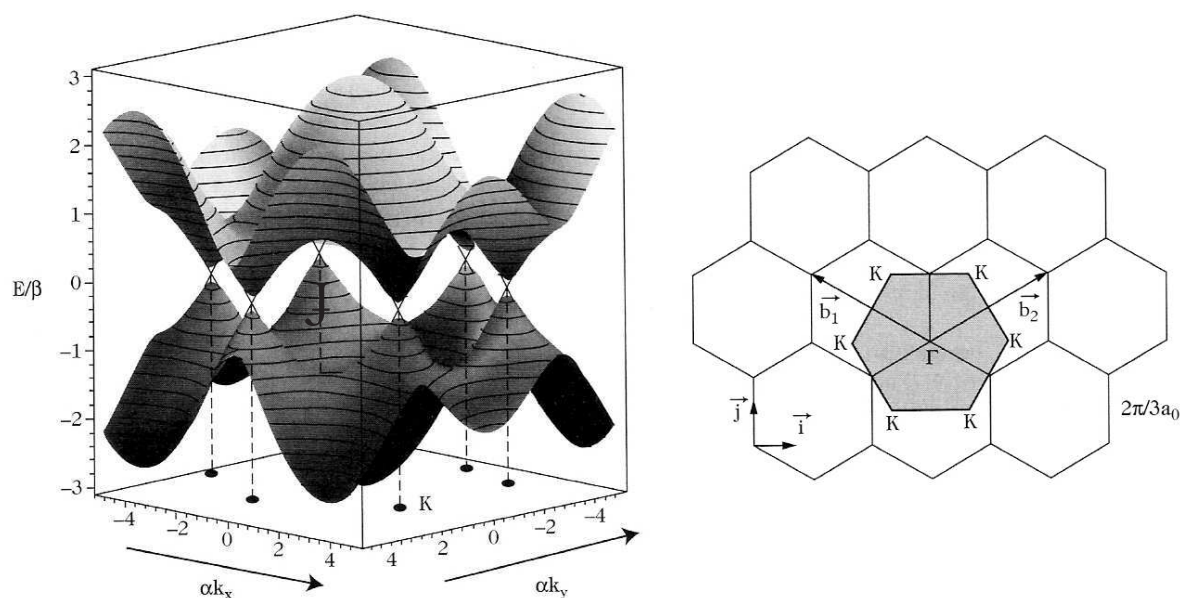


FIG. 2.5 – À gauche, structure électronique de bande du graphène calculée dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes. À droite, réseau réciproque et première zone de Brillouin du graphène (en grisé); les vecteurs \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 sont les vecteurs de base du réseau.

(typiquement 1-10 k Ω).

En conclusion, la bonne conductivité électrique des MWCNT permet de d'entrevoir leur actionnement par couplage électrostatique direct avec des électrodes de commande métalliques au sein de dispositif électromécanique.

2.3 Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone

Dans cette section nous allons passer en revue les principaux résultats expérimentaux sur les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone multiparois. A la fin, nous ferons quelques remarques sur l'estimation de ces propriétés.

2.3.1 Mesures expérimentales

Depuis bientôt 10 ans, il y a une augmentation continue du nombre d'évidences expérimentales indiquant que les nanotubes de carbone possèdent effectivement de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, les difficultés technologiques liées à la manipulation de ces nano-objets rendent extrêmement délicate la détermination directe de ces propriétés mécaniques. Ci-après,

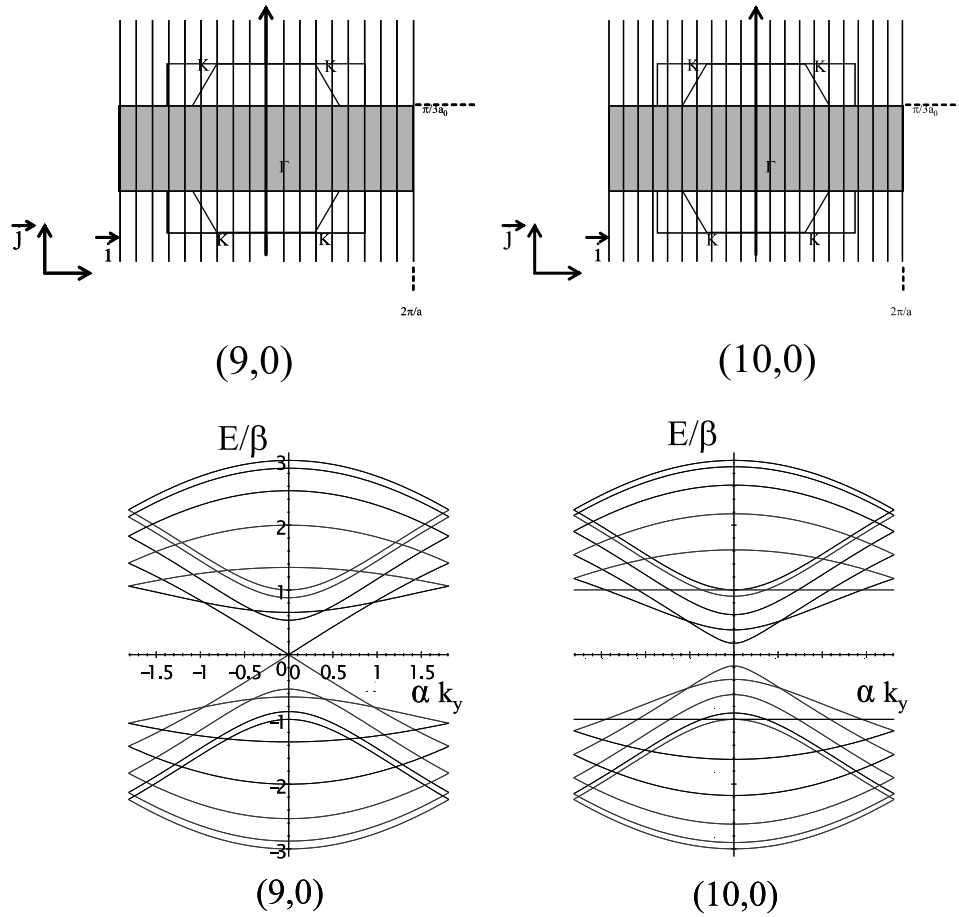


FIG. 2.6 – Structure électronique des nanotubes de carbone. En haut, plans définissant les valeurs permises de \mathbf{k} pour des nanotubes zigzag (9,0) et (10,0). En bas, structure électronique de bande sur la première zone de Brillouin pour ces mêmes nanotubes.

nous passons en revue quelques-unes de ces expériences ayant effectivement démontrées les propriétés mécaniques exceptionnelles des NTC. Nous nous sommes particulièrement attaché au cas des MWCNT, car nos expériences (voir chapitre 5) concernent ces derniers. Toutefois, nous avons ajouté quelques résultats sur les SWCNT et les faisceaux de nanotubes.

2.3.1.1 Méthodes résonnantes

Méthode résonnante thermique

Treacy *et al.* [11] ont estimé expérimentalement le module d'Young de nanotubes de carbone multiparois en mesurant leur amplitude de vibration thermique par microscopie électronique à

transmission (MET) (figure 2.7).

Dans cette expérience, les nanotubes, préparés par la méthode à arc électrique, sont déposés sur un porte échantillon puis délicatement « brossé » à l'aide de pincette de façon à les approcher du bord d'un trou pour pouvoir être observés dans un microscope électronique à transmission (MET). Ainsi préparés, les nanotubes sont attachés à leur extrémité sur une certaine longueur, et suspendus, donc libres, sur le restant. Sur les images MET, faites à température ambiante, il apparaît une zone flou à l'extrémité libre du nanotube correspondant à des vibrations de celui-ci. L'augmentation de la température de l'échantillon augmente cette zone de floue, ce qui démontre que les vibrations observées sont d'origine thermique. Le flou sur l'image est la conséquence de vibrations beaucoup plus rapides que le rafraîchissement de l'image MET. Afin d'estimer l'amplitude de vibration à l'extrémité libre des nanotubes, des images MET à balayage lent sont enregistrées à l'aide d'une caméra CCD reliée à un micro-ordinateur.

Pour analyser ces données, les nanotubes sont considérés comme des leviers cylindriques fixés à une extrémité, de longueur L et de rayons extérieur et intérieur a et b , respectivement. Pour ce type de structure, l'amplitude moyenne au carré des vibrations thermiques est donnée par :

$$\sigma^2 = \frac{16L^3kT}{\pi E(a^4 - b^4)} \sum_n \beta_n^{-4} \approx 0,4243 \frac{L^3kT}{E(a^4 - b^4)} \quad (2.1)$$

où σ est l'amplitude de vibration de l'extrémité libre du nanotube, k la constante de Boltzmann, T la température du système, E le module d'Young, et β_n une constante pour les vibrations du mode n . Les images MET permettent d'estimer L , a , b et σ^2 (à fort grossissement) et d'obtenir à partir de l'équation (2.1) la valeur du module d'Young.

Les valeurs obtenues par cette méthode s'étendent sur tout un ordre de grandeur, de 0,4 TPa jusqu'à 4,15 TPa. La valeur moyenne du module d'Young est de 1,8 TPa avec une incertitude de 1.4 TPa. L'étalement des valeurs obtenues est dû aux incertitudes expérimentales, comme la détermination du véritable point de fixation à partir duquel la longueur du nanotube est mesurée, et l'estimation de l'amplitude de vibration. D'autre part, il y a également une incertitude liée à la structure même des nanotubes. Dans le modèle présenté, les nanotubes sont supposés « parfaits », c.-à-d. vus comme des tubes emboîtés parfaitement les uns dans les autres, alors qu'en pratique on peut voir sur certain nanotubes une structure interne ressemblant davantage à celle des bambous, c.-à-d. avec des parois transversales à l'intérieur des nanotubes. Toutefois, cette méthode peut être employée pour d'autre type de nanotubes ou nanofibres afin d'étudier leurs propriétés mécaniques. En particulier, elle a été utilisée par Krishnan *et al.* [35] pour mesurer le module d'Young de 27 nanotubes monoparois suspendus et attachés à une extrémité (de diamètre compris entre 1 et 1,5 nm), pour lesquels ils ont trouvé une valeur moyenne de $1,25 \pm 0,5$ TPa.

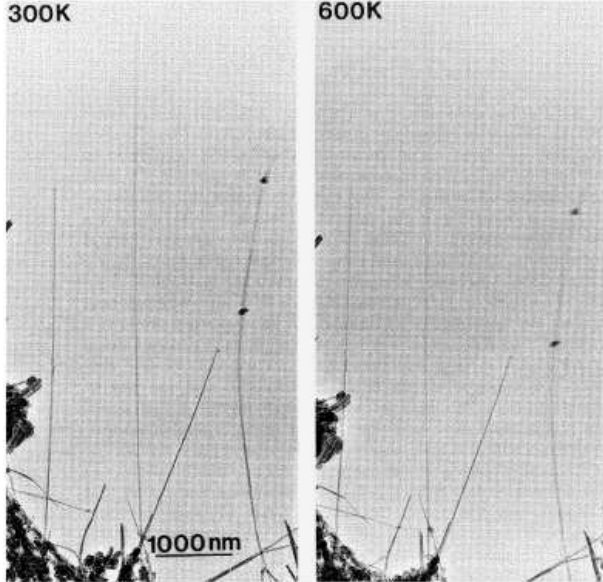


FIG. 2.7 – Images MET en fond clair, montrant des nanotube de carbone multi-parois suspendus dans le vide et vibrant sous l’effet de la température. Les vibrations sont traduites par le flou apparaissant sur l’image. À gauche, où la température est égale à la température ambiante (300 K), cette zone est faible, elle augmente sur l’image de droite où la température a doublée (600 K). D’après [11].

Méthode résonnante électrostatique

Poncharal *et al.* [36] ont mesuré le module d’Young de MWCNT, synthétisés par arc électrique, à l’aide d’une méthode basée sur la résonance mécanique des nanotubes soumis à une excitation électrostatique.

Dans cette expérience, les nanotubes attachés par une seule extrémité sont mis en mouvement via un champ électrique alternatif généré à l’intérieur d’un MET, entre l’électrode (pointe fine en Or portée à un potentiel variable) sur laquelle ils sont attachés par une seule extrémité, et la contre électrode branchée à la masse. Un micromanipulateur approche avec précision la pointe avec les nanotubes vers la contre-électrode. Lorsque un champ électrique statique est appliqué les nanotubes se défléchissent. Lorsque le champ est alternatif, les nanotubes sont mis en mouvement oscillant. Tout en balayant la fréquence du champ, l’amplitude d’oscillation (vue comme la largeur de la zone floue apparaissant à l’image) est observée par microscopie électronique à transmission jusqu’à trouver la résonance mécanique du mode fondamental (fig. 2.8 a-c). Ensuite, le module d’Young est calculé à partir de la fréquence de résonance trouvée. Les auteurs ont estimé pour les MWCNT de diamètre inférieur à 12 nm un module d’Young de 1 TPa environ, et pour les plus gros diamètres (15 à 40 nm) une nette diminution du module jusqu’à 100 GPa. Les auteurs expliquent la dépendance du module en fonction du diamètre par la formation d’ondulations des couches externes sur la face compressée des nanotubes (fig. 2.8 d-f). La fréquence de résonance mécanique est ici détectée plus facilement que l’amplitude de vibration thermique dans

l'expérience de Treacy *et al.* En conséquence, on a une plus grande précision sur l'estimation de la valeur du module d'Young.

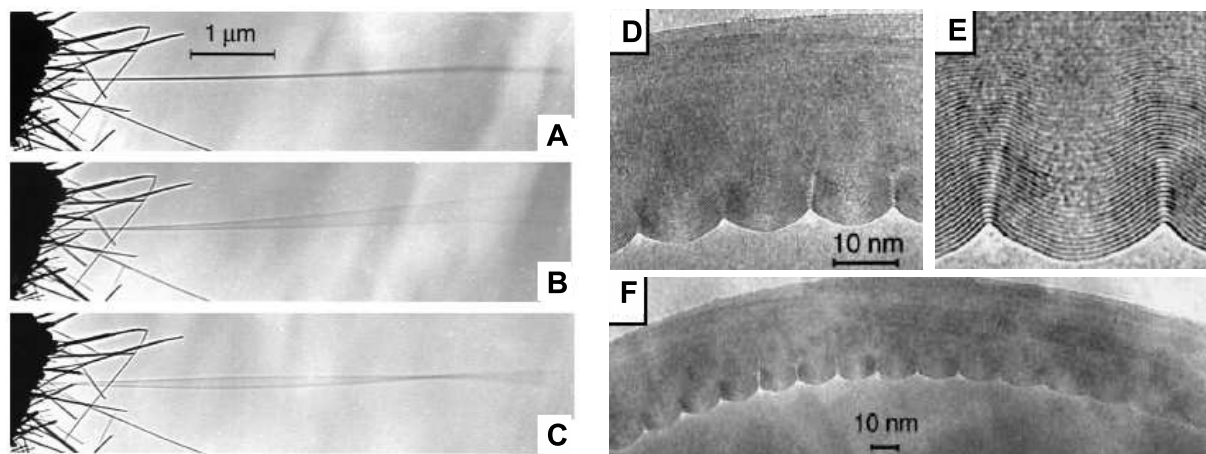


FIG. 2.8 – Réponses dynamiques d'un nanotube de carbone multiparois accroché à l'extrémité d'une pointe en or et observé *in situ* par microscopie électronique à transmission, (A) en l'absence de potentiel électrique, (B) à la résonance du mode fondamental, (C) à la résonance du deuxième harmonique. (F) Image MET d'un nanotube en flexion, montrant les ondulations sur la face compressée. (D et E) Grossissements sur les ondulations. D'après [36].

Récemment, Jaroenapibal *et al.* [37] ont estimé un module d'Young moyen de 76 ± 4 GPa pour des faisceaux de SWCNT synthétisés par ablation laser en utilisant un champ électrique pour exciter les faisceaux. De même, les propriétés mécaniques de MWCNT synthétisés par CVD ont été étudiées Gaillard *et al.* [38] avec cette méthode, à ceci près que les nanotubes étant plus gros ils ont pu être observés par microscopie optique en fond noir et non pas par microscopie électronique.

D'autre part, Gaillard *et al.* [38] ont utilisé cette méthode pour comparer les modules d'Young de MWCNT synthétisés par CVD avec trois types de précurseurs différents et sous des conditions similaires (température, pression, gaz). L'observation MET de ces différents nanotubes a montré un désordre de la structure cristalline plus ou moins grand selon le type de précurseurs. Ils ont trouvé une forte dépendance entre le module d'Young et le désordre : plus le désordre est important plus le module diminue. Cet effet, est bien plus grand qu'une éventuelle dépendance en fonction du diamètre des nanotubes, soulignent les auteurs. Les trois valeurs moyennes estimées, pour les trois types de nanotubes synthétisés, sont 3 GPa, 0,1 TPa, et 0,3 TPa. Notons que les diamètres de ces nanotubes CVD, compris entre 40 et 160 nm, sont plus grands que les diamètres rencontrés avec des nanotubes produits par arc électrique.

2.3.1.2 Essais mécaniques classiques

Essai de flexion

Wong *et al.* [39] ont mesuré le module d'Young, la résistance et l'endurance des MWCNT en utilisant la pointe d'un microscope à force atomique (AFM) pour appliquer une force latérale et tordre les nanotubes.

Dans cette expérience, des NTC synthétisés par la méthode à arc électrique, sont déposés aléatoirement sur un substrat atomiquement plat et à faible coefficient de frottement (cristal de MoS₂). Ceci afin de diminuer au maximum les frottements du nanotube avec la surface. Des plots de SiO sont microfabriqués par dessus, pour fixer une extrémité des nanotubes, l'autre partie restant libre de glisser sur la surface (voir fig. 2.9). Ensuite, à l'aide de la pointe d'un AFM, une force latérale de valeur constante est appliquée perpendiculairement au nanotube pour le courber dans le plan. La pointe AFM est déplacée le long du nanotube, de façon à enregistrer pour différentes positions x l'amplitude de déplacement du nanotube en fonction de la force appliquée. Les données force *versus* déplacement permettent d'estimer avec précision la constante de raideur, puis le module d'Young à l'aide d'un modèle de la mécanique des milieux continus. Le nanotube est donc modélisé par un ressort de constante de raideur $k(x)$, laquelle est exprimée en fonction du module d'Young du nanotube et de ses dimensions géométriques par

$$k(x) = \frac{3\pi r^4}{4x^3} E \quad (2.2)$$

où $\pi r^4/4$ est le moment d'inertie pour un cylindre plein de rayon r . Finalement, les auteurs ont mesurés pour des nanotubes compris entre 26 et 76 nm de diamètre, un module d'Young moyen de $1,28 \pm 0,59$ TPa. De plus, il n'est apparu aucune dépendance en fonction du diamètre des nanotubes. Grâce à cette méthode ils ont aussi estimé la résistance des nanotubes ainsi que leur endurance. Cette technique est assez simple à mettre en oeuvre, cependant les nanotubes reposent sur la surface. Il est alors impossible de supprimer totalement les forces de frottement avec la surface. Toutefois elle reste versatile et a même été utilisée pour étudier d'autres types de nanotubes en SiC.

Pour éviter les frottements dans ce type d'expérience, Salvétat *et al.* [40, 41, 42] ont eu recours à un substrat particulier. Les NTC en solution dans de l'éthanol sont déposés aléatoirement sur une membrane d'ultrafiltration en alumine soigneusement polie. Parmi les nanotubes ainsi déposés sur la membrane, certains reposent entièrement sur la surface, d'autres sont à la fois sur la surface et passent aussi au-dessus des trous de la membrane. Ces derniers se retrouvent par conséquent suspendus au-dessus d'un espace libre. Les auteurs ont démontré que l'adhésion

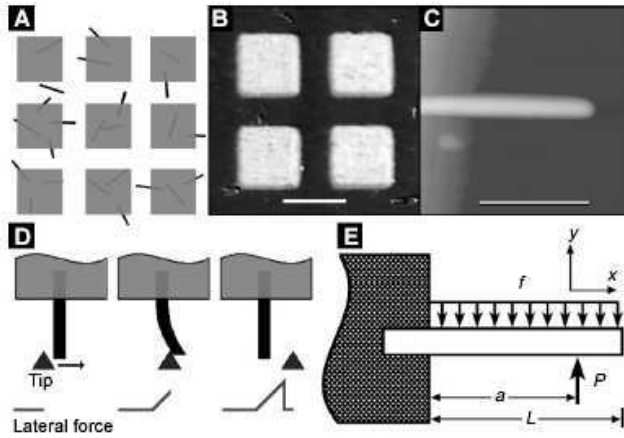


FIG. 2.9 – Schéma (A) et vue au microscope optique (B) de nanotubes dispersés sur un crystal de MoS_2 et fixés par des plots de SiO_2 microfabriqués. (C) Image AFM d'un nanotube. (D) La pointe AFM applique une force latérale constante perpendiculairement au nanotube. (E) Nanotube de longueur L soumis à une charge P au point $x = a$, et à une force de frottement f (frottement avec la surface). D'après [39].

entre la surface et les nanotubes est suffisamment forte dans leur expérience pour considérer les nanotubes comme des poutres suspendues encastées à leurs extrémités. En utilisant un AFM en mode contact, les auteurs appliquent une force verticale au milieu du nanotube suspendu (fig. 2.10). La force est enregistrée simultanément avec la déflexion du nanotube. Ensuite, un modèle continu, où le nanotube est assimilé à une poutre sujette à une charge centrale, permet d'évaluer le module d'élasticité en flexion. Avec cette technique ils ont estimé pour des MWCNT synthétisés par arc électrique la valeur moyenne du module d'élasticité à 800_{-160}^{+410} GPa. De même, ils ont estimé pour 5 MWCNT synthétisés par CVD un module compris entre 12 et 50 GPa. C'est un peu plus d'un ordre de grandeur inférieur au cas MWCNT à arc. Les auteurs expliquent cette différence par le degré de désordre structural existant dans les nanotubes synthétisés par CVD. Ils ont aussi appliqué cette technique à des faisceaux de SWCNT, pour lesquels ils ont trouvé une diminution du module d'Young en fonction du diamètre du faisceau [41].

Un autre moyen pour s'affranchir des forces de frottement avec le substrat est de microfabriquer des contacts métalliques par dessus des NTC préalablement déposés sur un substrat de silicium oxydé. Ensuite l'oxyde est éliminé par gravure humide à l'acide fluorhydrique, libérant ainsi les nanotubes qui restent suspendus entre les contacts métalliques. C'est ce qu'on a réalisé Walters *et al.* [43] avec des faisceaux de SWCNT. L'étape de suspension est ici délicate puisqu'il faut éviter le front de démouillage après la gravure humide. Les auteurs ont eu recours à un procédé de séchage utilisé en biologie pour l'observation au MEB de spécimens délicatement déshydratés. Pour mesurer les propriétés élastiques des nanotubes, un AFM est utilisé en mode de détection force latérale. La pointe AFM est plongée dans la tranchée entre les contacts métalliques et vient au contact latéralement sur un faisceau de nanotube, puis continue à avancer jusqu'à la rupture du faisceau. Le déplacement latéral de la pointe est enregistré en même temps que la torsion du levier AFM qui traduit la force appliquée latéralement au faisceau de nanotubes (fig. 2.11). Les

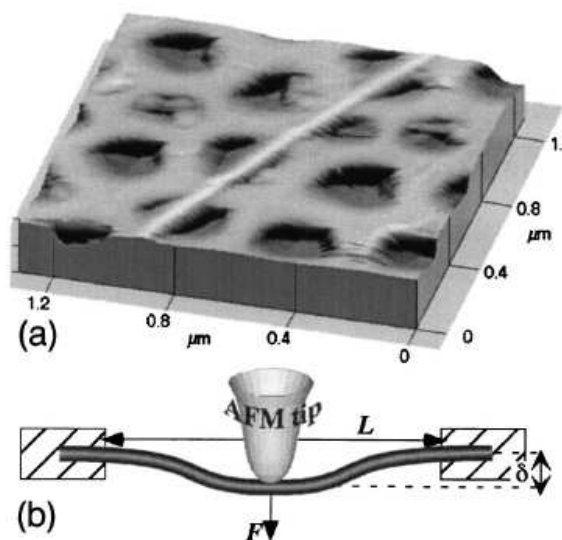


FIG. 2.10 – (a) Image AFM d'un faisceau de nanotubes adhérant sur une membrane d'ultrafiltration soigneusement polie, dont une partie passe au-dessus d'un trou de la membrane. (b) Schéma de principe de l'expérience: la pointe AFM est utilisée pour appliquer une force verticale au centre du nanotube suspendu et pour déterminer simultanément la déflexion résultante. D'après [41].

auteurs ont trouvés que ces faisceaux de nanotubes se comportaient comme une corde et non pas comme une poutre. Ils ont estimés une déformation maximale de $5,8 \pm 0,9$ % avant la rupture.

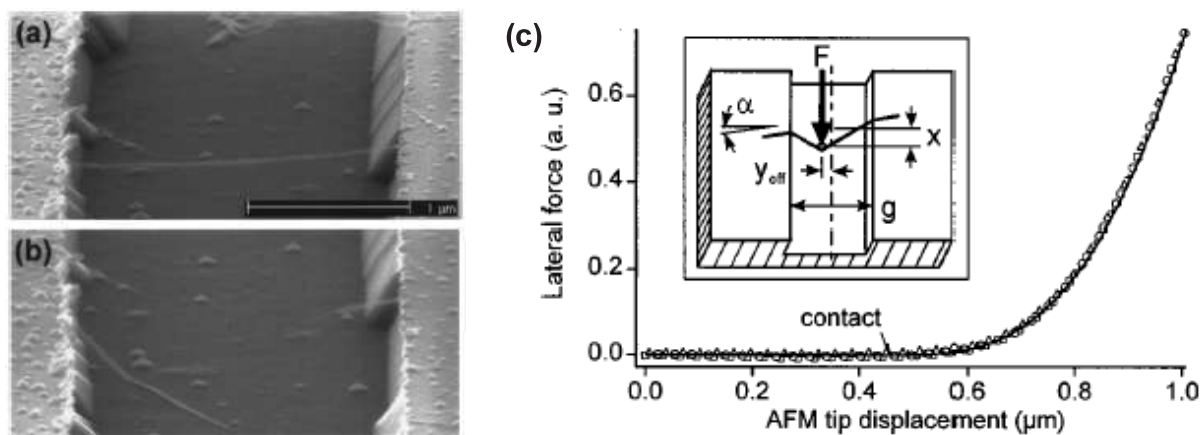


FIG. 2.11 – Images MEB d'un faisceau de SWCNT suspendu entre deux contacts métalliques avant (a) et après (b) rupture. (c) L'insert montre le schéma de principe de l'expérience, où une pointe AFM vient appliquer latéralement au nanotube une force pour mesurer sa réponse élastique. Le graphe donne la force appliquée en fonction du déplacement de la pointe AFM. La force croît en x^3 après contact, comme dans le cas d'une corde élastique tendue. D'après [43].

Essai de traction

Dans le monde macroscopique, les essais de traction sont les tests mécaniques les plus ré-

pandus lorsqu'il s'agit de caractériser les propriétés élastiques d'un matériau. À l'échelle nanoscopique, accrocher un nano-objet puis mesurer sa réponse en termes de force appliquée vs déplacement est un véritable challenge technique. Certaines équipes de recherche ont néanmoins réussi cette prouesse sur des nanotubes de carbone.

Yu *et al.* [44] ont mesuré la résistance à la traction de MWCNT synthétisés par une méthode à arc électrique, à l'aide d'un « nanobanc » de traction composé de deux pointes AFM tête-bêche, entre lesquelles un nanotube unique est accroché, le tout à l'intérieur d'un microscope électronique à balayage (fig. 2.12). Un nanotube est fixé *in situ* aux pointes AFM grâce au dépôt localisé par faisceau d'électrons d'un matériau carboné. Le montage de leur expérience se décompose en trois parties : une pointe AFM souple (raideur inférieure à 0,1 N/m) comme transducteur de force, une pointe AFM rigide comme actionneur pour appliquer l'effort de traction, et enfin le nanotube monté entre les deux pointes. Lorsque la pointe rigide se déplace, la pointe souple suit le mouvement ; la déflexion de cette dernière traduit l'effort de traction (la force) appliqué au nanotube. La déformation du nanotube (allongement et amincissement relatifs) est enregistrée par microscopie électronique à balayage (MEB). Après conversion des données force *vs* déplacement en données contrainte *vs* déformation, les auteurs ont trouvé sur un ensemble de 19 MWCNT, un module d'Young allant 270 à 950 GPa et une résistance à la rupture comprise entre 11 et 63 GPa. Ils ont observé également que seule la paroi extérieure des nanotubes multiparois casse au moment de la rupture à la traction. Ceci limite le potentiel des nanotubes de carbone multiparois en tant que matériau de renfort. En effet, le transfert de charge entre les différentes parois est très faible, et finalement c'est la couche externe qui supporte pratiquement tout. En contrepartie, la faible interaction entre les parois laisse supposer que les nanotubes peuvent constituer des nano-objets à éléments mobiles en translation et rotation avec de faibles coefficients de frottement.

Plus tard, Demczyk *et al.* [45] ont construit une véritable nanomachine capable de réaliser des essais de traction et de flambage sur des MWCNT. Leur nanomachine est fabriquée à partir de silicium en utilisant les techniques standards de microfabrication. Un élément piézoélectrique relié à la nanomachine permet de commander les efforts de traction et compression. Les auteurs ont extrait de leurs tests une résistance à la rupture de 150 GPa et un module d'Young de 0,9 TPa. Ils ont observé également une très grande flexibilité et une très grande endurance des nanotubes.

Essai de torsion

Williams *et al.* [46] ont microfabriqué un dispositif permettant de réaliser des tests de torsion

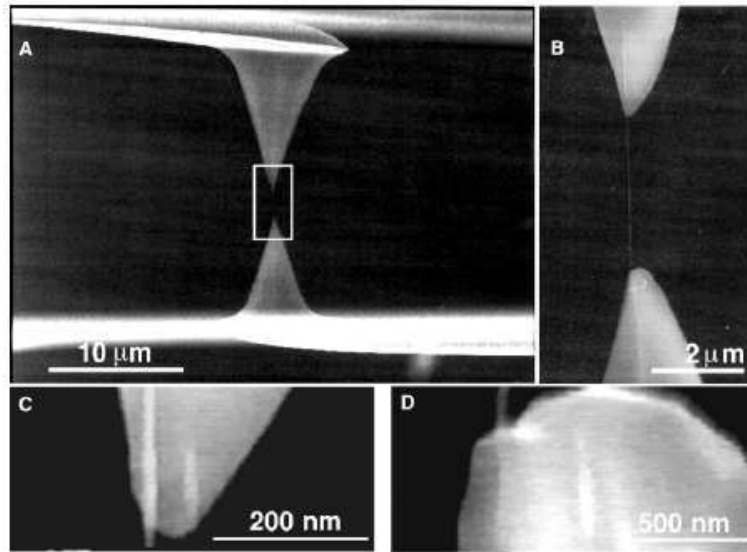


FIG. 2.12 – Images MEB d'un MWCNT monté entre deux pointes AFM tête-bêche. (A) Image des deux pointes AFM en silicium sur lesquelles est attaché le nanotube. La pointe du bas est liée à un levier mou dont la déflexion est enregistrée pour mesurer l'effort de traction pendant le test de résistance. La pointe du haut est liée à un levier rigide dont la position verticale est commandée par un picomanipulateur pour appliquer l'effort de traction. (B) Grossissement de la région indiquée par le cadre blanc dans la première image, montrant le nanotube entre les deux pointes. (C) et (D) Grossissements montrant le dépôt de carbone amorphe permettant de fixer le nanotube sur les pointes. D'après [44].

sur des MWCNT synthétisés par arc électrique. La fabrication consiste à disperser des MWCNT à la surface d'un substrat de silicium oxydé; déposer des plots métalliques aux extrémités du nanotube et une palette en son centre par photolithographie, évaporation thermique de métal (Cr/Au) et lift off; graver l'oxyde pour libérer le nanotube et la palette. La palette reste fixée au nanotube (fig. 2.13). Cette dernière est actionnée par une pointe AFM qui exerce une force perpendiculaire à l'axe de rotation que constitue le nanotube suspendu. La déflexion de la palette entraîne la torsion du nanotube. Le couple mécanique, puis le module de cisaillement (G) du nanotube sont calculés à partir des données force *vs* déplacement et de la distance entre l'axe du nanotube et le point d'application de la force. Les auteurs ont observé au cours des cycles de torsion-relaxation que G augmente jusqu'à atteindre une valeur limite. Les valeurs de G trouvées pour différents MWCNT s'étendent depuis la valeur théorique attendue, c.-à-d. ≈ 550 GPa, jusqu'à deux ordres de grandeur en-dessous. Les auteurs font l'hypothèse d'un couplage mécanique différent entre les couches des différents nanotubes étudiés pour expliquer cette disparité. Ce couplage augmentant au cours des cycles, au début, seule la couche externe est contrainte, G

est alors minimum, ensuite le couplage augmente au cours des cycles, G augmente jusqu'à ce que toutes les couches soient contraintes (après plusieurs centaines de cycles), expliquant ainsi la saturation du module de cisaillement.

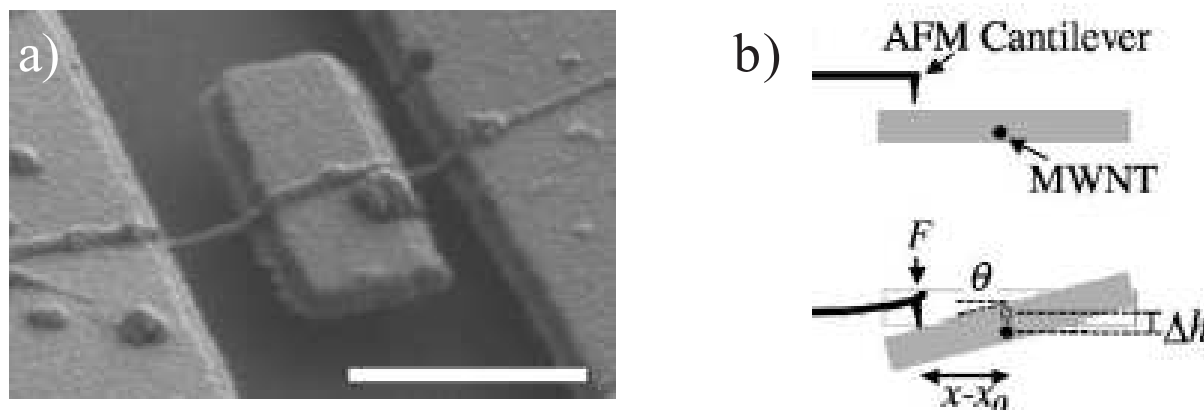


FIG. 2.13 – a) Palette métallique accrochée à un MWCNT suspendu entre deux électrodes. En actionnant la palette (à l'aide d'une pointe AFM) on peut tordre le nanotube. Le tout constitue un banc d'essai de torsion pour mesurer le module de cisaillement du nanotube. La barre d'échelle vaut $1 \mu\text{m}$. b) Schéma de principe de l'expérience. D'après [46].

2.3.1.3 Autres expériences

Friction

Cumings et Zettl [47] ont démontré le contrôle et la réversibilité du télescopage des MWCNT, réalisant ainsi une liaison glissière à l'échelle nanométrique. Dans leur expérience, les nanotubes synthétisés par arc électrique sont affinés sur une partie de leur longueur pour former un « nanotélescope ». La vaporisation partielle des couches externes, effectuée à l'aide d'une technique à impulsions électriques [48] à l'intérieur d'un microscope électronique à transmission, donne accès aux couches internes formant alors le noyau du « nanotélescope ». Ensuite, un nanomanipulateur vient « attraper » le noyau du nano-télescope et l'actionne d'avant en arrière (fig. 2.14). La répétition des extensions-rétractions du noyau, n'a révélé aucune usure ni aucune fatigue à l'échelle atomique, comme ont pu le constater les auteurs par microscopie électronique à transmission. De plus, lorsque le nanomanipulateur relâche le noyau, alors qu'il est presque complètement sorti du « nanotélescope », celui-ci se rétracte entièrement à l'intérieur en 1 à 10 ns. Le processus de rétraction est commandé par la minimisation d'énergie d'interactions van der Waals entre les couches externes fixes et le noyau mobile du nanotube. Les auteurs ont estimé des résistances au

cisaillement inférieure à 0,66 MPa en statique, et 0,43 MPa en dynamique, ce qui est trois ordres de grandeur plus faible que les valeurs mesurées à l'échelle atomique avec des matériaux conventionnels, démontrant ainsi les très faibles coefficients de frottement des parois des MWCNT.

Yu *et al.* [49] ont mesuré expérimentalement cette même résistance au cisaillement interparoi d'un MWCNT. Pour cela, ils ont utilisé un montage du même type que celui qu'ils ont employé pour leurs essais de traction avec un MWCNT monté entre deux pointes AFM tête-bêche. Après rupture de la couche externe par traction, celle-ci peut glisser le long des parois internes du nanotube. À partir de la mesure de la dépendance force de traction versus longueur de contact entre la paroi externe frottant le long des parois internes, les auteurs ont calculé pour deux MWCNT différents une résistance au cisaillement de 0,08 et 0,3 MPa, notablement plus faible que celle obtenue par Cumings et Zettl.

Flexibilité

Iijima *et al.* [12] ont observé par microscopie électronique à transmission, la très grande flexibilité de nanotube mono et multiparois synthétisés par décharge plasma. Dans leur expérience, les nanotubes sont contraints mécaniquement simplement à cause de leur manipulation par les opérateurs entre la sortie du réacteur de synthèse et leur dispersion sur la grille MET. Les observations montrent que les nanotubes peuvent se plier sans rupture de la structure cristalline jusqu'à des angles très importants (au delà de 100°). Avant de se couder, les nanotubes se déforment uniquement en s'allongeant. Au-delà d'une certaine limite qui dépend du diamètre, apparaissent des coudes avec simple ou double pliures (fig. 2.15).

Falvo *et al.* [50] ont, eux aussi, étudié la flexibilité de MWCNT synthétisés par arc électrique. Dans leur expérience, les nanotubes dispersés à la surface d'un substrat à fort coefficient de frottement sont manipulés volontairement à l'aide d'une pointe AFM. Les forces latérales appliquées par la pointe, déplacent et déforment les nanotubes de façon à les contraindre. Une fois la contrainte relâchée, les nanotubes restent en position à cause des forces d'adhésion à la surface. La microscopie à force atomique permet alors d'observer la réponse des nanotubes ayant été contraints. Les auteurs ont montré que les nanotubes peuvent être déformés et même couvés avec des angles très grands et de façon répétée, sans laisser apparaître de signe de dégradation ou de fatigue. Les nanotubes ont même supporté des déformations atteignant 16 %. Les auteurs concluent qu'en plus de leur très grande flexibilité les nanotubes sont également très durants.

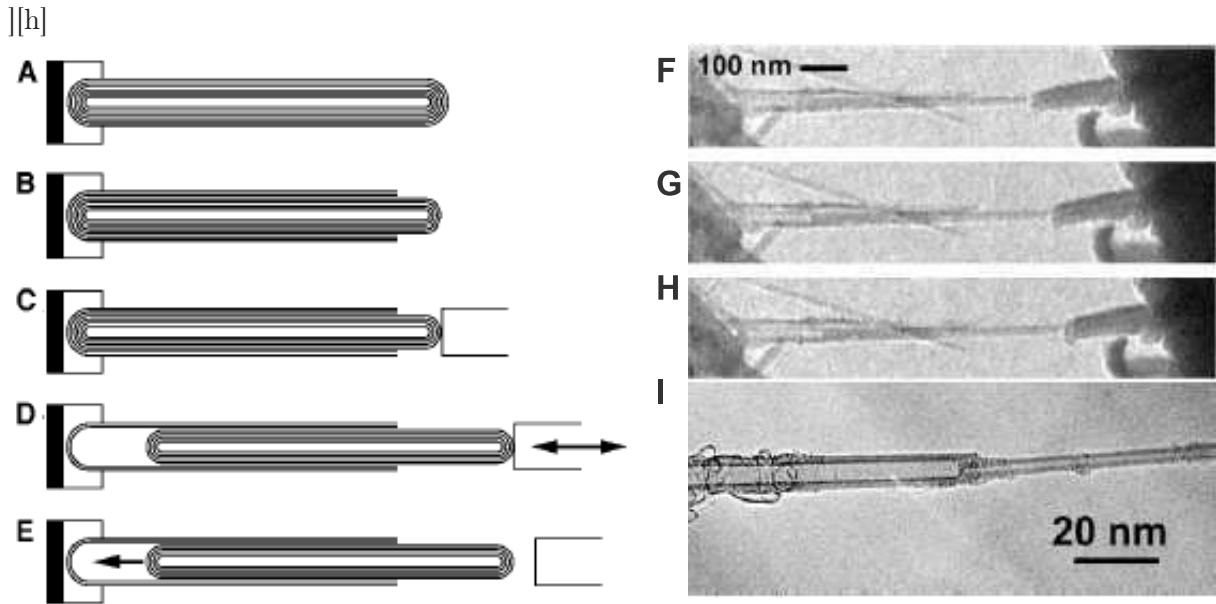


FIG. 2.14 – (a-e) Représentation schématique de l'expérience d'extraction/rétraction du noyau d'un « nanotélescope » à base de nanotube de carbone multiparois. (a) MWCNT initialement fixé par une extrémité. (b) Vaporisation partielle des couches externes pour donner accès au noyau formé par les couches internes. (c) Accrochage du nanomanipulateur à l'extrémité du noyau. (d) Extraction du noyau. (e) Rétraction du noyau. (f-i) Images MET de l'expérience d'extraction. (i) Le noyau est presque entièrement sorti. D'après [47].

2.3.2 Comparaisons entre SWCNT, MWCNT et faisceaux

Nous venons de présenter un ensemble d'expériences conduites de façon à mesurer les propriétés mécaniques des MWCNT principalement [11, 39, 50, 36, 46], mais aussi des SWCNT et des faisceaux de nanotubes [35, 41, 43, 51, 52, 37].

Les SWCNT démontrent des propriétés mécaniques semblables à celles des MWCNT, voire même meilleures en ce qui concerne le module d'Young [35]; alors que les faisceaux de nanotubes présentent une forte dégradation des propriétés mécaniques [41]. En effet, à l'intérieur d'un faisceau de nanotubes, les nanotubes ne sont que faiblement liés les uns aux autres par interactions van der Waals. Par conséquent, ils peuvent facilement glisser, dégradant ainsi les qualités mécaniques que l'on peut attendre d'une fibre à base de nanotubes de carbone. Le groupe de L. Forró a montré qu'en augmentant l'interaction intertube par la création de défaut liant sous faisceau d'électrons d'un MEB, on améliore les propriétés mécaniques globales d'un faisceau de nanotubes [53].

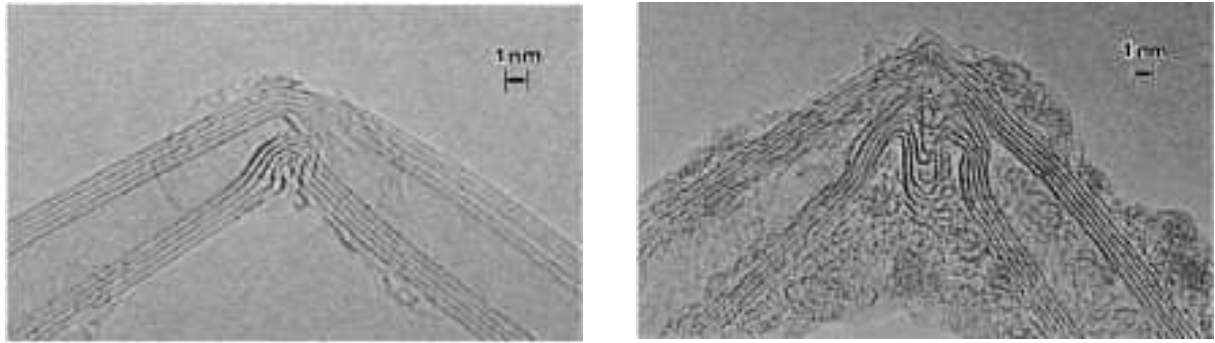


FIG. 2.15 – Images MET haute résolution de nanotubes de carbone multiparois contraints mécaniquement présentant des coudes avec un simple pli (à gauche) et un double pli (à droite). D'après [12].

| Méthodes | Module d'Young | Résistance | Autres ^a | Commentaires ^b |
|-----------------------------|-------------------|------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Expérimentales | E (TPa) | σ_u (GPa) | | |
| Résonance (thermique) | 0,4 – 4 | | | MWCNT (arc) [11] |
| Flexion (latérale) | $1,28 \pm 0,59$ | $14,2 \pm 8,0$ | | MWCNT (arc) [39] |
| Résonance (thermique) | 1,25 | | | SWCNT (arc) [35] |
| Flexion (verticale) | 0,81 | | | MWCNT (arc) [40] |
| | 0,01 – 0,05 | | | MWCNT (CVD) |
| Flexion (verticale) | 0,1 – 1 | | $G \approx 1$ GPa | f-SWCNT (arc) [41] |
| Résonance (électrostatique) | 0,1 – 1 | | | MWCNT (arc) [36] |
| Flexion (latérale) | 1,25 | 45^c | $\epsilon_e = 1,1-5,8\%$ | f-SWCNT [43] |
| Traction | $0,45 \pm 0,23$ | $1,72 \pm 0,64$ | | f-MWCNT long (2 mm) [51] |
| Traction | 0,27 – 0,95 | 11-63 | | MWCNT (arc) [44] |
| Friction | | | | [47] |
| Indentation radiale | 0,01 – 0,08 | $>5,3$ | | [54] |
| Traction et flexion | 0,9 | 150 | | MWCNT (arc) [45] |
| Torsion | | | $G=600$ GPa | [46] |
| Résonance (électrostatique) | 76 ± 4 | | | f-SWCNT (laser) [37] |
| Résonance (électrostatique) | 0,003 0,1 0,3 | | | MWCNT (3 CVD différentes) [38] |

TAB. 2.1 – *Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone.*^a G , σ_y , ϵ_u , sont respectivement les modules de cisaillement, la résistance, et la limite élastique^b arc, CVD et laser, indique la méthode de synthèse utilisée, et le préfixe f- signifie faisceaux de nanotubes^c estimation à partir de ϵ_e et une valeur hypothétique de $E = 1,25$ TPa

2.3.3 Remarques sur l'estimation des propriétés mécaniques

Il existe des disparités nettes dans les propriétés mécaniques décrites, comme le montre le tableau récapitulatif 2.1, non seulement à cause des différentes méthodes de synthèse qui produisent des nanotubes de qualités structurales bien différentes [40, 38], mais aussi à cause des incertitudes expérimentales, et des différents modèles et hypothèses utilisés dans l'estimation des paramètres mesurés. Aujourd'hui, plusieurs résultats d'expériences issus de l'interprétation des données mesurées sont soumis à controverse.

Dans toutes les expériences il existe une incertitude sur les mesures des déplacements, des déformations, des diamètres et longueurs des nanotubes, mais celle-ci est quantifiable. En revanche, un point commun à toutes ces expériences présentées ci-dessus, est l'encastrement des nanotubes. Différentes techniques ont été utilisées pour fixer les nanotubes à une ou deux extrémités. Ensuite, la première hypothèse faite pour l'interprétation des résultats est un encastrement rigide du nanotube à ses points de fixation. Or, personne ne peut évaluer quantitativement la qualité de l'encastrement. Yu *et al.* [44] montrent qu'au delà d'une certaine force la liaison casse. De même Salvetat *et al.* affirment que les nanotubes reposant sur la surface d'alumine y sont maintenus fortement par interactions van der Waals ; certes, mais on ne peut pas dire si cette liaison se déforme, ou glisse, or ces phénomènes peuvent influencer les résultats d'une manière aujourd'hui non quantifiable.

Par exemple, faut-il considérer les nanotubes comme des poutres ou bien des cordes élastiques ? Dans la majorité des expériences, ils ont été considérés comme des poutres et la valeur du module d'Young a été estimée à partir de cette hypothèse et des données expérimentales recueillies. L'expérience de Wong *et al.* [39] en est un exemple typique : la déformation le long du nanotube est relié à la force constante appliquée pour le tordre. D'autre part, Walters *et al.* [43] ont montré dans leur expérience que les faisceaux de nanotubes se comportent plutôt comme des cordes que comme des poutres. Dans ce cas, il ne s'agit pas alors du comportement intrinsèque des nanotubes mais bien de l'ensemble, le faisceau, pour lequel l'équipe de Forró [53] a montré que les glissements intertubes jouent un rôle important.

Quelle sont la section et/ou l'épaisseur de paroi à considérer pour calculer le module d'Young ? Pour un nanotube monoparoi ou un multiparoi « creux », cette question est capitale. En effet, le module d'Young peut être calculé en considérant soit le diamètre, soit l'épaisseur de la ou des parois du nanotube comme épaisseur de poutre. Le calcul à partir du diamètre donne des valeurs plus faibles, mais aussi plus proches et légèrement supérieures à celle du graphite. Pour les MWCNT « pleins » (diamètre intérieur beaucoup plus petit que diamètre extérieur), la question est moins gênante car les deux hypothèses tendent vers la même valeur d'épaisseur.

Une autre question soumise à controverse est : existe-t-il une relation entre le diamètre des

nanotubes et le module d'Young? L'expérience de Poncharal *et al.* montre une diminution brutale du module d'Young au delà d'un certain diamètre [36]. Cette diminution a été corrélée à la formation de plis observés par microscopie électronique à transmission sur les parois (externes et internes) des plus gros MWCNT (voir fig. 2.8). Ces plis, ressemblant à de petites ondulations stationnaires, apparaissent sur la moitié inférieure (en compression) du nanotube tordu, et sont d'amplitude de plus en plus faible à mesure que l'on s'approche de la ligne neutre au centre du nanotube (c.-à-d. là où tous les éléments infinitésimaux ne sont soumis à aucune contrainte, ni compression ni élongation). Cependant d'autres mesures ne rapportent pas de relation directe entre le module d'Young et le diamètre des nanotubes. En particulier, les expériences de Wong *et al.* montre que le module d'Young pour des MWCNT de diamètre compris entre 26 et 76 nm est de $1,28 \pm 0,59$ TPa et indépendant du diamètre.

2.4 Nanosystèmes électromécaniques à base de nanotubes de carbone

Les NEMS (systèmes nano-électro-mécaniques) sont défini de façon générale comme tout système ayant au moins une dimension nanométrique et pour lequel il existe un couplage électromécanique. Les possibilités d'avoir un couplage électromécanique sont par exemple, une modulation du transport électronique en fonction de la déformation mécanique [55, 56, 57], une capacité variable fonction de la distance entre des éléments mobiles, ou encore l'actionnement d'un élément mécanique par excitation électrostatique. C'est à ce dernier type de NEMS que nous allons consacrer la suite de ce chapitre *État de l'art*. Et plus précisément au NEMS à base de nanotubes de carbone.

Dans les nanotechnologies, davantage que dans les microtechnologies, les interactions électrostatiques deviennent de plus en plus importantes avec la réduction des dimensions. À cause des très courtes distances, des tensions de commandes modérées donnent accès à des champs électriques conséquents, ce qui permet de mettre en mouvement des éléments mobiles contrôlables électrostatiquement. D'un autre côté, il faut une grande précision dans la conception des nanosystèmes pour assurer un bon fonctionnement avec les tensions de commandes attendues. Ceci nécessite d'avoir des outils aidant à la conception des NEMS. C'est justement ce qu'apportent en partie les travaux de recherches de cette thèse de doctorat, dans le domaine bien particulier des NEMS à base de nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone, par leur dimension nanométrique en diamètre et micronique en longueur, et leurs remarquables propriétés mécaniques et électroniques sont potentiellement des nano-objets très intéressants comme éléments mobiles contrôlables électrostatiquement au sein d'un nanosystème électromécanique. En particulier, leur rapport d'aspect en fait de bons candidats en tant que poutre ou levier. On notera toutefois, qu'à

cause de leur grande rigidité, les nanotubes de carbone nécessitent une tension de commande plus grande que pour d'autres matériaux.

Plusieurs arguments peuvent être avancés pour justifier l'intérêt d'intégrer les nanotubes de carbone dans les NEMS. La fréquence de résonance fondamentale des nanotubes (poutres ou des leviers) entre naturellement dans la gamme des GHz. La bonne conductivité des NTC évite d'avoir recours à une étape de métallisation supplémentaire, et leur qualité cristalline assure d'une part leur stabilité chimique (absence de liaisons pendantes) et d'autre part, un bon facteur de qualité. Enfin, les nanotubes sont compatibles avec les procédés de fabrication de la microélectronique, donc intégrables avec l'électronique CMOS.

2.4.1 Exemples de NEMS à base de nanotubes de carbone

2.4.1.1 Nanopinces

À partir des travaux de Dai *et al.* [21] qui ont démontré comment attacher des nanotubes de carbone à l'extrémité d'une pointe pour microscopie en champ proche, Kim et Lieber [58] ont fabriqué une paire de nanopinces à base de nanotubes de carbone multiparois. Ils ont affiné une baguette de verre jusqu'à 100 nm de diamètre, puis ont déposé par évaporation thermique deux films métalliques sur cette baguette. Ensuite, avec la technique de Dai *et al.*, sous un microscope optique, ils ont collé deux MWCNT à l'extrémité de la baguette sur chacun des films métalliques. Les nanotubes sont attachés de sorte à laisser libre une partie de leur longueur (quelques microns), ce qui constitue les bras de la nanopince (typiquement 50 nm de diamètre). Le principe de fonctionnement de la nanopince est le suivant. Les nanotubes étant conducteurs, l'application d'une différence de potentiels entre les films métalliques, implique une attraction électrostatique entre les deux nanotubes. L'élasticité des nanotubes s'oppose à cette attraction, on a alors un équilibre entre ces deux forces qui conduit à une certaine distance d'écartement pour une tension donnée. Au-delà d'une certaine tension, les deux nanotubes peuvent se toucher, fermant ainsi la nanopince. Les auteurs ont démontré le fonctionnement de la nanopince en enregistrant des images optiques en fond noir pour mesurer la distance entre les deux bras pour différentes tensions. Ils ont démontré également la nanomanipulation de nanoparticules avec leur nanopince (fig. 2.16). Cette expérience est la première réalisation de nanopince à base de nanotube, peut-être exploitable pour la nanomanipulation, mais n'est pas compatible avec l'instrumentation de la microscopie en champ proche.

Plus tard, Akita *et al.* [59] ont développé une technique pour fabriquer une nanopince compatible avec la microscopie à champ proche. Le principe de fonctionnement reste le même que précédemment. La différence réside uniquement dans la fabrication, qui est plus sophistiquée, et

2.4. NANOSYSTÈMES ÉLECTROMÉCANIQUES À BASE DE NANOTUBES DE CARBONE

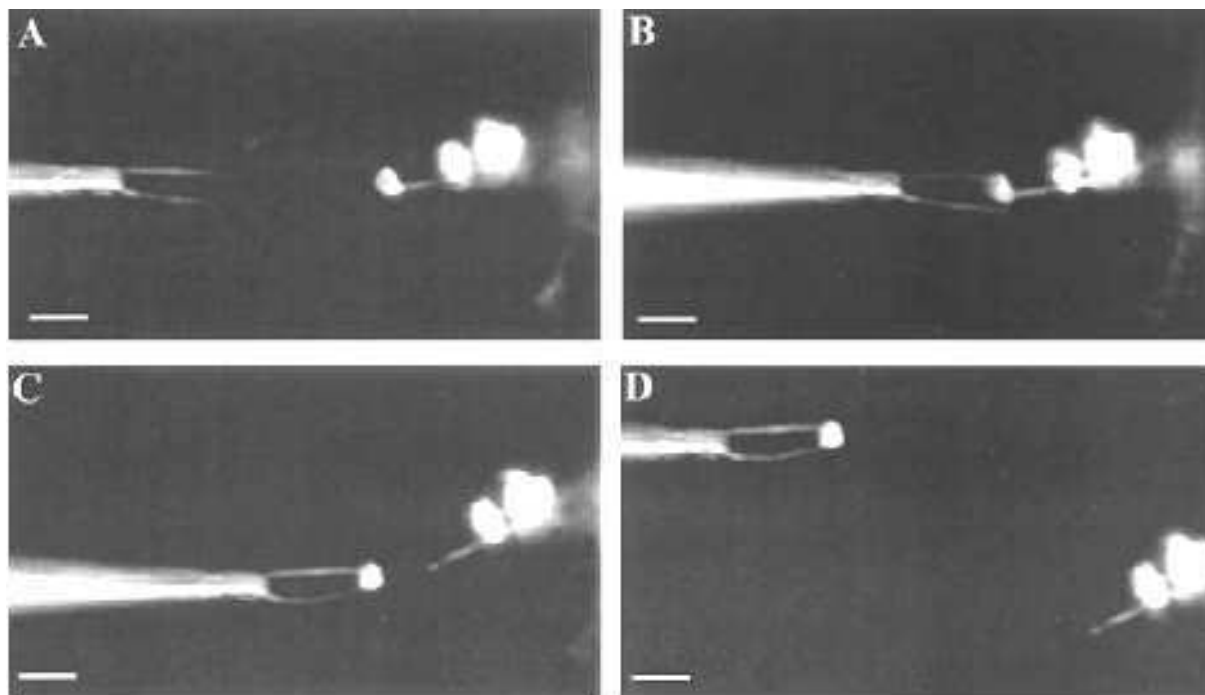


FIG. 2.16 – Images optiques en fond noirs montrant une séquence (A-D) de nanomanipulation de nanoparticules de polystyrène avec d’une nanopin. La nanopin est réalisée par deux MWCNT accrochés à l’extrémité d’une baguette de verre affinée. Les nanoparticules contiennent des molécules fluorescentes. D’après [58].

surtout dans le support de la nanopin, qui est une pointe de microscope à champ proche. La fabrication se déroule à l’intérieur d’un MEB, ce qui permet de manipuler des nanotubes plus petits en diamètre que la technique de Kim et Lieber. Tout d’abord, une pointe standard en Si pour SPM est modifiée de façon à pouvoir faire la connexion électrique des nanotubes formant les bras de la nanopin. La pointe pour SPM est approchée d’une lame de rasoir au bord de laquelle dépassent des nanotubes arrangés perpendiculairement. Cette arrangement a été obtenu par électrophorèse d’une solution de nanotubes déposée sur deux lames de rasoir espacées de 500 μm entre lesquelles est appliqué un champ électrique alternatif. Les nanotubes migrent sous l’effet du champ jusqu’au bord des lames en même temps que s’évapore le solvant de la solution. Ensuite, les auteurs ont fixés avec soin et précision deux nanotubes sur la pointe. Les auteurs ont démontré le fonctionnement de leur nanopin à l’intérieur du MEB en observant l’écartement des nanotubes en fonction de la tension électrique appliquée. Pour éviter que les nanotubes ne se détériorent au moment où ils entrent en contact et ferment la nanopin, les auteurs ont déposé par faisceau d’électrons localisé une gaine carbonée autour des deux nanotubes. Cette gaine isole

électriquement les nanotubes lors de la fermeture de la nanopince.

2.4.1.2 Nanorésonateurs

Une lame mise en résonance est un exemple de résonateurs mécaniques. Si on ajoute un poids sur la lame sa fréquence de résonance change. C'est ce principe qui est appliqué pour la mesure de masse grâce à la détection du changement de fréquence d'un résonateur. Si on réduit les dimensions jusqu'à l'échelle nanométrique, de très petites masses peuvent être mesurées par le changement de fréquence d'un nanorésonateur. Les nanotubes de carbone, par leur dimension et leur rapport d'aspect, couplé à leur rigidité mécanique sont de très bon nanorésonateurs. Des équipes de recherches les ont utilisés pour mesurer des masses dans la gamme du femtogramme (10^{-15} g).

Tout d'abord Poncharal *et al.* [36] ont mesuré la masse d'une nanoparticule de carbone attachée à l'extrémité libre d'un nanotube de carbone multiparois à l'intérieur d'un MEB. Ils ont rapporté une masse de 22 fg. De même Nischio *et al.* [60] ont rapporté pour une nanoparticule de carbone déposée volontairement *in situ* par faisceau d'électrons focalisé sur un nanotube, une masse inférieure au femtogramme avec une résolution dans la gamme de l'attogramme. Ils prédisent également pouvoir atteindre une sensibilité de 100 zg en tenant compte de la limitation liée au bruit thermique.

2.4.1.3 Nanomoteurs rotatifs

À peu près au même moment, dans les journaux *Nature* et *Nano Letters*, sont apparus les travaux de deux équipes démontrant la réalisation d'un nanomoteur rotatif à base de nanotube de carbone. Le nanotube sert d'axe de rotation et de roulement au rotor, c'est pourquoi il est qualifié de nanomoteur. Le principe de fonctionnement est le même dans les deux expériences : le stator, constitué d'électrodes microfabriquées, commande la rotation du rotor (pale métallique accroché au NTC) via un champ électrique « tournant ». La différence entre les deux expériences réside dans le détail de la fabrication du stator et du rotor.

Fennimore *et al.* [61] ont construit et fait fonctionner un actionneur électromécanique nanométrique incorporant une pale métallique rotative avec un MWCNT comme élément clé permettant le degré de liberté en rotation. Les figures 2.17 a et b montrent une vue schématique 3D et une image MEB du dispositif. L'élément rotatif (R), une pale métallique servant de rotor, est accrochée en travers d'un MWCNT suspendu qui sert d'arbre mécanique. Les extrémités du MWCNT sont encastrées à des électrodes conductrices (A1, A2) reposant sur la surface d'un substrat de silicium oxydé. Le rotor est entouré par trois électrodes fixes constituant le stator : deux dans

2.4. NANOSYSTÈMES ÉLECTROMÉCANIQUES À BASE DE NANOTUBES DE CARBONE

le même plan (S1, S2), et une au-dessous (S3). Quatre signaux électriques indépendants peuvent être appliqués au rotor et aux trois électrodes du stator, de façon à contrôler la position, la vitesse, et le sens de rotation du rotor. L'élément clé de ce NEMS est le MWCNT qui sert à la fois d'arbre support, de ressort de torsion permettant un degré de liberté, et de conducteur électrique amenant les signaux jusqu'à la pale.

Les auteurs ont fait fonctionner cet actionneur dans deux modes différents, selon que la couche externe du MWCNT, à laquelle est accrochée la pale, est intacte ou partiellement enlevée. Il est possible de faire fonctionner le NEMS dans deux régimes différents. Le premier, alors que le nanotube est intact, il agit comme un ressort lorsque la pale est mise en rotation, le deuxième le nanotube agit comme axe de rotation si la couche externe a été volontairement cassée de façon à créer l'équivalent d'un système de palier.

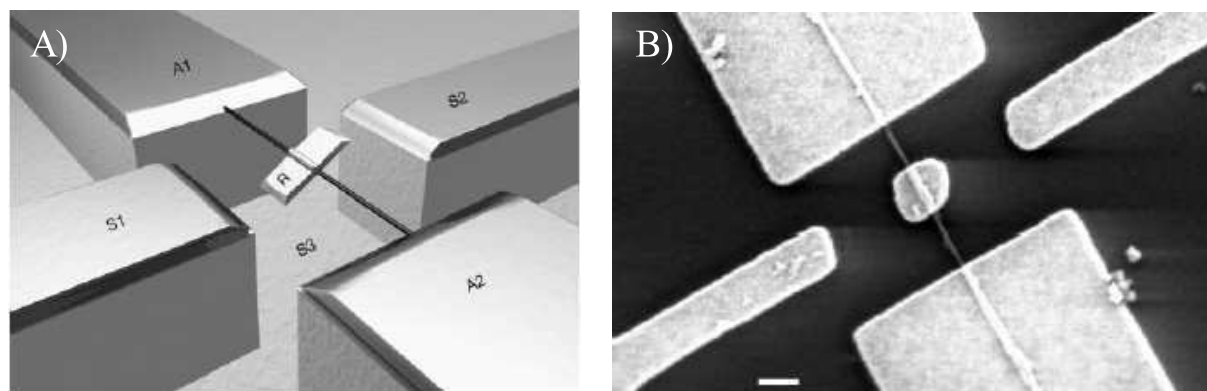


FIG. 2.17 – Représentation graphique 3D du concept d'un nanomoteur à base de NTC. (A) Une pale métallique, le rotor, est attachée au MWCNT. Le contact électrique du rotor est assuré via le MWCNT et ses plots d'accrochage (A1 et A2). Trois électrodes statoriques, deux dans le plan du nanotube (S1 et S2), une en dessous (S3), permettent de créer un champ électrostatique tournant. La silice a été gravée pour permettre la rotation libre complète du rotor. (B) Image MEB d'un tel dispositif, juste avant la gravure de la silice. Barre d'échelle, 300 nm. D'après [61].

Le degré de liberté en rotation peut être obtenue par gravure ionique réactive, par la technique du claquage électrique pour vaporiser une partie de la couche externe, par irradiation localisée avec un faisceau d'électron, ou encore par contrainte mécanique. C'est cette dernière technique qu'ont utilisée les auteurs pour fatiguer et finalement cisailer la couche externe du MWCNT, en le soumettant à des couples importants via la commande électrostatique. La rotation de la pale au delà du régime élastique conduit à fatiguer le nanotube, puis à rompre la couche externe. Les auteurs ont estimé une constante de torsion comprise entre 10^{-15} Nm et 10^{-12} Nm, et un module de cisaillement compris entre 100 et 300 GPa. Cette expérience est la première à démontrer la faisabilité d'un NEMS à base NTC, avec à la fois la nanostructure et les composants pour l'ac-

tionnement, le tout sur une seule puce de silicium sans avoir recours à d'autre instrumentation telle que l'AFM ou des nanomanipulateurs extérieurs.

Au même moment, Bourlon *et al.* [62] ont construit un actionneur rotatif très semblable au précédent. Le principe de fonctionnement en tant que moteur est exactement le même. Une pale métallique rotative est mise en rotation autour d'un MWCNT par un actionnement électrostatique via les électrodes du stator. Quelques légères différences dans la méthode de fabrication sont à noter. D'une part, les électrodes du stator ne sont qu'au nombre de deux, et non pas dans le plan du nanotube mais au-dessous (fig. 2.18 F). En conséquence, le contrôle du mouvement de rotation est ici moins performant que le nanomoteur de Fennimore *et al.* D'autre part, le roulement mécanique ne s'effectue pas au centre du nanotube, mais à ses extrémités. En effet, avant d'accrocher la pale au nanotube, celui-ci est affiné en son centre par la technique de claquage électrique qui vaporise les couches externes. Les couches internes, qui tournent aisément à l'intérieur du reste des couches externes, sont alors libre d'accès pour y accrocher la pale (fig. 2.18 A-E).

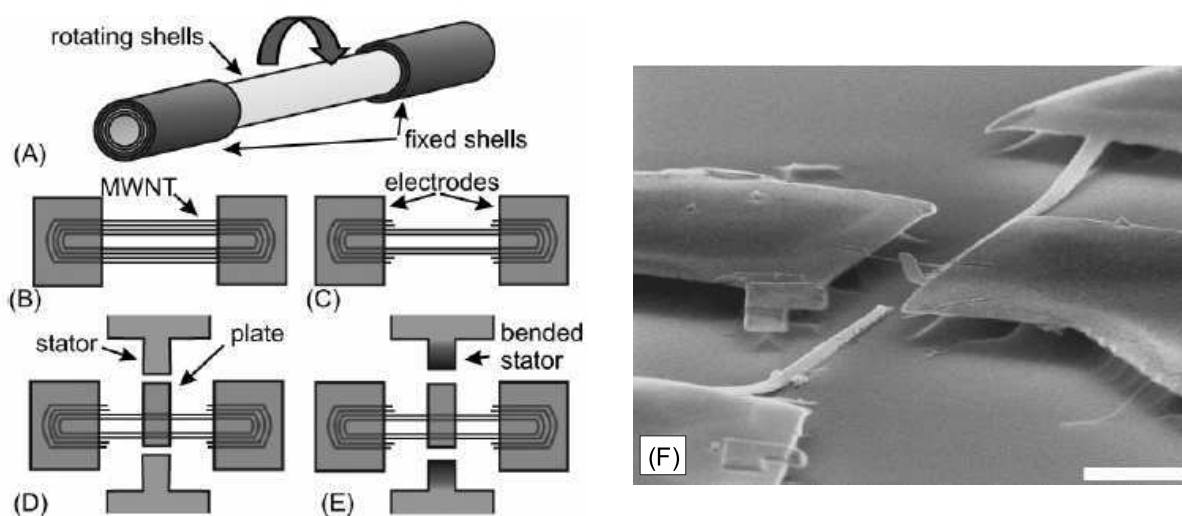


FIG. 2.18 – (A) Représentation schématique d'un roulement à base de NTC. Les parois internes tournent à l'intérieur des parois externes. Étapes de fabrication: (B) MWCNT accroché par deux plots métalliques. (C) Vaporisation des couches externes pour donner accès aux couches internes. (D) Une pale et deux électrodes statoriques sont microfabriquées. (E) Gravure de l'oxyde, les électrodes statoriques tombent au fond (dégradé de gris). (F) Image MEB d'un échantillon fabriqué par ce procédé. Barre d'échelle, 200 nm. D'après [62].

2.4.1.4 Mémoires non volatiles

Rueckes *et al.* [63] ont proposé un concept de mémoire non-volatile à base de nanotube de carbone, appelé NRAM, et repris aujourd'hui par une compagnie américaine (Nantero, Inc.) qui tente de développer complètement le produit pour l'introduire sur le marché des mémoires RAM [64, 65] (fig. 2.19 b). Le concept initial est représenté schématiquement sur la figure 2.19 a, où une matrice de nanotubes de carbone croisés composent la mémoire non-volatile. Chaque croisement entre un nanotube suspendu et un autre en-dessous reposant sur le substrat constitue une cellule mémoire. Dans cette configuration initiale de « non-contact », l'état de la cellule mémoire est OFF, car la résistance du croisement est très élevée. L'application d'une tension électrique entre les deux nanotubes fait défléchir électrostatiquement le nanotube suspendu qui vient au contact du nanotube au-dessous. Dans cette configuration, la cellule est dans l'état ON avec une faible résistance de croisement. À cause des très petites dimensions mises en jeu avec les nanotubes de carbone, l'état ON est maintenu sans fournir d'énergie extérieure au système, grâce aux forces de van der Waals qui gardent en contact les deux nanotubes.

La démonstration d'une telle cellule mémoire a été faite par cette même équipe. Deux faisceaux de SWCNT ont été positionnés par nanomanipulation pour former le croisement de nanotube. La résistance deux pointes de chacun des faisceaux de nanotubes est de quelques kilo-ohms, et la résistance du croisement à l'état OFF de l'ordre du giga-ohm. Ceci constitue l'état initial quand les deux faisceaux de nanotubes ne sont pas en contact. En appliquant une tension de ± 5 V entre les faisceaux de nanotube, la résistance du croisement chute à quelques centaines de kilo-ohm, donnant ainsi l'état ON. Les faisceaux de nanotubes sont alors en contact. Pour recouvrir l'état ON, les auteurs appliquent une tension de 40 V.

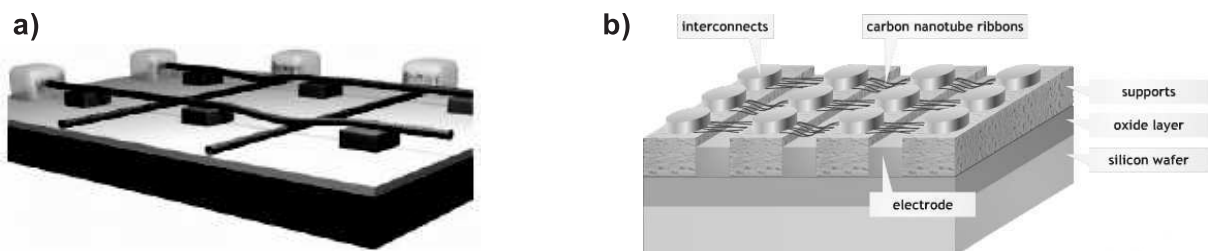


FIG. 2.19 – a) Matrice de nanotubes de carbone croisés : concept d'une mémoire non-volatile à base de NTC (NRAM) proposé par Rueckes et al. en 2000 [63]. b) Prototype d'une NRAM conçu par Nantero [66].

2.4.2 Nano-interrupteurs à nanotube de carbone

Nous portons un intérêt tout particulier aux nano-interrupteurs à base de nanotube de carbone car les échantillons que nous avons fabriqués pour l'expérience de déflexion électrostatique d'un MWCNT suspendu, décrite dans les chapitres suivantes, sont, directement, adaptables pour la réalisation de ce type de NEMS.

L'élément de base est un MWCNT encastré à une ou deux extrémités et suspendu au-dessus d'une ou deux électrodes. Lorsqu'une tension est appliquée à une électrode en-dessous du MWCNT, ce-dernier se défléchi vers l'électrode à cause de la force électrostatique (et potentiellement les interactions de van der Waals) et en même temps la force élastique de rappel s'oppose à ce mouvement. L'équilibre des forces conduit à une position d'équilibre du nanotube. Pour une certaine tension, appelée tension de *pull-in*, le nanotube rencontre une instabilité mécanique et vient subitement au contact de l'électrode, fermant ainsi un circuit électrique. Dans la configuration à deux électrodes, le dispositif se comporte comme une diode avec une transition extrêmement abrupte entre l'état ON et l'état OFF [67]. De plus, à cause des forces d'adhésions une fois que le nanotube est "collé" sur l'électrode, il existe un hystérésis dans le cycle OFF-ON-OFF potentiellement intéressant pour des applications mémoires. Dans la configuration à trois électrode on utilise deux électrodes différentes pour actionner électrostatiquement le nanotube et pour détecter le courant dans un circuit fermé (fig. 2.20). Les caractéristiques électriques d'un tel dispositif ont été envisagées théoriquement par Kinaret *et al.* [67, 68] et sont présentées sur la figure 2.20. La transition ON-OFF peut-être plus rapide que la meilleur commutation accessible par les transistors MOS. Récemment, un prototype d'un tel dispositif [69] mais avec une géométrie un peu différente, a démontré une vitesse de commutation approchant 25mV/dec, bien en-dessous de la limite théorique de 60mV/dec pour les transistor MOS en silicium à température ambiante.

2.4.3 Vers les NEMS RF

La figure 2.21 montre la gamme de fréquence dans laquelle peut fonctionner un NEMS-NTC. Ces propriétés ont été déduites en résolvant les équations de la théorie des poutres vibrantes. Clairement, la gamme du gigahertz est une gamme naturelle pour la fréquence de résonance des NEMS-NTC réalisable expérimentalement (d'un point de vue dimension). De plus, les nanotubes ont une structure moléculaire très bien définie et ils ne souffre pas de la détérioration du facteur de qualité qui freine l'utilisation des NEMS-Si à hautes fréquences. Un futur champ des NEMS à nanotube sera donc naturellement le domaine des RF.

Le potentiel des nanorelais à base de NTC pour des applications hautes fréquences a été étudiées théoriquement par Jonsson *et al.* [70]. Un avantage clé de ce dispositif est celui de

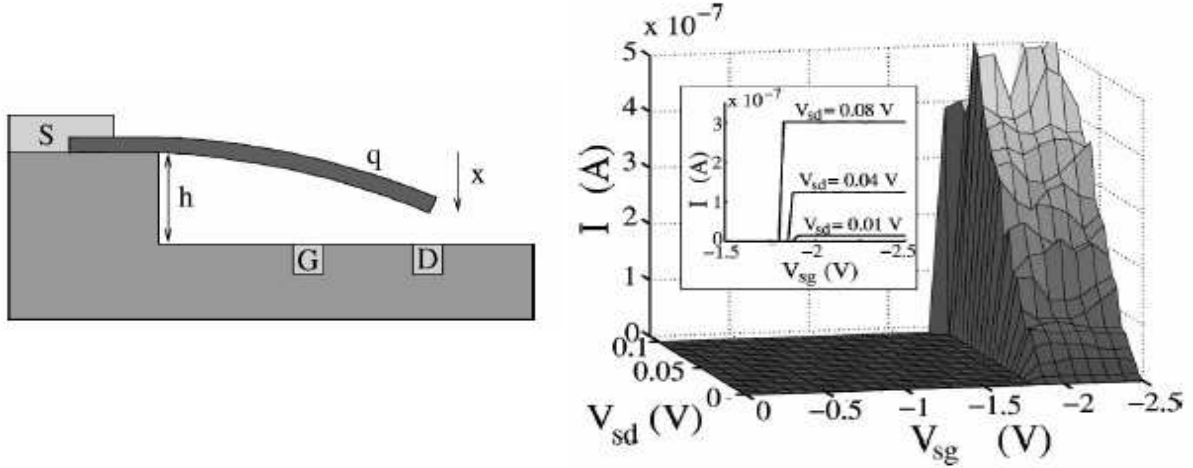


FIG. 2.20 – Vue schématique (à gauche) d'un nanorelais à base de NTC dans une configuration à trois électrodes et ses caractéristiques IV correspondantes. D'après [67].

pouvoir accorder la fréquence de fonctionnement en ajustant simplement la tension électrique qui met sous contrainte mécanique le nanotube : plus le nanotube est contraint, plus la fréquence de fonctionnement est élevée. Jonsson et ses collaborateurs ont montré en particulier que la génération de phonons, au moment du contact entre la nanotube et l'électrode au-dessous, joue un rôle dominant dans la définition de la véritable vitesse de commutation du nanorelais.

En dehors du comportement intrinsèquement non-linéaire utilisé dans les nanorelais, Roukes et ses collaborateurs ont très récemment considéré théoriquement les limites de fonctionnement linéaire d'un oscillateur haute fréquence à base de NTC dans une géométrie d'encastrement double (poutre) [71]. Ils ont montré en particulier qu'une réponse fortement non-linéaire combinée avec le bruit thermomécanique limite la gamme de fonctionnement dynamique linéaire utile. Ils ont montré également, une forte dépendance du rapport d'aspect longueur sur diamètre : plus le NTC est long, plus la gamme dynamique est faible. Bien que cela limite les perspectives d'utilisation des nanorésonateurs à base de NTC en tant que capteur linéaire par exemple, cela ouvre aussi des portes sur d'autres possibilités comme la réduction de bruit et le renforcement de signal [71].

Dans le cadre d'expériences de transport électronique sur des nanotubes suspendus, Reulet *et al.* [72] Leroy *et al.* et Sapmaz *et al.* [73] ont déduit des informations sur les vibrations des NTC. En particulier, des facteurs de qualités de 1000 environ ont été démontrés à 2GHz par Reulet *et al.*. Sapmaz *et al.* ont démontré que le transport d'électrons dans le NTC est couplé à ses propres vibrations (facteur de qualité de 20000 environ).

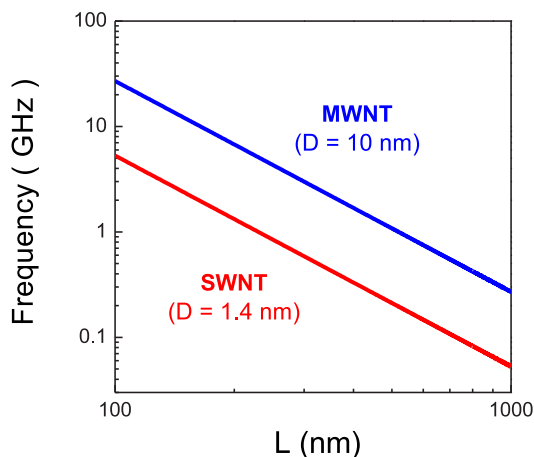


FIG. 2.21 – Évolution de la fréquence de résonance du mode fondamental d'un NTC encastré à ses deux extrémités.

Un oscillateur accordable à base de NTC a été fabriqué récemment [57]. Le dispositif est un transistor à effet de champ dont le canal est constitué par un nanotube monoparois semiconducteur suspendu. L'application d'un signal AC sur l'électrode de grille (au-dessous du nanotube) met en mouvement le NTC. Le mouvement peut être détecté via son effet sur le courant transporté dans le nanotube. Bien que très élégante, cette approche est limitée au cas des nanotubes semiconducteurs et par conséquent ne peut atteindre la gamme de fréquence accessible avec les MWCNT. Dans cette expérience, une fréquence de fonctionnement de 55 MHz environ est démontrée avec une gamme de fréquences accordables appréciable. Cette étude est de loin la plus avancée aujourd'hui. Elle démontre le fort potentiel des nanotubes pour réaliser des oscillateurs à haute fréquence.

Un réseau de MWCNT alignés verticalement, dans un guide d'onde à microruban a été proposé récemment pour réaliser des résonateurs mécanique haute performance (grand facteur de qualité Q) qui pourraient permettre la réalisation de circuits RF intégrés miniaturisés. Dans sa forme de base, le réseau de NTC inséré dans le guide d'onde fonctionne comme un filtre RF. Récemment, le fonctionnement à 850 MHz a été démontré [74]. Au cours de ces dernières années, les procédés de fabrications de réseau de NTC fortement aligné, compact, et avec des NTC uniformes, ont fournis les bases essentielles pour le développement de ses nouveaux dispositifs.

2.4.4 Conclusion

À la lecture de cet état de l'art, il apparaît clairement que les NTC ont des potentialités remarquables pour la réalisation de NEMS. Pour autant, le développement de ces NEMS passe directement par une compréhension fine de leurs propriétés électromécaniques et la mise au point

2.4. NANOSYSTÈMES ÉLECTROMÉCANIQUES À BASE DE NANOTUBES DE CARBONE

d'outils de dimensionnement de NEMS à base de NTC à caractère prédictif. Ceci fait l'objet des chapitres suivants.

Chapitre 3

Fabrication de nanostructures incorporant un MWCNT suspendu

Dans ce chapitre, nous décrivons en détail les procédures de fabrication mises au point pour l'élaboration de nanostructures incorporant un nanotube de carbone suspendu (voir figure 3.1). Les nanostructures se composent d'un nanotube de carbone suspendu fixé par deux électrodes métalliques appelées source (S) et drain (D), et éventuellement d'une troisième électrode, dite de sonde (noté P, pour probe en anglais). Le tout est fabriqué sur un substrat de silicium oxydé.

Les principales difficultés à résoudre dans ce type de nanostructures sont : la manipulation des nanotubes, leur connexion avec une bonne précision, un bon comportement électrique et une bonne tenue mécanique, leur suspension sans les déformer, et enfin la réalisation d'une électrode sous le nanotube avec un espace nanométrique bien contrôlé entre les deux. Toutes ces difficultés ont été relevées dans les trois procédés de fabrication que nous avons développés et que nous présentons ici.

Dans un premier temps, nous introduisons les matériaux de départ (substrat et nanotubes), puis nous détaillons successivement les trois types de nanostructures que nous avons fabriquées. La nanostructure de type I (fig. 3.1a) comporte simplement un nanotube suspendu aux électrodes S et D, alors que les nanostructures de type II_a et II_b (fig. 3.1b) intègrent en plus l'électrode de sonde P. Pour la nanostructure de type II_a, l'électrode de sonde est fabriquée après les étapes de dépôt et sélection des nanotubes, alors que pour la nanostructure de type II_b, elle est fabriquée avant le dépôt des nanotubes.

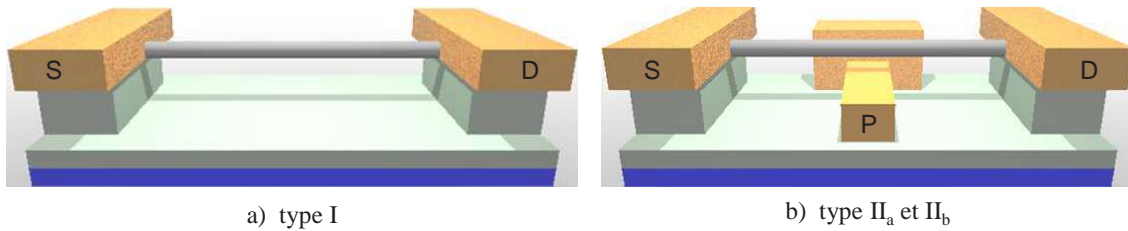


FIG. 3.1 – Vues schématiques 3D de nanostructures incorporant un nanotube suspendu. a) type I: le nanotube est maintenu mécaniquement à ses deux extrémités par deux électrodes métalliques le tout sur un substrat de Si/SiO₂. b) type II_{a,b}: ajout d'une troisième électrode dite de sonde au-dessous du nanotube (à environ 10-20 nm).

3.1 Matériaux de départ

3.1.1 Substrat

Le substrat initial est une tranche de silicium oxydé (Si/SiO₂) en surface, de 4 pouces de diamètre, d'orientation cristalline $\langle 100 \rangle$, et de dopage N à l'As à quelques 10^{19} at/cm³ pour une résistivité comprise entre 1 et 3 mΩ · cm. Grâce à ce niveau de dopage élevé, le substrat peut être utilisé comme électrode. L'oxyde de 230 nm d'épaisseur est obtenu par croissance thermique à 1100 °C sous atmosphère sèche d'oxygène, puis passivé à cette même température, avec N₂ + H₂ (5%) pendant 30 min pour éliminer les pièges en surface. Ce substrat nous a été fourni, dans le cadre d'une collaboration, par la centrale technologique de l'IEMN.

3.1.2 Nanotubes de carbone

Pour la fabrication de nos dispositifs à base de nanotubes suspendus, nous utilisons des nanotubes multiparois plutôt que des monoparois, car, étant plus rigides, il est plus simple de les suspendre sans les déformer. Les nanotubes utilisés dans cette thèse ont été synthétisés par la méthode à arc électrique, à partir de baguettes de graphite pur, sous atmosphère d'hélium. Au cours de la croissance, des nanoparticules de graphite restent collées par attraction van der Waals aux parois des nanotubes. Pour éliminer ces nanoparticules, le produit brut de synthèse (poudre noire) est mélangé avec de l'eau et un surfactant, le sodium dodécylsulfate (SDS). Le tout est sonifié avec un doigt à ultrasons à forte puissance, puis centrifugé pour éliminer les plus grosses particules de graphite. Après adjonction d'eau et de SDS, la suspension de nanotubes et nanoparticules est sonifiée à nouveau puis décantée de manière à faire tomber les nanotubes. Les nanoparticules restent en solution grâce aux micelles formées avec le SDS. Cette dernière étape est répétée plusieurs fois. Nous soulignons qu'aucune purification à l'aide de solution acide n'a été nécessaire car il n'y a pas de catalyseur métallique dans la cible de graphite employée

pour la croissance. Par conséquent, ces nanotubes, comparés à ceux obtenus par d'autres voies de synthèses (p.ex. la méthode CVD), contiennent peu de défauts. Leur qualité structurale assure de bonnes propriétés mécaniques et électriques. Ces nanotubes nous ont été fournis, dans le cadre d'une collaboration, par l'équipe du professeur Laszló Forró de l'EPFL.

3.2 Dispositifs de type I: nanotube suspendu

Dans cette partie, les difficultés technologiques relevées sont, le dépôt des nanotubes, leur connexion, et leur suspension.

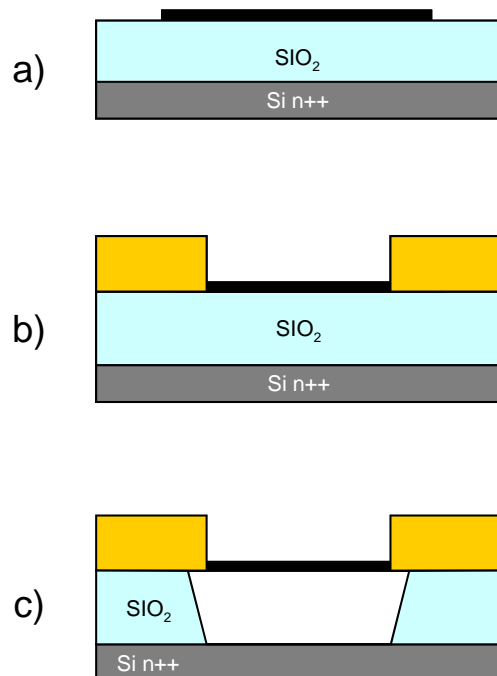


FIG. 3.2 – Vues schématiques en coupes résumant les trois grandes étapes de la fabrication d'une nanostructure de type I incorporant un nanotube suspendu accroché à deux électrodes, le tout sur un substrat de silicium oxydé.

a) Dépôt et localisation des nanotubes par rapport aux marques d'alignement préfabriquées (marques non visibles sur le schéma).

b) Dépôt d'électrodes métalliques en Au (70 nm) avec une couche d'accrochage en Cr (0,5 nm) pour le contact électrique et la tenue mécanique des nanotubes.

c) Gravure humide de la silice pour suspendre les nanotubes.

3.2.1 Marques d'alignement

La première étape de fabrication consiste à réaliser des marques d'alignement dans la zone centrale de l'échantillon (voir figure 3.3). Ces marques d'alignement, aussi appelées marqueurs, servent à localiser les nanotubes déposés sur l'échantillon et au réaligement des étapes de lithographie électronique qui suivront (avec une précision de 50 nm environ).

D'un point de vue pratique, l'échantillon est tout d'abord couvert de résine électrosensible par centrifugation. Le masque des marqueurs est dessiné en exposant la résine avec le faisceau d'électrons d'un microscope électronique à balayage (MEB). Le faisceau du MEB (Philips S-FEG XL 30) est commandé par un micro-ordinateur avec un logiciel d'écriture (Elphy Quantum 1.3

3.2. DISPOSITIFS DE TYPE I: NANOTUBE SUSPENDU

de Raith GmbH). Nous utilisons une tension d'accélération de 25 kV et un courant de 15 pA. La finesse de trait obtenue avec ces deux paramètres est de 50 nm. Les zones exposées sont dissoutes (développement du masque) dans une solution de méthylisobutylcétone (MIBK) diluée à 25% en volume dans de l'isopropanol (IPA) pendant 45 s. L'échantillon est rincé 45 s avec de l'IPA, puis séché à l'aide d'un pistolet à flux d'azote sec.

Les marqueurs métalliques sont déposés par évaporation thermique d'une couche d'accrochage en Cr (0,5 nm) et 25 nm d'au à quelques 10^{-7} mbar. En même temps que les marqueurs sont déposés à travers le masque de résine, un film métallique se dépose sur toute la résine. À l'étape suivante, appelée lift off, la résine et le film métallique sont retirés pour ne laisser sur l'échantillon que les motifs dessinés initialement avec la lithographie électronique. L'échantillon est plongé dans un bain de trichloroéthylène (TCE) chaud (50 °C) pendant 5 min. Dans un premier temps, le solvant agit seul pour dissoudre la résine. Dans un second temps, à l'aide d'une pipette Pasteur et d'une poire, on crée volontairement des turbulences qui soulèvent mécaniquement le film. La plupart du temps, le film se détache d'un seul tenant. De cette façon, on évite l'utilisation d'ultrasons qui pourraient endommager la qualité des nanotubes, voir même les casser (dans le cas de trop fortes puissances). Finalement, l'échantillon est rincé à l'acétone puis séché avec un flux d'azote.



FIG. 3.3 – Masque de lithographie électronique pour dessiner les marques d'alignement. L'ensemble est composé de 105 petites croix, tout l'alphabet et les chiffres de 1 à 9. Notons aux quatre coins extérieurs de la grille de plus grandes croix qui serviront au réaligement des lithographies postérieures (avec une précision de 50 nm).

3.2.2 Dépôt, sélection, et localisation des nanotubes

La technique de dépôt que nous utilisons disperse de façon aléatoire les nanotubes à la surface de l'échantillon, d'où la nécessité des marqueurs pour localiser ensuite les nanotubes (fig. 3.4 a). Une goutte de la solution de nanotubes (DCE et MWNT) est déposée sur l'échantillon et séchée 1 min après, avec un flux d'azote. La densité volumique de la solution de nanotubes est de

50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ¹. Pour obtenir une densité surfacique d'environ un nanotube/ $100 \mu\text{m}^2$, l'opération est répétée 5 fois. Malgré la purification des nanotubes, la solution ne contient pas que des nanotubes, mais aussi quelques impuretés sous forme de carbone amorphe pour la plupart. Par conséquent, en même temps que les nanotubes se déposent pendant l'étape de dépôt, il y a aussi des impuretés qui se fixent à la surface de l'échantillon, nuisant ainsi à la qualité du dépôt. L'échantillon est observé par microscopie à force atomique (AFM) ou électronique à balayage (MEB) pour évaluer la qualité du dépôt en terme de densité, de « bons candidats » et de propreté. Dans tous les cas, une mesure AFM est nécessaire pour déterminer précisément le diamètre des nanotubes. Nous appelons « bons candidats », les nanotubes apparaissant bien droits à l'image, sans impureté accrochée dessus, ayant un diamètre proche de 10 nm et une longueur d'au moins 1,5 μm . Parmi ces « bons candidats », nous en sélectionnons un certain nombre pour lesquels nous enregistrons une image (fig. 3.4 a). Chaque nanotube est alors localisé par rapport à quatre marqueurs. Ainsi, nous déterminons précisément la position du nanotube sur l'échantillon.

3.2.3 Dépôt des électrodes sur les nanotubes

Après la localisation des nanotubes, reste à déposer les électrodes de contact source et drain (fig. 3.2b). À partir des images AFM (ou MEB) enregistrées précédemment, un masque personnalisé pour chaque échantillon est fabriqué. Les images sont recalées par rapport aux marqueurs dans le logiciel Elphy Quantum (voir un exemple sur la fig. 3.4 b), puis les électrodes connectant les nanotubes sont dessinées par lithographie. Pour réaliser le masque des électrodes, l'échantillon est tout d'abord enduit d'une monocouche de résine électrosensible (PMMA A4 950K) par centrifugation (60 s à 3000 tr/min). Ensuite, les motifs sont dessinés par lithographie électronique, et le masque en résine est révélé en plongeant l'échantillon dans le développeur (MIBK/IPA) pendant 45 s. La lithographie est faite en 5 étapes, pour dessiner à la fois les motifs nano-micrométriques, p.ex. les électrodes connectant les nanotubes, et aussi les motifs macroscopiques, p.ex. les gros plots de connexion au bord de l'échantillon. Lorsque le spot d'écriture, c.-à-d. le diamètre du faisceau d'électron, est petit, il offre une très bonne résolution mais rend la vitesse d'exposition assez lente. Cette taille de spot reste donc réservée aux motifs qui nécessitent une résolution fine. Lorsque la taille du spot est plus importante, la résolution est moindre mais le gain de temps d'exposition est considérable. Les gros motifs sont donc insolés avec ce type de spot. Au total, la durée d'exposition d'un échantillon est d'environ 10 min. Nous représentons sur la figure 3.5 le masque entier et un zoom de la zone centrale où sont dessinées les nanoélectrodes.

1. Une estimation grossière du nombre de nanotubes contenus dans la suspension donne 100 milliards de nanotubes/mL. Lorsqu'une goutte reste en contact sur l'échantillon pendant une minute, il se dépose en moyenne 1 nanotube sur 200 000. Ce rendement très faible s'explique en partie par le fait que seuls les nanotubes à proximité de la surface peuvent y rester collés, les autres restent en suspension dans la goutte.

3.2. DISPOSITIFS DE TYPE I: NANOTUBE SUSPENDU

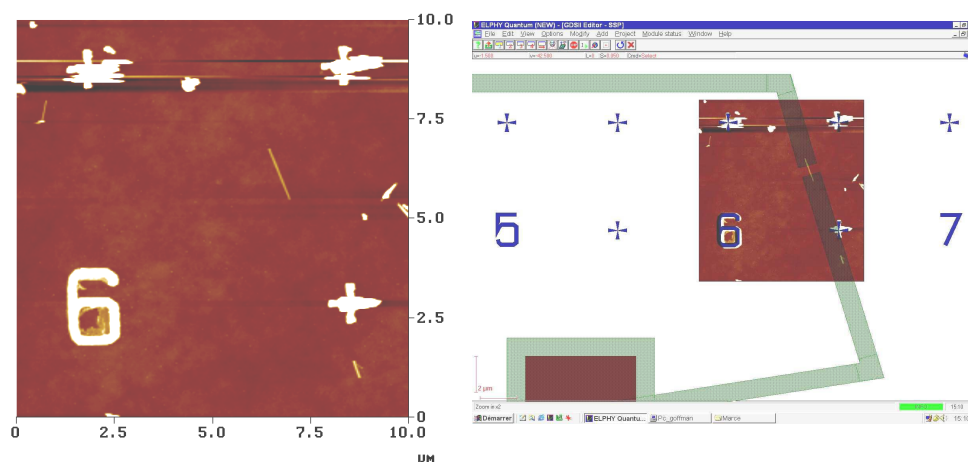


FIG. 3.4 – a) Résultat d'un dépôt aléatoire de nanotubes à la surface d'un échantillon. Sur cette image MEB, on distingue un MWNT ainsi que quatre marqueurs (3 croix et le chiffre 6). b) L'image AFM est recalée par rapport aux marques d'alignement dans le logiciel de dessin de lithographie électronique. Les petites croix et le 6 de l'image AFM superposent bien les motifs correspondant du masque. Les électrodes connectant le nanotube sont alors dessinées en fonction de la position du nanotube.

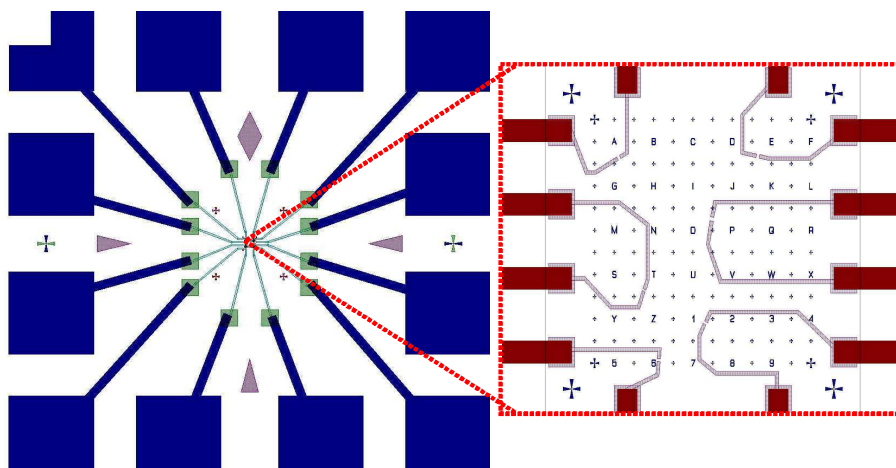


FIG. 3.5 – À gauche, dessin du masque de lithographie électronique pour la connexion des nanotubes. Les 5 couleurs du masque correspondent aux 5 pas effectués lors de la lithographie électronique pour réaliser des motifs allant du dixième de micron au dixième de millimètre. À droite, un agrandissement de la zone centrale de l'échantillon, où se trouve les marques d'alignement et les nanoélectrodes contactant directement les nanotubes. Pour chaque échantillon, il est nécessaire de redessiner les nanoélectrodes car le dépôt des nanotubes est aléatoire. Le reste du masque de lithographie est le même pour tous les échantillons.

Pour déposer les électrodes sur les nanotubes, nous évaporons 0,3 nm de Cr (couche d'accrochage pour l'Au) et 70 nm d'Au. Les extrémités des nanotubes sont alors enrobées par le métal, assurant ainsi un bon contact électrique (résistance deux pointes typique après connexion : 10 à 50 k Ω) et une bonne tenue mécanique. Après le dépôt de métal par évaporation thermique, le masque de résine est retiré par lift off. La figure 3.6 montre le résultat de la connexion après évaporation et lift off.

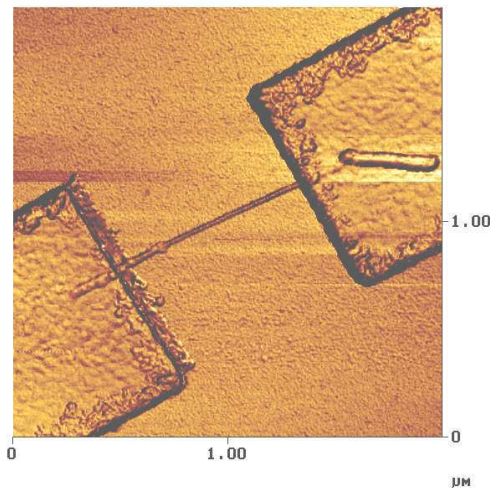


FIG. 3.6 – Image AFM d'un nanotube de carbone sur silice connecté à deux électrodes métalliques réalisées par lithographie électronique, évaporation de Cr/Au (0.3 nm/70 nm) et lift off. L'enrobage des extrémités du nanotube engendre une surépaisseur des électrodes juste dans le prolongement de ce-dernier.

3.2.4 Suspension des nanotubes

Pour libérer le nanotube, et donc le suspendre, nous faisons une gravure humide de la silice (fig. 3.2c). La solution utilisée est une solution commerciale d'acide fluorhydrique tamponné (BHF). La vitesse de gravure étant de 110 nm/min, nous contrôlons facilement la profondeur de gravure à quelques nanomètres près. Le BHF attaque la silice mais n'attaque pas les nanotubes de carbone, n'altérant en rien leurs propriétés physiques et chimiques. Pour stopper la gravure, l'échantillon est plongé dans un bain d'eau déionisée, puis rincé à l'IPA et enfin transféré dans un bûcher d'éthanol (EtOH). Nous utilisons un solvant à faible vapeur saturante pour éviter le phénomène de collage du nanotube au moment du séchage du solvant. Le bûcher est chauffé pour amener le liquide près de son point d'ébullition réduisant ainsi sa tension de vapeur saturante (5,85 kPa à 20 °C). L'échantillon est finalement séché directement sur la plaque chauffante. Parmi les solvants courants du laboratoire, l'EtOH est celui qui possède la plus faible tension de vapeur saturante. En comparaison, l'acétone et le méthanol ont respectivement des pressions de vapeur saturante de 24,7 kPa et 12,3 kPa à 20 °C.

Les images MEB de la figure 3.7 montrent des nanostructures de type I à la fin du procédé de fabrication.

3.3. DISPOSITIFS DE TYPE II_A : NANOTUBE SUSPENDU ET SONDE AUTO-ALIGNÉE

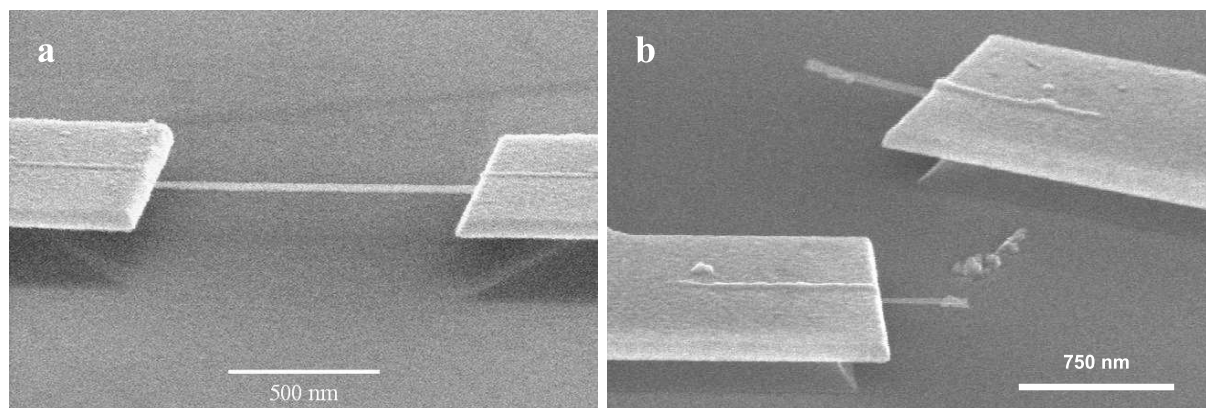


FIG. 3.7 – a) Image MEB d'un nanotube de carbone multiparois suspendu à deux électrodes métalliques à la fin du procédé de fabrication des nanostructures de type I. La silice gravée à l'acide fluorhydrique est encore visible sous les électrodes qui ont masqué l'attaque chimique à cet endroit. La longueur totale de suspension du nanotube est d'environ $1\ \mu\text{m}$ et la hauteur de suspension est de $230\ \text{nm}$ (c.-à-d. l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde). b) Image MEB de deux nanotubes connectés d'un seul côté et libre de l'autre en utilisant le même procédé de fabrication. Comme sur l'image AFM de la figure 3.6, on voit dans le prolongement des nanotubes un épaississement des électrodes dû à l'enrobage des extrémités des nanotubes.

3.3 Dispositifs de type II_a : nanotube suspendu et sonde auto-alignée

Dans cette partie et la suivante, en plus des difficultés techniques déjà relevées précédemment, on a réussi à insérer une électrode en-dessous du nanotube suspendu, avec un assez bon contrôle de la distance entre le nanotube et l'électrode. L'intérêt d'une telle électrode est dans sa proximité avec le nanotube. Cette dernière permet d'entrevoir un contrôle électrostatique efficace pour actionner le nanotube ou, pour sonder par effet tunnel le déplacement du nanotube.

3.3.1 Marques d'alignement et fonctionnalisation de surface

Les marques d'alignement des nanostructures de type II_a sont fabriquées exactement de la même manière que dans le cas des nanostructures de type I, c.-à-d. par lithographie électronique, dépôt de métal (couche d'adhésion en Cr de $0,5\ \text{nm}$ et film d'au de $25\ \text{nm}$) puis lift off.

Avant ou après la réalisation des marqueurs (l'ordre n'a pas d'importance ici), la silice est fonctionnalisée par greffage moléculaire, en vue d'une gravure anisotrope à l'étape de suspension du nanotube. Le but est de graver plus vite horizontalement que verticalement à travers le

3.3. DISPOSITIFS DE TYPE II_A : NANOTUBE SUSPENDU ET SONDE AUTO-ALIGNÉE

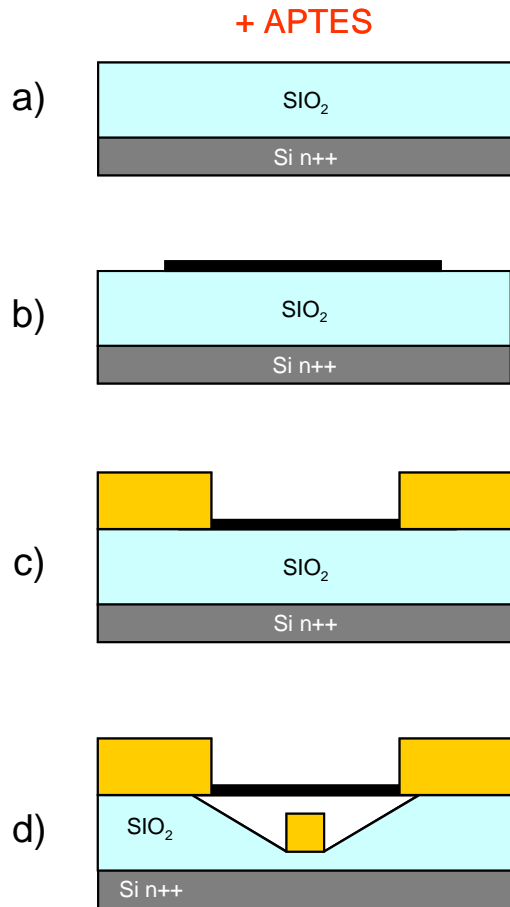


FIG. 3.8 – Vues en coupes schématisées résumant les quatre grandes étapes de la fabrication d'une nanostructure de type II_a incorporant un nanotube suspendu accroché à deux électrodes, plus une troisième en-dessous.

a) Fabrication des marqueurs (non visibles sur le schéma) et fonctionnalisation de la surface par greffage moléculaire d'une monocouche d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

b) Dépôt et repérage des nanotubes.

c) Dépôt des électrodes en Cr (0,5 nm) et Au (70 nm) pour connecter les nanotubes.

d) Gravure anisotrope de la silice pour libérer le nanotube et évaporation sous un angle de 55° pour glisser la troisième électrode, dite de sonde, sous le nanotube.

masque de résine pour suspendre tout le nanotube sans graver toute l'épaisseur de silice. Ceci est réalisable grâce à la fonctionnalisation de surface qui va conférer des propriétés de diffusion contrôlée de l'acide à l'interface PMMA/SiO₂. Au cours de cette étape, appelée silanisation, une monocouche d'aminopropyl-tri-éthoxysilane (APTES) est greffée chimiquement à la silice. Les détails de cette technique sont données dans la thèse de Stéphane Auvray [75].

3.3.2 Dépôt et connexion des nanotubes

Le déroulement de ces étapes est le même que celui décrit précédemment pour les nanostructures de type I. Quelques gouttes d'une solution contenant les nanotubes sont déposées et séchées par flux d'azote à la surface de l'échantillon. Après observation, sélection et repérage des nanotubes par microscopie AFM, les électrodes de connexion sont réalisées par lithographie électronique, évaporation thermique de métal (0,5 nm de Cr et 60 à 70 nm d' Au) puis lift off. La figure 3.9 montre deux images AFM de nanotubes insérées dans le logiciel de dessin de lithographie électronique. Le calage des images par rapport aux marqueurs (croix et symboles

alphanumériques) permet de dessiner précisément les motifs des électrodes qui connecterons les nanotubes.

3.3.3 Suspension des nanotubes et fabrication de l'électrode de sonde

L'échantillon est enrésiné avec une monocouche de PMMA étalée par centrifugation 60 s à 3000 tr/min et recuite 10 min à 170 °C. Une bande étroite, représentant la partie la plus fine de la sonde, est dessinée perpendiculairement au nanotube, d'après les images AFM (ou MEB) recalées dans le logiciel Elphy Quantum, par lithographie électronique (fig. 3.10 a). Dans le même temps on dessine les plots de connexion et les pistes métalliques en 5 pas (cf. § 3.2.3). Pour libérer le nanotube de la silice, l'échantillon est plongé dans une solution de BHF ; l'acide passe à travers les ouvertures (motifs) du masque de résine et grave la silice sur une profondeur de 100 nm (soit 56 s avec une vitesse de gravure de 110 nm/min). Grâce à la silanisation, l'interface PMMA/APTES/SiO₂ possède des propriétés différentes de l'interface PMMA/SiO₂. En particulier, l'acide peu diffuser entre le PMMA et la silice à une vitesse constante supérieure à la vitesse de gravure verticale. Il en résulte une « vitesse de gravure horizontale » plus grande que la vitesse de gravure verticale. Le rapport entre ces deux vitesses est égal à 5 ± 2 . Par conséquent, la silice est gravée sur 100 nm verticalement et sur 1 µm environ horizontalement (500 nm de chaque côté de l'ouverture dans le masque de résine) ; ainsi le nanotube est totalement suspendu. La gravure est stoppée en plongeant l'échantillon dans un bain d'eau déionisée. Un deuxième rinçage à l'IPA enlève l'eau et facilite le séchage de l'échantillon avec un flux d'azote. In fine, on obtient un masque de résine suspendu localement (fig. 3.10 b).

À travers le masque suspendu, nous évaporons sous angle, 10 nm de Cr et 100 nm d' Au. Avec un angle d'évaporation assez important (55°), le métal évaporé « se glisse » sous le nanotube. Ainsi déposée, l'électrode de sonde se trouve en-dessous du nanotube. Ici, les 10 nm de Cr ne servent pas seulement à assurer l'accrochage de l' Au à la silice, ils permettent aussi de minimiser l'énergie d'interaction entre le nanotube et l'îlot métallique qui se forme pendant le dépôt (voir coupe AA de la figure 3.10 c). En effet, le nanotube étant suspendu, il agit lui aussi comme un masque pour le métal évaporé [76]. Sur l'image MEB de la figure 3.11, on voit une coupure dans l'électrode de sonde ; c'est le résultat de « l'ombre » faite par le nanotube pendant l'évaporation du métal. On constate aussi que l'îlot métallique n'apparaît pas sur le nanotube. En effet, l'îlot est décroché pendant l'étape du lift off. Pour faciliter le décrochage de l'îlot pendant le lift off, l'échantillon est passé aux ultrasons à faible puissance (6,4 W/L) pendant 10 s.

3.3. DISPOSITIFS DE TYPE II_A : NANOTUBE SUSPENDU ET SONDE AUTO-ALIGNÉE

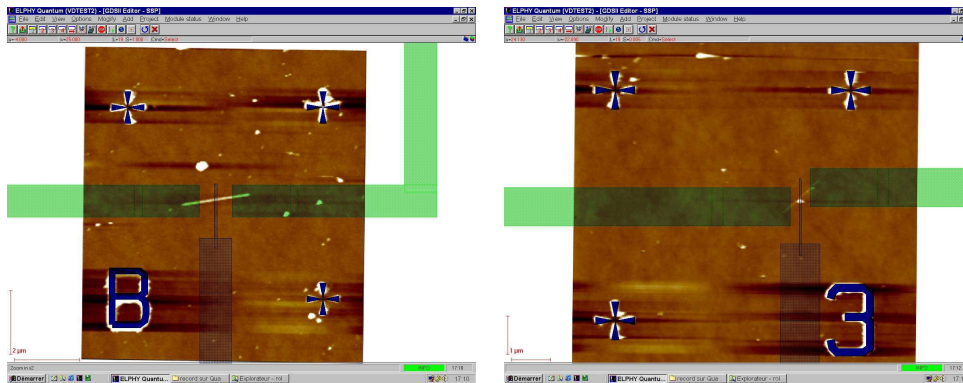


FIG. 3.9 – Copies d'écrans montrant des images AFM insérées dans le logiciel de dessin de lithographie électronique. Le calage des images par rapport aux motifs des marqueurs (croix et symboles alphanumériques) permet de dessiner ensuite avec précision, les motifs des électrodes qui connecterons les nanotubes.

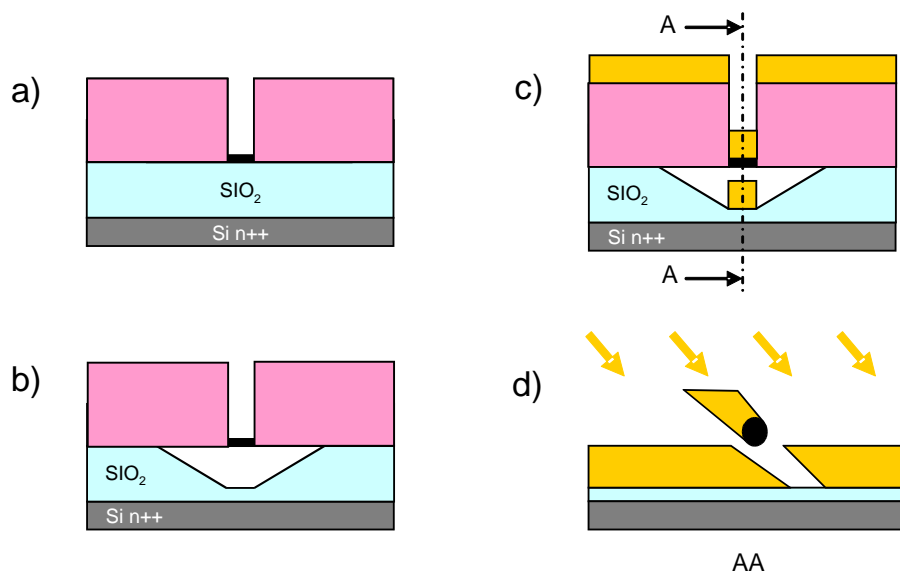


FIG. 3.10 – Vues schématiques en coupe de la suspension d'un nanotube et de la réalisation de l'électrode de sonde en-dessous du nanotube. a) Enrésinement avec du PMMA et lithographie électronique pour ouvrir une fente perpendiculaire au nanotube. b) Gravure humide anisotrope de la silice avec du BHF. L'anisotropie est due au greffage d'une monocouche d'APTES sur la silice. c) Dépôt de métal (10 nm de Cr et 100 nm d' Au) par évaporation sous un angle de 55°, de façon à « glisser » l'électrode sous le nanotube. d) Vue en coupe perpendiculaire au nanotube. L'angle d'évaporation est représenté par les flèches obliques. Un îlot métallique se forme sur le nanotube, et une nanocoupeure (environ 30 nm) apparaît dans l'électrode de sonde à cause de « l'ombre » faite par le nanotube.

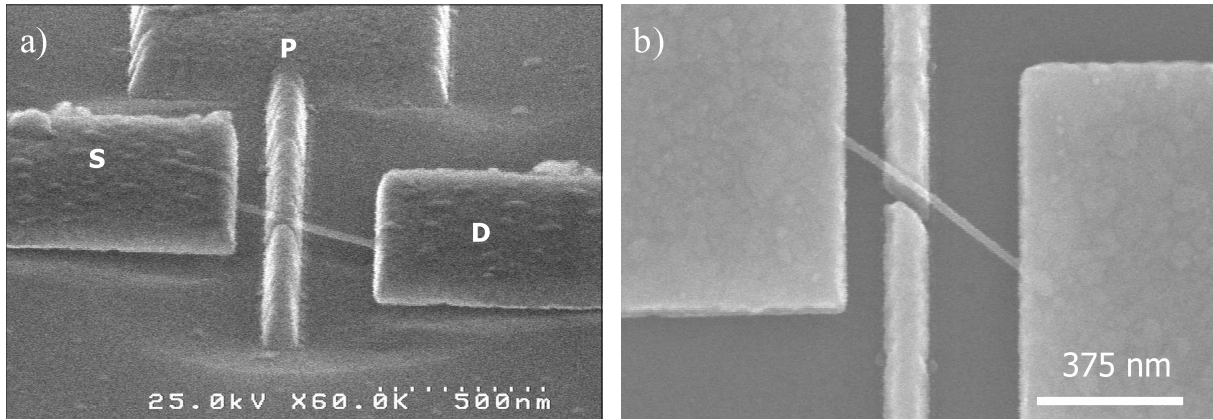


FIG. 3.11 – Images MEB d’une nanostructure de type II_a en fin de fabrication. a) vue inclinée de l’échantillon mettant en évidence la gravure de la silice, ainsi que la suspension du nanotube et des électrodes S et D. b) vue de dessus montrant le nanotube fixé aux électrode de source (S) et drain (D) et passant au-dessus de l’électrode de sonde (P). P est coupée à cause de l’ombre faite par le nanotube pendant l’évaporation du métal pour fabriquer cette électrode.

3.4 Dispositifs de type II_b : nanotube suspendu et sonde enterrée

3.4.1 Marques d’alignement et électrode de sonde enterrée

Pour ce type de nanostructure, l’électrode de sonde est fabriquée avant le dépôt des nanotubes. Comme les marqueurs sont aussi réalisés avant le dépôt des nanotubes, nous regroupons en une seule étape de lithographie les marqueurs et les sondes (voir fig. 3.4). Pour que le nanotube soit au-dessus de la sonde, il faut enterrer cette dernière dans la silice. Précédemment, on a vu que le dépôt des nanotubes est aléatoire et qu’il faut un compromis entre la densité et la qualité du dépôt. Ici, on a besoin d’avoir des nanotubes déposés en travers des sondes enterrées pour continuer le procédé de fabrication. De plus, il est nécessaire de sélectionner les « bons candidats » parmi tous les nanotubes déposés. En définitive, la probabilité de trouver un « bon » nanotube répondant à nos critères de sélection et traversant une sonde, est assez faible. Pour minimiser ce problème, nous dessinons tout un réseau de sonde (fig. 3.13) afin de placer un grand nombre de sondes. En plus des sondes, qui sont fines (150 nm de largeur), nous ajoutons des carrés de 1 μm^2 pour assurer leur adhésion jusqu’à la fin du procédé de fabrication, en particulier, au moment de la gravure finale de l’oxyde pour suspendre les nanotubes (§ 3.4.2).

Après enrésinement de l’échantillon avec du PMMA, les marques d’alignement et les électrodes de sondes sont dessinées par lithographie électronique. Ensuite, le masque est développé dans une solution de MIBK/IPA, puis la silice est gravée à travers le masque en plongeant

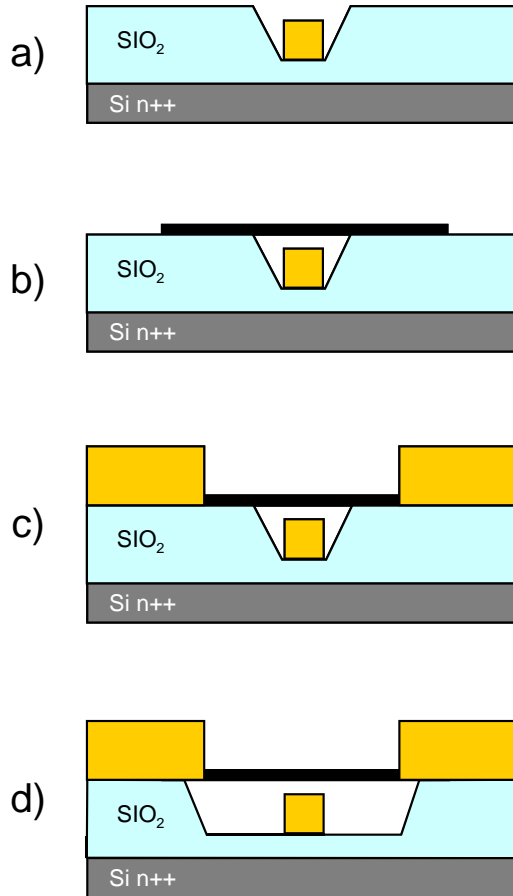


FIG. 3.12 – Vues schématiques en coupe résumant les grandes étapes de fabrication d'une nanostructure de type II_b incorporant un nanotube de carbone suspendu à deux électrodes avec une troisième électrode au-dessous de celui-ci.

a) Fabrication de l'électrode de sonde, enterrée dans la silice à environ 10 – 20 nm en-dessous du niveau de la surface.

b) Dépôt aléatoire des nanotubes. Statistiquement, quelques uns des nanotubes déposés passent au-dessus des sondes enterrées.

c) Dépôt des électrodes métalliques assurant la tenue mécanique et le contact électrique des nanotubes.

d) Suspension des nanotubes par gravure humide de la silice.

l'échantillon 30 s dans une solution commerciale de BHF. Avec une vitesse de gravure typique de 110 nm/s, l'oxyde est gravé sur environ 55 nm de profondeur. Toujours à travers ce même masque, nous évaporons 0,5 nm de Cr (couche d'accrochage) et de 35 à 45 nm d'Au. Le masque est retiré par lift off dans un bain de TCE chaud. Ainsi, la tranchée gravée précédemment dans la silice a été « remplie » jusqu'à 10 – 20 nm au-dessous du niveau de la surface. Une bonne calibration de la vitesse de gravure et de la vitesse de dépôt permet un bon contrôle de la distance entre la partie supérieure de la sonde et le niveau de la surface. Par conséquent, lorsqu'un nanotube est déposé en travers de la sonde à l'étape suivante, l'espacement nanotube-sonde est bien défini (jusqu'à un nanomètre de précision).

3.4.2 Dépôt, connexion, et suspension des nanotubes

Le déroulement de ces étapes est le même que celui décrit précédemment pour les nanostructures de type I :

- dépôt des nanotubes de carbone à partir d'une solution contenant les nanotubes;

3.4. DISPOSITIFS DE TYPE II_B : NANOTUBE SUSPENDU ET SONDE ENTERRÉE

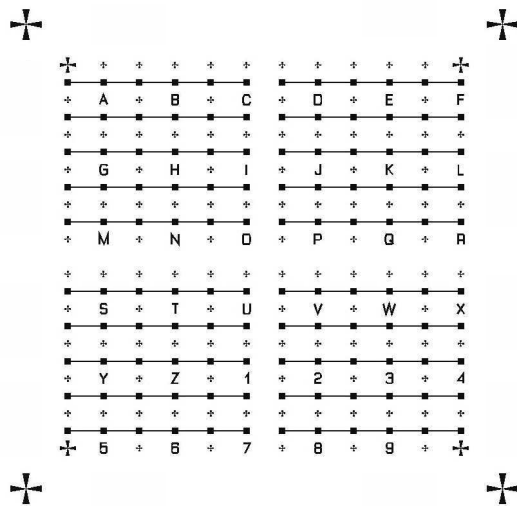


FIG. 3.13 – Dessin du masque de lithographie électronique des marques d’alignement et du réseau de sondes enterrées. Des carrés de $1\ \mu\text{m}^2$ sont disposés tous les $6\ \mu\text{m}$ en travers des sondes fines ($150\ \text{nm}$) pour assurer leur adhésion à la surface, même après l’étape de gravure de la silice.

- observation, sélection et repérage des nanotubes déposés par microscopie AFM;
- connexion des nanotubes (électrodes de sources et drain), avec en plus les « reprises » de contact sur les électrodes de sondes enterrées par lithographie électronique, évaporation thermique de métal et lift off (fig. 3.14);
- immersion de l’échantillon dans une solution d’acide fluorhydrique pour graver l’oxyde sur une profondeur de $50\ \text{nm}$ environ; on ne grave pas toute la silice de façon à ne pas suspendre la sonde ($150\ \text{nm}$ de largeur).

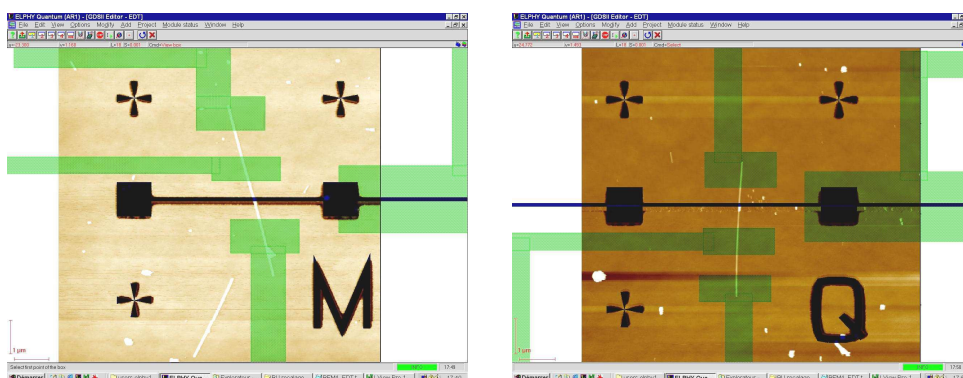


FIG. 3.14 – Copies d’écrans montrant des images AFM insérées dans le logiciel de dessin de lithographie électronique. Le calage des images par rapport aux motifs des marqueurs (croix et symboles alphanumériques) permet de dessiner ensuite avec précision les motifs des électrodes qui connecteront les nanotubes et les sondes enterrées.

3.5 Conclusion

Nous avons développé trois procédés de fabrication permettant de réaliser des nanostructures à base de nanotube de carbone suspendu. Le contrôle des étapes clés, encastrement-connexion et suspension des nanotubes, a été démontré ainsi que la possibilité d'ajuster l'espace nanométrique entre le nanotube suspendu et l'électrode, dite de sonde, en-dessous. Pour cette dernière, nous avons développé deux méthodes de fabrication différentes. La première, dite de sonde auto-alignée ou de type II_a , permet de « glisser » l'électrode en-dessous du nanotube suspendu. L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité de sélectionner avec soin le nanotube avant la fabrication de la sonde. Cependant, elle ne permet pas un bon contrôle de l'espace nanotube-sonde. En effet, il est difficile d'atteindre moins de 10 nm d'espacement, et la précision n'est que de quelques nanomètres. La deuxième, dite de sonde enterrée ou de type II_b , permet d'ajuster très précisément l'espacement nanotube-sonde jusqu'au nanomètre près. En contrepartie, l'électrode de sonde étant réalisée au début du procédé de fabrication, et les nanotubes dispersés ensuite de façon aléatoire, la probabilité de trouver un « bon » nanotube déposé juste en travers d'une telle sonde, est assez faible.

3.5. CONCLUSION

Chapitre 4

Modélisation et simulation de la déflexion électrostatique des nanotubes de carbone multiparois suspendus

Dans ce chapitre, nous développons un modèle pour dimensionner les dispositifs électromécaniques à base de nanotubes de carbone (NTC). Ce modèle, en plus d'aider à concevoir les dispositifs, permet d'analyser les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre suivant. L'objectif est de calculer la déflexion du nanotube sous l'effet d'une force électrostatique. D'où deux aspects importants : la force électrostatique d'attraction et la force mécanique de rappel. L'équilibre entre ces deux forces est atteint pour une déformation dont on veut une expression simple.

Après avoir présenté la géométrie des dispositifs à étudier et leur principe de fonctionnement, nous détaillons la méthode utilisée pour simuler le profil de force électrostatique dans ces dispositifs. Ensuite, nous abordons la modélisation du comportement mécanique des NTC suspendus. Enfin, nous montrons les résultats de simulations de la déflexion des NTC pour les dispositifs présentés dans ce chapitre et en particulier ceux utilisés dans les expériences présentées au chapitre suivant.

4.1 Dispositifs étudiés

4.1.1 Nanotube poutre

La figure 4.1 représente schématiquement un nanotube de carbone connecté et accroché par deux électrodes latérales, suspendu au-dessus d'un plan conducteur servant d'électrode de commande. La distance séparant l'électrode de commande (C) et le nanotube dans sa position

initiale (trait pointillé sur la fig. 4.1) est notée H . Le diamètre et la longueur de suspension du nanotube sont notés respectivement D et L . La tension de commande V_C est appliquée au plan conducteur. L'axe des abscisses X représente la position le long du nanotube, comprise entre 0 et L ; l'axe des ordonnées Y représente l'altitude du nanotube au-dessus de l'électrode de commande, comprise entre 0 et H . On note u , la déflexion (ou déformation) du nanotube, c.-à-d. le déplacement vertical du NTC par rapport à sa position d'équilibre initiale. En particulier, pour $X = L/2$ la déflexion est maximale et on note $u(L/2) = u_{MAX}$.

Lorsque les électrodes latérales et le plan conducteur sont à la masse, le nanotube est en position d'équilibre initial à l'horizontal. L'application d'une tension V_C sur l'électrode de commande crée une force d'attraction électrostatique entre le nanotube et le plan conducteur. Sous l'action de cette force, le nanotube, seule partie mobile du dispositif, se déforme en fléchissant vers le bas. La force élastique de rappel du nanotube contrebalance cet effet. On aboutit alors à une nouvelle position d'équilibre (trait noir épais sur la fig. 4.1).

4.1.2 Nanotube levier

La figure 4.2 représente schématiquement le dispositif nanoélectromécanique à base de nanotube de carbone suspendu dans une configuration de levier. Le nanotube est fixé d'un côté par une électrode métallique reliée à la masse. Il est suspendu au-dessus d'un plan conducteur, appelé électrode de commande (C). Le diamètre et la longueur de suspension du nanotube sont notés respectivement D et L , et la tension appliquée au plan conducteur, V_C . L'axe des abscisses X représente la position le long du nanotube, comprise entre 0 et L ; l'axe des ordonnées Y représente l'altitude du nanotube, comprise entre 0 et H .

Lorsque l'électrode de fixation et le plan conducteur sont à la masse, le nanotube est en position d'équilibre initial à l'horizontal (traits pointillé sur la fig. 4.2). Lorsqu'une tension V_C est appliquée à l'électrode de commande, la force électrostatique alors créée, défléchit le nanotube vers le bas. La force élastique de rappel du nanotube contrebalance cet effet, et on aboutit à une nouvelle position d'équilibre (trait noir épais sur la fig. 4.2). Pour chaque abscisse X , il correspond alors une altitude $Y(X)$. On note u la déflexion (ou déformation) du nanotube, c.-à-d. le déplacement vertical du NTC par rapport à sa position d'équilibre initiale. En particulier, pour $X = L$, la déformation est maximale et on la note $u(L) = u_{MAX}$.

4.1.3 Bilan des forces

Nous venons de voir le principe de fonctionnement de nos dispositifs électromécaniques à base de NTC. Nous avons évoqué que la force électrostatique actionne le NTC, et que la force de rappel la contre-balance pour arriver à une nouvelle situation d'équilibre. En fait, à l'échelle

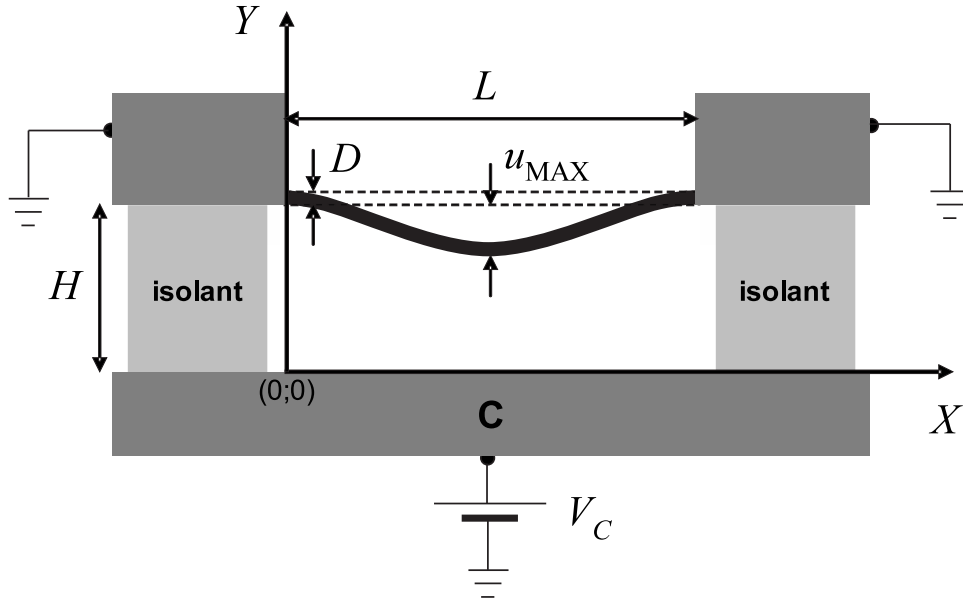


FIG. 4.1 – Vue schématique en coupe d'un dispositif nanoélectromécanique à base de nanotube de carbone suspendu en configuration poutre. Le nanotube est fixé mécaniquement et contacté électriquement à ses deux extrémités par deux électrodes latérales. En-dessous, l'électrode de commande (C), permet de commander électrostatiquement la déflexion du nanotube. L'application d'une tension V_C crée une force électrostatique tirant le nanotube (seule partie mobile du dispositif) vers le bas. La position d'équilibre, quand $V_C = 0$ V, est dessinée en pointillé. La distance initiale entre le nanotube et l'électrode de commande est notée H . Lorsque le nanotube est défléchi, sa position en chaque abscisse X est notée $Y(X)$. La longueur et le diamètre du nanotube sont représentés respectivement par L et D . La déformation maximale en $X = L/2$, c.-à-d. la flèche, est notée u_{MAX} .

nanoscopique, quand la distance nanotube-électrode de commande devient petite, les forces de van der Waals peuvent devenir importantes. D'autre part, l'extrême légèreté des nanotubes implique qu'ils sont sujets aux fluctuations thermiques et que probablement le poids pourrait être négligé. Nous discutons ci-dessous chacune de ces forces, afin d'en dresser le bilan.

Force d'attraction électrostatique La force électrostatique est créée par la différence de potentiels entre le nanotube et le plan conducteur. C'est la principale force qui tire le nanotube vers le bas.

Force de rappel élastique C'est la seule force s'opposant à la déformation du nanotube. Elle est comprise dans la description du modèle mécanique, en particulier à travers E , et I le module d'élasticité et le moment d'inertie du nanotube.

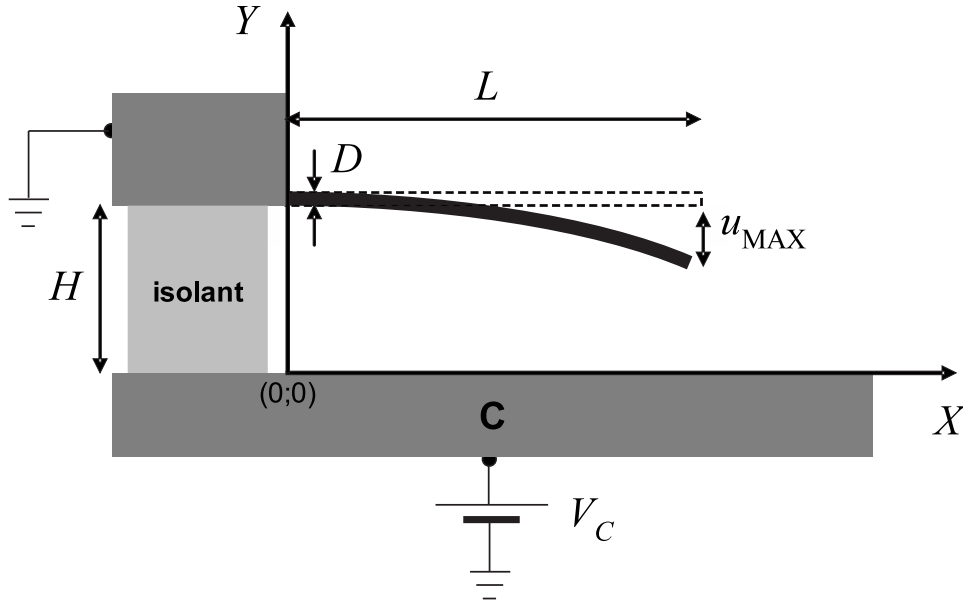


FIG. 4.2 – Vue schématique en coupe d'un dispositif nanoélectromécanique à base de nanotube de carbone suspendu en configuration levier. Le nanotube est fixé mécaniquement et contacté électriquement à son extrémité gauche par une électrode métallique reliée à la masse. En-dessous, l'électrode de commande (C), permet de commander électrostatiquement la déflexion du nanotube. L'application d'une tension V_C crée une force électrostatique tirant le nanotube (seule partie mobile du dispositif) vers le bas. La position d'équilibre lorsque $V_C = 0$ V est dessinée en pointillé. La distance initiale entre le nanotube et l'électrode de commande est notée H . Lorsque le nanotube est défléchi, sa position en chaque abscisse X est notée $Y(X)$. La longueur et le diamètre du nanotube sont représentés respectivement par L et D . La déformation maximale en $X = L$ est notée u_{MAX} .

Poids du nanotube Quel est approximativement le poids P d'un NTC? Prenons un nanotube multiparois, typiquement de 10 nm de diamètre et de 1 μm de long. Le nombre maximum de parois est de 13, ce qui donne un poids $P \approx 2.10^{-18}$ N. Cette force produirait une déflexion maximale (voir éq. 4.17) de 0,01 fm. Par conséquent, le poids du nanotube est négligeable dans notre problème.

Interactions van der Waals Les interactions de type van der Waals occupent une place particulièrement importante dans les nanosystèmes et microsystèmes (dans une moindre mesure) où les éléments mobiles sont à proximité d'une surface (à quelques nm). Dans ce cas, lorsque l'élément mobile se rapproche très près de la surface (à une distance d), les forces de van der Waals se font ressentir. Ces forces dépendent en $1/d^5$ de la distance [77]. En première approximation, on peut dire qu'elles agissent en « tout ou rien » : suffisamment éloignée, la partie mobile est

insensible à ces forces, trop près, au contraire, ces forces obligent la partie mobile à « sauter » sur la surface et à y rester collée. Dans les dispositifs étudiés expérimentalement (fig 4.1 et 4.2), la partie mobile constituée par le NTC, est suspendue à un peu plus de 200 nm au-dessus du plan conducteur. Les forces de van der Waals sont donc négligeables à cette distance. En conséquence, nous les négligerons dans la suite du problème.

Fluctuations thermiques Le problème des fluctuations thermiques, c.-à-d. les oscillations libres du nanotube dues à l'agitation thermique, a été étudié par de nombreuses équipes [11, 35, 73, 52]. Krishnan *et al.* [35] font état d'une dépendance linéaire entre les fluctuations et la température. Mais la valeur absolue de ces fluctuations est faible, au point de pouvoir être négligée. En effet, à température ambiante, pour un MWCNT typique de 10 nm de diamètre et 1 μm de long, l'amplitude maximale n'est que de 0,2 nm environ. Nous négligerons par la suite ces fluctuations thermiques.

4.2 Force électrostatique

D'après ce qui précède, on a vu que le nanotube est défléchi vers le bas sous l'action de la force électrostatique régnant entre le plan métallique et le NTC. D'après leurs propriétés de transport (chap. *État de l'art*), les NTC peuvent être assimilés à de bons conducteurs. De même, le substrat de silicium, qui remplace dans la pratique le plan métallique, est fortement dopé pour le rendre conducteur. Donc, pour calculer la force électrostatique, nous considérons que le NTC et le substrat sont de bons conducteurs.

4.2.1 Approche analytique

On commence par un cas simple, un NTC connecté à la masse au-dessus d'un plan conducteur. On suppose le NTC infiniment long, on peut alors traiter analytiquement le problème en 2D. Les notations utilisées dans la suite sont illustrées sur la figure 4.3.

Le potentiel est donné par la solution de l'équation de Poisson :

$$\nabla (\varepsilon_r \varepsilon_0 \nabla V (Y,Z)) = 0 \quad (4.1)$$

Une solution de cette équation peut se mettre sous la forme :

$$V (Y,Z) = \lambda + \mu \ln \left(\frac{Z^2 + Y^2 + 2aY + a^2}{Z^2 + Y^2 - 2aY + a^2} \right), \quad (4.2)$$

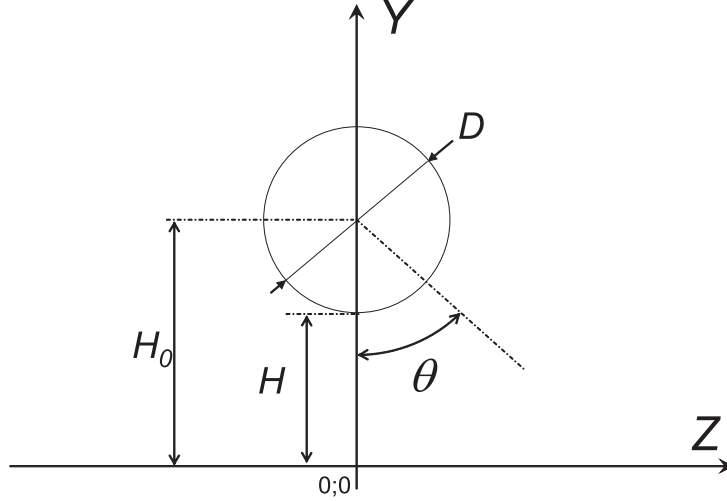


FIG. 4.3 – Représentation schématique en 2D d'un cylindre conducteur de diamètre D (longueur infinie), au-dessus d'un plan conducteur. H est la distance la plus courte entre le cylindre et le plan conducteur, et H_0 la distance entre le centre du cylindre et le plan. θ représente l'angle de rotation dans le plan YOZ .

avec λ et μ des paramètres qui se déduisent des conditions aux limites suivantes :

- $V(0, Z) = V_C$;
- $V(Y, Z) = 0$ sur le cercle $Z^2 + (Y - H_0)^2 = (D/2)^2$.

La solution finale est de la forme :

$$V(Y, Z) = V_C \left[1 - b \ln \left(\frac{Z^2 + Y^2 + 2aY + a^2}{Z^2 + Y^2 - 2aY + a^2} \right) \right] \quad (4.3)$$

avec $a^2 = H_0^2 - (D/2)^2$ et $b = \ln \left(\frac{H_0 + a}{H_0 - a} \right)^{-1}$.

De cette expression, on peut déduire la densité linéique de charges sur le NTC :

$$\sigma = \varepsilon_0 \sqrt{E_Z^2 + E_Y^2} = \frac{4 \varepsilon_0 ab V_C}{\sqrt{(Z^2 + Y^2 + a^2)^2 - 4a^2 Y^2}}, \quad (4.4)$$

et la composante du champ électrostatique suivant l'axe OY :

$$E_Y = \frac{4abV_C (Z^2 - Y^2 + a^2)}{(Z^2 + Y^2 + a^2)^2 - 4a^2 Y^2}. \quad (4.5)$$

La force électrostatique agissant sur le NTC est donnée par

$$df_{elec} = \frac{1}{2} \sigma E_Y dS. \quad (4.6)$$

Avec les notations de la figure 4.3, la force par unité de longueur est égale à

$$f_{elec} = \frac{\varepsilon_0 a^2 b^2 V_C^2}{D^2} \int_0^\pi \frac{\cos \theta d\theta}{\left(H_0 - \frac{D}{2} \cos \theta\right)^2}. \quad (4.7)$$

En intégrant, il vient¹

$$f_{elec} = \frac{4 \pi \varepsilon_0 V_C^2}{\sqrt{H_0^2 - \left(\frac{D}{2}\right)^2} \ln^2 \left(\frac{H_0+a}{H_0-a}\right)}. \quad (4.8)$$

En remarquant que $\frac{H_0-D/2}{D/2} = \frac{2H}{D}$ et en multipliant dans le logarithme par $H_0 - a$, il vient alors

$$f_{elec} = \frac{2 \pi \varepsilon_0 V_C^2}{D} g(2H/D), \quad (4.9)$$

avec $g(t) = \left[\sqrt{t(t+2)} \ln^2 \left(1 + t + \sqrt{t(t+2)}\right) \right]^{-1}$. On peut approximer $g(t)$ par $\alpha t^{-\beta}$ avec $\alpha = 0,270$ et $\beta = 1,456$ dans la gamme $10 < H/D < 50$ expérimentalement accessible. La faible dépendance de β en fonction de H et D ne change pas les conclusions de nos travaux.

Finalement, pour un NTC de diamètre D à la masse, à une distance de H au-dessus d'un plan conducteur au potentiel V_C , la force électrostatique par unité de longueur est donnée par :

$$f_{elec} = \frac{2 \pi \varepsilon_0 V_C^2 \alpha}{D} \left(\frac{2H}{D}\right)^{-\beta}. \quad (4.10)$$

Remarque : la force électrostatique peut aussi être calculée à partir de la définition de l'énergie électrostatique $E_{elec} = \frac{1}{2} C(Y,D) V_C^2$ et du principe des travaux virtuels [78], $C(Y,D)$ étant la capacité par unité de longueur du NTC au-dessus d'un plan métallique. Ce calcul conduit exactement au même résultat que ci-dessus.

4.2.2 Modélisation de la force électrostatique pour un dispositif réel

La force électrostatique par unité de longueur exercée sur le NTC a été jusque là modélisée en considérant le NTC comme un cylindre conducteur au-dessus d'un plan conducteur. Ceci est strictement correct pour une géométrie infinie. Cependant, pour les dispositifs étudiés expérimentalement,

1. Gradshteyn (3.645) nous dit $\int_0^\pi \frac{\cos X dX}{(a+b \cos X)^2} = \frac{-\pi b}{(a^2-b^2)^{3/2}}$.

4.2. FORCE ÉLECTROSTATIQUE

talement ce n'est pas tout à fait le cas. En effet, les électrodes métalliques de contact modifient la force électrostatique près de l'interface NTC-métal, et la pointe AFM conductrice servant à mesurer la déflexion des NTC (bien qu'elle soit mise au même potentiel que le NTC), modifie aussi la force électrostatique à proximité de sa position. Cette section a pour but de montrer comment nous avons évalué quantitativement ces effets à partir de simulations numériques 3D.

Pour calculer le profil de la force électrostatique le long du nanotube nous avons eu recours au simulateur d'éléments finis FEMLAB. La géométrie utilisée est schématisée sur la figure 4.4. Le maillage est généré de façon automatique, mais pour éviter des problèmes de calculs numériques (cf. A) nous avons défini un maillage régulier autour du nanotube. En pratique, nous avons introduit un cylindre, dit de contrôle, de rayon $r = D/2 + \delta$ autour du nanotube. Puisque même dans ce cas le calcul direct de la densité surfacique de charge du nanotube, $\sigma(X, \theta, V_C)$ présente du bruit numérique, nous avons estimé σ en employant le calcul FEMLAB du potentiel électrostatique sur le cylindre de contrôle $V(X, r, \theta, V_C)$ comme suit : nous faisons l'hypothèse que, même en présence de la pointe AFM et des électrodes de contact, la relation entre le potentiel électrostatique $V(X, r, \theta, V_C)$ et la densité de charge surfacique $\sigma(X, \theta, V_C)$ est celle d'un cylindre infini chargé, soit

$$V(X, r, \theta, V_C) = \frac{\sigma(X, \theta, V_C)}{2 \varepsilon_0} \ln \left(\frac{2r}{D} \right). \quad (4.11)$$

La force électrostatique attractive par unité de longueur peut alors être calculée par

$$f(X, r, \theta, V_C) = \frac{1}{2 \varepsilon_0} \int_0^{2\pi} \sigma(X, \theta, V_C)^2 \cos \theta d\theta. \quad (4.12)$$

En guise d'exemple, nous présentons les résultats obtenus dans le cas d'un NTC poutre de 480 nm de longueur et de 10 nm de diamètre (dispositif #3 du tab. 5.1). La figure 4.4 montre une vue schématique du dispositif et de la pointe AFM, et la figure 4.5 montre le résultat du calcul du profil de force électrostatique pour différents écartements e entre la pointe et le NTC (la pointe est au centre du NTC en $X = L/2$). L'effet des électrodes de contact seules (en l'absence de la pointe) est donné par la courbe lisse en trait noir : la force électrostatique est quasiment nulle près des électrodes de contact et maximum au centre du nanotube. Lorsque la pointe est ajoutée dans les calculs, le profil de force électrostatique change. Quand la pointe approche du NTC, elle attire les lignes de champ se refermant normalement sur la partie supérieure du NTC produisant ainsi une augmentation de la force électrostatique attractive au centre du NTC (voir les courbes avec $e = 200$ nm, $e = 50$ nm et $e = 20$ nm). Au contraire, quand la pointe est suffisamment proche, elle attire également une partie des lignes de champ se refermant normalement sur la partie inférieure du NTC, produisant alors une diminution de la force électrostatique attractive au centre du NTC (voir les courbes avec $e = 10$ nm et $e = 5$ nm).

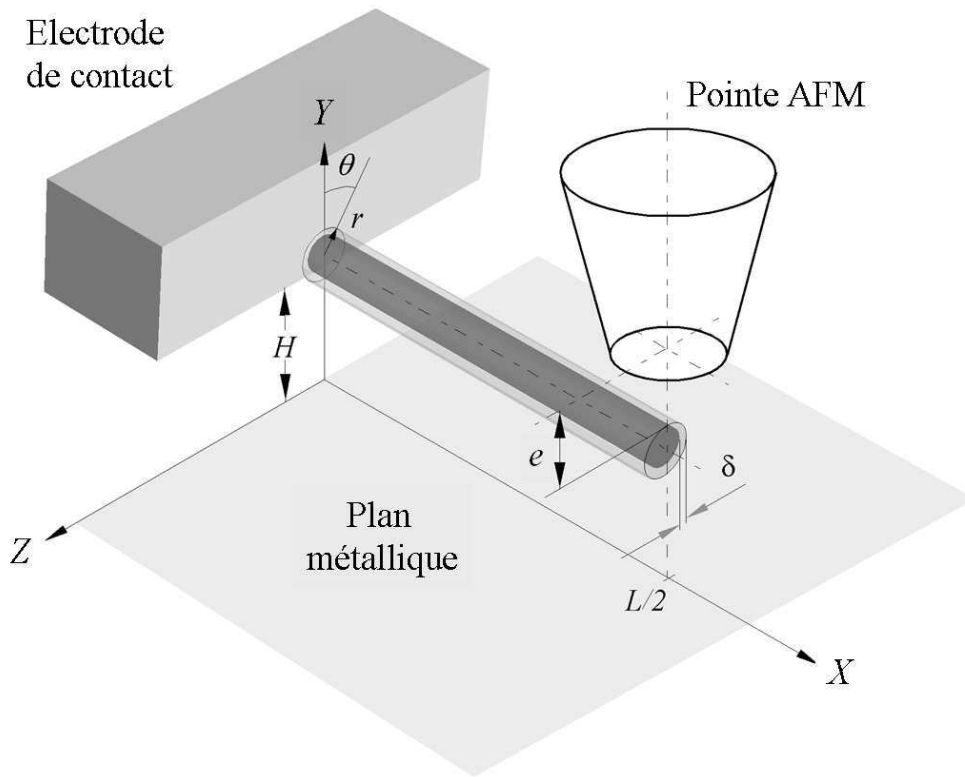


FIG. 4.4 – Géométrie du dispositif dans la configuration expérimentale décrite dans le chapitre 5. Pour plus de clarté seule la moitié de la structure est dessinée. H est la distance entre le NTC (cylindre gris foncé) et le plan métallique. r est le rayon du cylindre de contrôle utilisé pour calculer la force électrostatique le long du NTC. e représente l'écartement entre la pointe AFM et le NTC. La géométrie de la pointe est approximée par un tronc de cône, dont les dimensions ont été relevées sur des images MEB.

Dans notre expérience (voir chapitre 5), la déflexion du NTC est mesurée en mode tapping, c.-à-d. quand la pointe touche le NTC. Dans ce cas, la déflexion mesurée du NTC doit correspondre à celle produite par le profil de force électrostatique au moment du contact entre la pointe AFM et le NTC. Nous avons estimé le profil de force au moment du contact en utilisant la dépendance logarithmique de la force en fonction de la distance de séparation (pour les $e < 20$ nm) à chaque position X le long du nanotube. Un exemple de cette dépendance logarithmique est montré dans l'insert de la figure 4.5 dans le cas particulier où $X = L/2$.

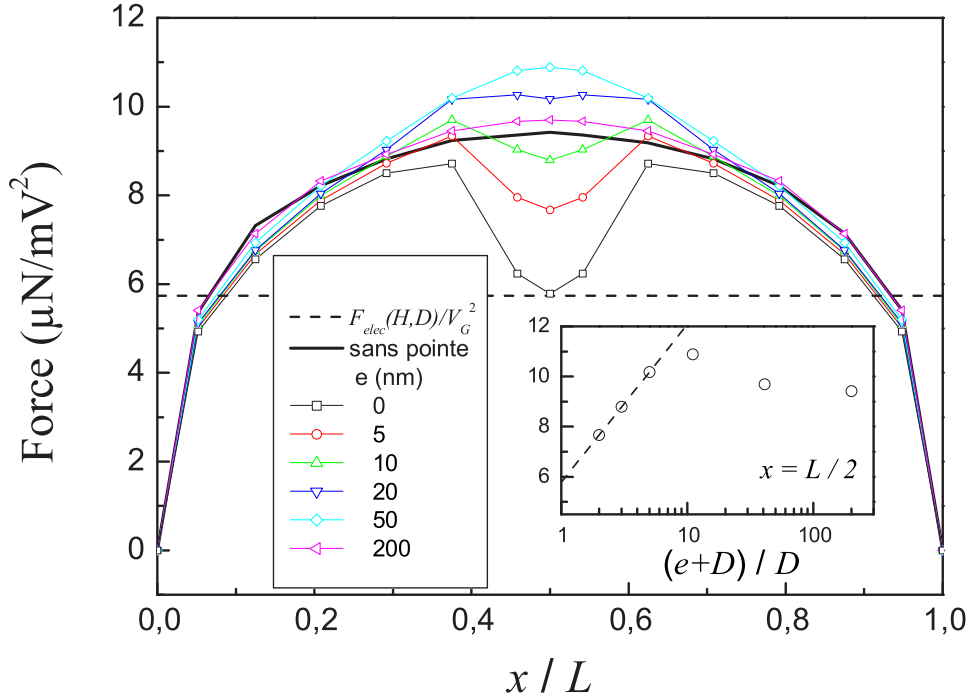


FIG. 4.5 – Force électrostatique par unité de longueur le long d'un NTC pour différentes position verticale de la pointe AFM. Ligne en pointillé : $f_{elec}(H,D)$ calculée avec l'éq. (4.10). Courbe noire en trait continu : profil de force électrostatique obtenu en l'absence de la pointe AFM (seule l'effet des électrode de contact est pris en compte). Insert : force électrostatique à $X = L/2$ en fonction de la position verticale de la pointe AFM.

4.3 Problème de nanomécanique

4.3.1 Description des propriétés mécaniques

Le fonctionnement et la conception des nanosystèmes électromécaniques (NEMS) ressemblent fortement à ceux des microsystèmes électromécaniques (MEMS). Dès lors, se pose une question évidente qui est : les théories appliquées aux MEMS peuvent-elles être utilisées pour concevoir les NEMS ?

Une approche naturelle à l'échelle nanoscopique est, par exemple, d'utiliser les simulations de dynamique moléculaire (DM). Cependant, les simulations de DM nécessitent de calculer la position de chaque atome du système (typiquement 10 millions d'atomes pour un NTC de 10 nm de diamètre et 1 μm de long). Les simulations impliquant plus d'un million d'atomes sont prohibitives, et par conséquent les simulations de DM, et atomistiques en général, ne peuvent pas être facilement utilisées pour la conception ou l'optimisation des NEMS. Une approche

alternative, beaucoup plus rapide que les simulations de DM, a été développée par Dequesnes *et al.* [77]. Il s'agit d'un modèle des milieux continus simple, issu de la mécanique classique. C'est ce que nous allons voir à présent.

4.3.2 Modèle mécanique du dispositif à base de nanotube de carbone

D'un point de vue mécanique, le nanotube est modélisé par une poutre encadrée à ses deux extrémités. La théorie classique de l'élasticité des milieux continus établit que la position d'équilibre d'une telle poutre, soumise à une force par unité de longueur f , est définie par l'équation d'équilibre [79]

$$EI \frac{d^4 Y}{dX^4} - T \frac{d^2 Y}{dX^2} = f, \quad (4.13)$$

où Y représente la position verticale du nanotube au-dessus du plan conducteur, le 0 étant à la surface du plan, X l'abscisse le long du NTC, le 0 étant pris à partir de l'électrode de gauche (voir fig. 4.1). E et I sont respectivement le module d'Young² et le moment d'inertie du NTC. Le moment d'inertie du nanotube peut être approximé³ par $I = \pi D^4/64$. Enfin, T représente la tension d'élongation mécanique due à la déformation du nanotube. La tension d'élongation dépend naturellement de la déformation $u(X) = H - Y(X)$, donc de $Y(X)$, et a pour expression

$$T = \frac{ES}{2L} \int_0^L \left(\frac{dY}{dX} \right)^2 dX \quad (4.14)$$

où S est la section du nanotube, égale à $\pi D^2/4$.

Validation Ce modèle a fait l'objet d'une étude comparative avec un modèle atomistique résolu par simulation en dynamique moléculaire [77]. La figure 4.6 montre le profil de déformation calculé par la théorie des poutres (courbe noire) et le résultat de la simulation en dynamique moléculaire, dans le cas d'un NTC double-paroi ($D = 1,96$ nm et $L = 20$ nm) soumis à une force de 1,8 nN. Le profil calculé épouse parfaitement la déformation simulée.

Validité Dequesnes *et al.* [77] ont montré que pour un rapport longueur/diamètre supérieur à 10, il existe un bon accord entre les résultats obtenus par simulation atomistique et la théorie des poutres. Ils soulignent également le fait que les forces appliquées doivent rester « petites », telles que la déformation soit suffisamment faible devant la longueur du nanotube (rayon de

2. Ne pas confondre avec la notation $E_{X,Y,Z}$ du champ électrostatique utilisé dans la section 4.2.1.

3. En effet, les MWCNT utilisés dans cette thèse ont un diamètre intérieur de 3 nm environ [40, 80] et un diamètre extérieur supérieur à 10 nm. En général, I est estimé à partir du moment d'inertie d'un cylindre creux, $\pi(D^4 - D_i^4)/64$ où D et D_i sont respectivement le diamètre extérieur et le diamètre intérieur. Or, dans notre cas, où $D/D_i \leq 1/3$, l'erreur commise dans l'estimation de I est de $\approx 1\%$, ce qui est négligeable.



FIG. 4.6 – Déformation d'un nanotube de carbone double parois (diamètre 1,96 nm, longueur 20 nm), encasté aux deux extrémités, et soumis à une force de 1,8 nN. Comparaison entre le calcul en dynamique moléculaire et le profil (trait noir épais) calculé par la théorie des poutres (mécanique des milieux continus). D'après [77].

courbure \gg longueur), pour rester dans le régime linéaire de la théorie de l'élasticité. Au-delà, il faut passer à un modèle non-linéaire de cette théorie.

4.4 Simulation de la déflexion des MWCNT poutres

D'après les discussions établies au § 4.1.3, le bilan des forces se résume à la force de rappel élastique du NTC et à la force d'attraction électrostatique entre le NTC et le plan conducteur. Les interactions de van der Waals, le poids du NTC, et les fluctuations thermiques sont négligeables. D'où l'équation d'équilibre, modélisant le comportement électromécanique du dispositif intégrant un NTC poutre (fig. 4.1), écrite en unité réduites ($x = X/L$ et $y = Y/D$)

$$\frac{d^4 y}{dx^4} - \xi^2 \frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{f_{elec}(x, y, D, V_C) L^4}{E I D}. \quad (4.15)$$

avec $\xi^2 = \frac{TL^2}{EI}$, et $f_{elec}(x, y, D, V_C)$ la force électrostatique par unité de longueur, qui dépend des variables x et y , et des paramètres D et V_C . Les conditions aux limites, définies par l'encastrement du NTC à ses deux extrémités, sont $y(0) = y(1) = h$, avec $h = H/D$, et $\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=1} = 0$.

4.4.1 Influence des paramètres géométriques sur la déflexion

Afin d'étudier l'influence des différents paramètres géométriques sur la déflexion des nanotubes, nous avons simulé la déformation, et plus particulièrement la déflexion maximale, en fonction de la longueur et du diamètre des nanotubes. Le profil de déformation $y(x)$ solution de l'équation (4.15) n'est pas une fonction analytique. De plus, comme ξ et f_{elec} dépendent de cette solution, la résolution de l'équation nécessite un calcul auto-cohérent. Sous certaines conditions,

que nous présentons et justifions ci-dessous, il est possible de simplifier le problème pour étudier facilement l'influence de L et D .

Dans le cas où la déformation est très faible devant le diamètre du NTC, soit $u \ll D$, on peut démontrer⁴ que le terme associé à la tension d'élongation mécanique T est négligeable. De plus, si $H \gg u$ (c'est le cas dans nos dispositifs), la force électrostatique $f_{elec}(y, D, V_C)$ peut-être considérée indépendante de la position verticale y du NTC lorsque celui-ci est défléchi. Dans ce cas, la solution de l'équation (4.15) est analytique, et égale à

$$y(x) = \frac{f_{elec}(h, D, V_C) L^4}{24 E I D} p_p(x) + h, \quad (4.16)$$

avec $p_p(x) = x^2(x-1)^2$. Il vient alors pour la déflexion maximale ($u_{MAX} = u(x=1/2)$)

$$u_{MAX} = -\frac{f_{elec}(h, L, D, V_C) L^4}{384 E I}. \quad (4.17)$$

La figure 4.7 montre une comparaison entre le résultat analytique (éq. 4.17) et une simulation numérique (implémenté avec MATLAB) qui tient compte de la dépendance de la force avec la position verticale du NTC. Les calculs ont été effectués pour un cas typique d'un MWCNT poutre de 10 nm de diamètre et 800 nm de long, et en prenant un module d'Young de 1 TPa. Pour une même tension V_C , la force électrostatique dépendant de y conduit à une déformation plus forte qu'avec une force indépendante de y . Toutefois, la différence entre les deux est négligeable par rapport à la déflexion du NTC, de sorte que l'approximation d'une force indépendante de y est bien justifiée.

À présent nous utilisons ce résultat pour résoudre l'équation d'équilibre (4.15) dans le cas où T n'est pas négligeable. Dans l'approximation où $f_{elec} \cong f_{elec}(h, L, D, V_C)$, l'équation (4.15) admet la solution analytique suivante :

$$y(x) = h + \frac{f_{elec}(h) L^4}{E I D \xi^3} \left[\frac{\cosh(\xi x) - 1}{\tanh(\xi/2)} - \sinh(\xi x) - \xi x - \xi x^2 \right]. \quad (4.18)$$

La solution $y(x)$ dépend de ξ , qui dépend elle aussi de $\frac{dy}{dx}$. La résolution de l'équation d'équilibre nécessite en conséquence un calcul auto-cohérent. Le principe de ce calcul est le suivant : on donne une valeur initiale ξ_i à ξ pour calculer une solution initiale y_i ; cette solution est utilisée pour calculer la nouvelle valeur ξ_{i+1} . Le calcul se termine lorsque la dernière valeur de ξ calculée, ξ_f , vérifie l'inégalité $|\xi_{f-1} - \xi_f| < 10^{-4}$. La résolution numérique de (4.15) est codée sous MATHEMATICA.

4. Voir réf. [79] p.79.

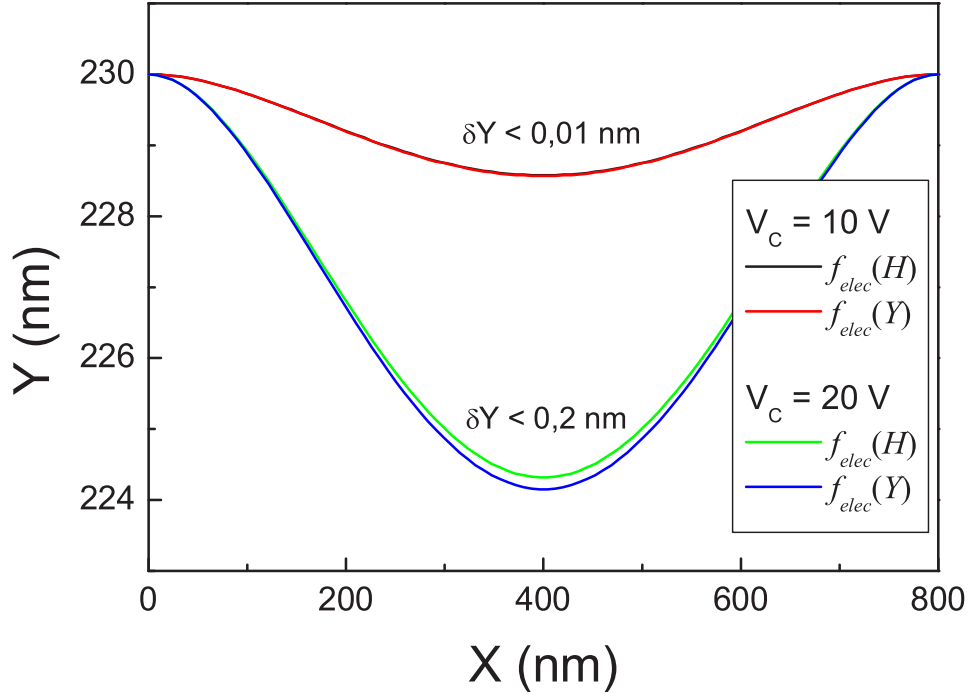


FIG. 4.7 – Comparaison entre le profil de déformation calculé avec une force électrostatique indépendante de Y ($f_{elec}(H)$) et une force dépendante de Y ($f_{elec}(Y)$) pour deux tensions de commande V_C différentes. Au centre du NTC, l'écart entre les déflexions maximales est négligeable par rapport à la déflexion absolue.

Une première série de calculs correspondant à un diamètre fixe de 13 nm et des longueurs variant entre 500 nm et 1,2 μm est montrée sur la figure 4.8 a. Une deuxième série de calculs correspondant à une longueur fixe de 800 nm et des diamètres variant entre 10 et 20 nm est montrée sur la figure 4.8 b. Il est clair que, pour une tension V_C fixe, plus la longueur est grande et le diamètre petit, plus la déflexion du NTC est importante. L'efficacité de la commande électrostatique dépend fortement des paramètres géométriques. Un autre point intéressant sur ces courbes, est leur forme générale. On distingue deux régimes. Aux petites tensions de commande, la dépendance de u_{MAX} en fonction de V_C est quadratique. En effet, superposées aux points calculés, les courbes en pointillé représentent la solution analytique attendue aux faibles tensions V_C où $u \ll D$. Au delà de cette limite, où T n'est plus négligeable, les courbes s'écartent en-dessous du cas analytique. Ainsi, T affaiblit la dépendance de u_{MAX} en fonction de V_C .

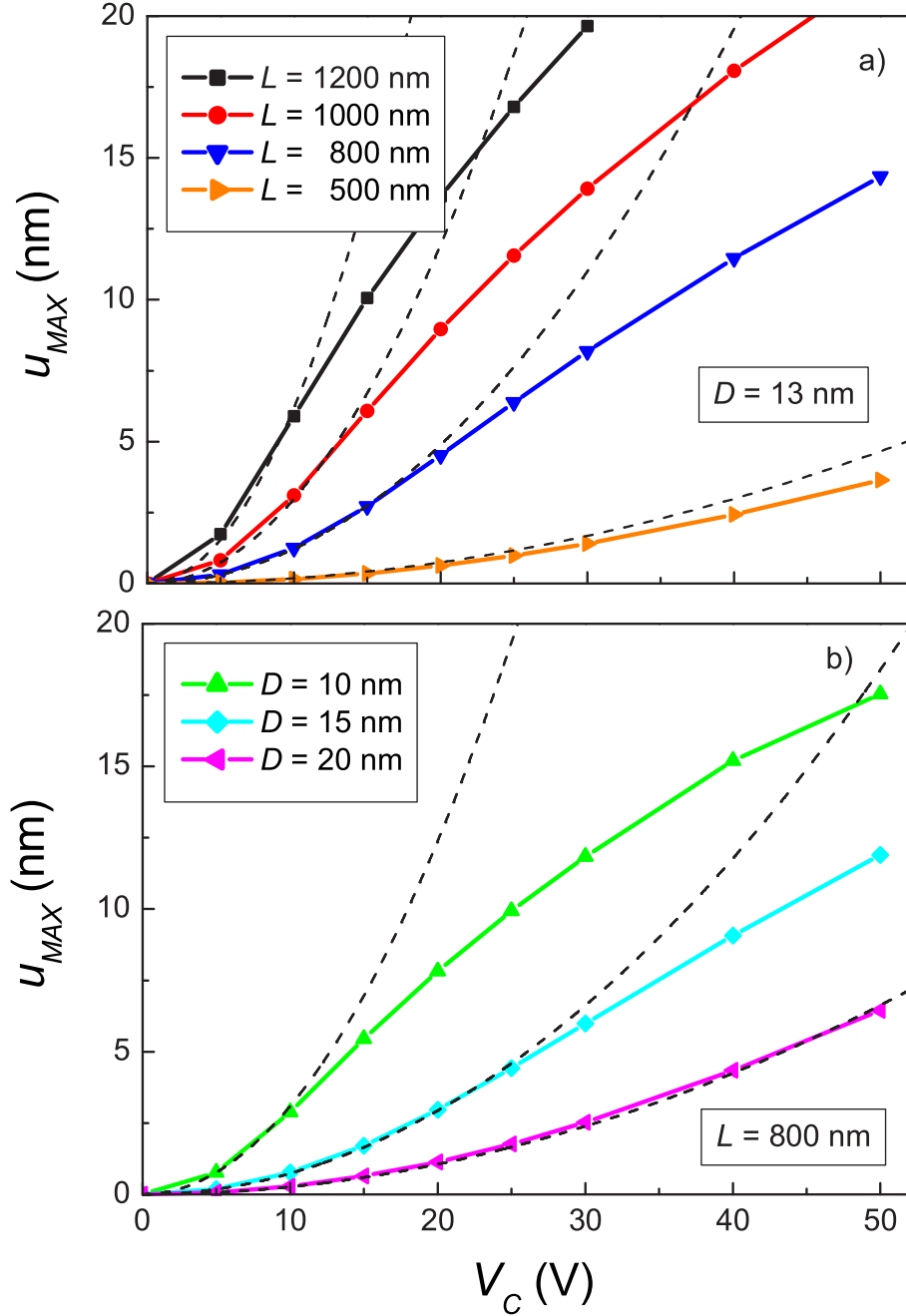


FIG. 4.8 – Calcul de $u_{MAX}(V_C)$ dans le cas où $T = 0$ et $f_{elec}(Y) = f_{elec}(H)$. a) Influence de la longueur sur $u_{MAX}(V_C)$. b) Influence du diamètre sur $u_{MAX}(V_C)$. En comparant avec le cas analytique en pointillé ($T = 0$), on voit clairement à quel moment la tension d'élongation n'est plus négligeable sur les courbes $u_{MAX}(V_C)$. Ici, $E = 400$ GPa.

4.4.2 Représentation en échelle normalisée : loi d'échelle

Nous avons montré qu'aux faibles tensions de commande, où $u_{MAX} \ll D$, la déflexion maximale u_{MAX} est bien approximée par l'équation (4.17). Si on remplace I (voir p. 67) et f_{elec} (voir p. 63) dans cette expression, on obtient pour la déflexion maximale normalisée :

$$\frac{u_{MAX}}{D} = \frac{K_p}{E} \left(\frac{V_C L^2}{D^{3-\beta/2}} \right)^2, \quad (4.19)$$

avec $K_p = \frac{1}{3} \varepsilon_0 \alpha (2H)^{-\beta}$. Si on utilise l'éq. (4.19) pour tracer les courbes $u_{MAX}(V_C)$ en échelle normalisée, quelques soient les paramètres géométriques D et L , on doit obtenir une courbe unique dans le régime des faibles tensions V_C .

La figure 4.9 montre dans cette représentation, l'ensemble des courbes de la figure 4.8. La droite correspondant à l'équation (4.19) est représentée en pointillé. On constate, que toutes les courbes se superposent effectivement en une seule et même courbe, non seulement dans le régime des faibles tensions ($u_{MAX}/D < 0,2$), mais aussi dans la toute la gamme des tensions explorée.

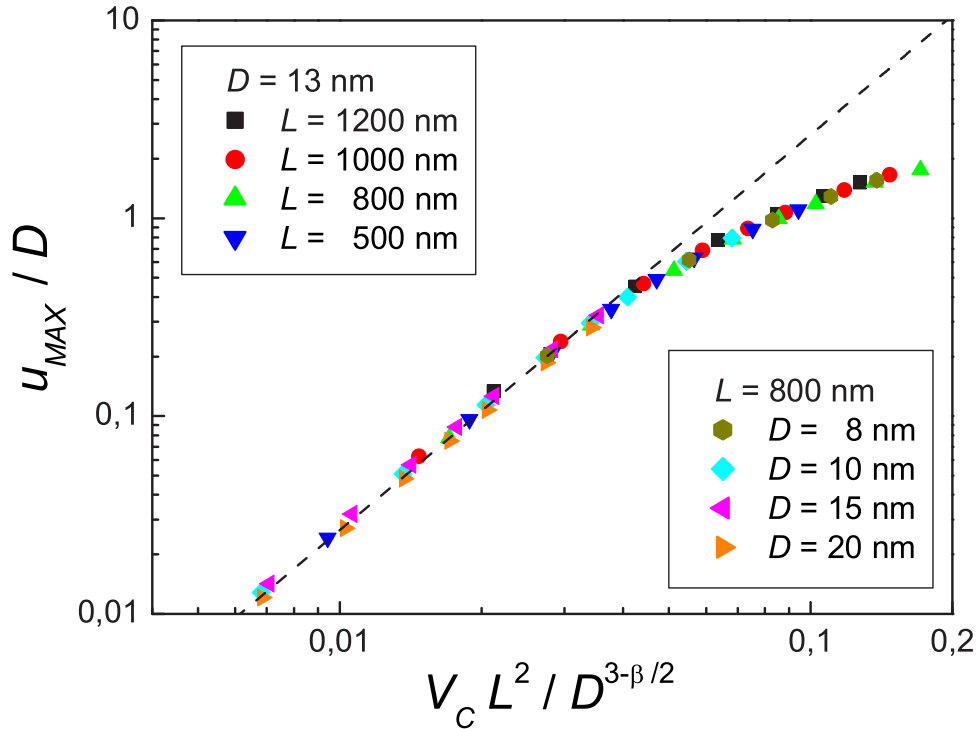


FIG. 4.9 – Courbes $u_{MAX}(V_C)$ de la figure 4.8 retracées en échelle normalisée d’après l’équation (4.19). Dans cette représentation en échelle log-log, la droite en pointillé montre la dépendance quadratique. La superposition de toutes les courbes simulées pour différents D et L en une seule courbe « universelle », met en évidence une loi d’échelle pour les dispositifs à base de nanotube de carbone suspendu. La courbe universelle se décompose en deux régimes : le premier, relatif aux très faibles déformations (l’élongation du nanotube est alors négligeable), montre une dépendance quadratique de u_{MAX}/D en fonction de $V_C L^2 / D^{3-\beta/2}$; le deuxième, relatif aux déformations plus importantes (la contrainte due à l’élongation n’est plus négligeable), montre que la dépendance n’est plus quadratique et devient plus faible. Toutefois, la superposition des courbes reste valable dans toute la gamme des tensions explorée.

4.4.3 Effet des électrodes de contact et de la pointe AFM

Jusque là nous avons développé la modélisation mécanique sur l'hypothèse d'une force électrostatique constante par unité de longueur. Or dans la réalité, on a un profil de force le long du NTC (cf. § 4.2.2). En utilisant les profils de force électrostatique simulés pour les dispositifs utilisés dans les expériences, (voir fig. 4.10 a) nous résolvons numériquement l'équation d'équilibre des poutres (voir éq. (4.15)) dans le cas des petits V_C où, $u_{MAX} \ll D$ et le second terme de l'équation est négligeable. La figure 4.10 b montre la déflexion maximale u_{MAX} pour quatre des dispositifs testés expérimentalement, renormalisée en utilisant l'équation (4.19). La loi d'échelle est vérifiée en dépit du fait qu'il existe quelques légères différences dans les profils de force électrostatique entre les différents dispositifs (voir fig. 4.10 a). La dépendance parabolique est encore une fois évidente sur ce graphique. Ces résultats reflètent le fait que la déflexion des NTC, engendrée par le profil de force électrostatique (en tenant compte de la présence de la pointe AFM et des électrodes métallique de contact), est équivalente à celle générée par une force par unité de longueur constante $f_{elec}(H,D,V_C)$ (voir éq. (4.10)) multipliée par un facteur de correction, noté C_{PF} . Pour les dispositifs (énumérés par # n°, voir tab. 5.1) étudiés expérimentalement au chapitre 5, ce facteur vaut : 1,26 pour #1 ; 1,28 pour #2 ; 1,45 pour #3 ; 1,21 pour #4 ; 1,2 pour #5 et #6 ; 2 pour #7 ; 2,11 pour #8.

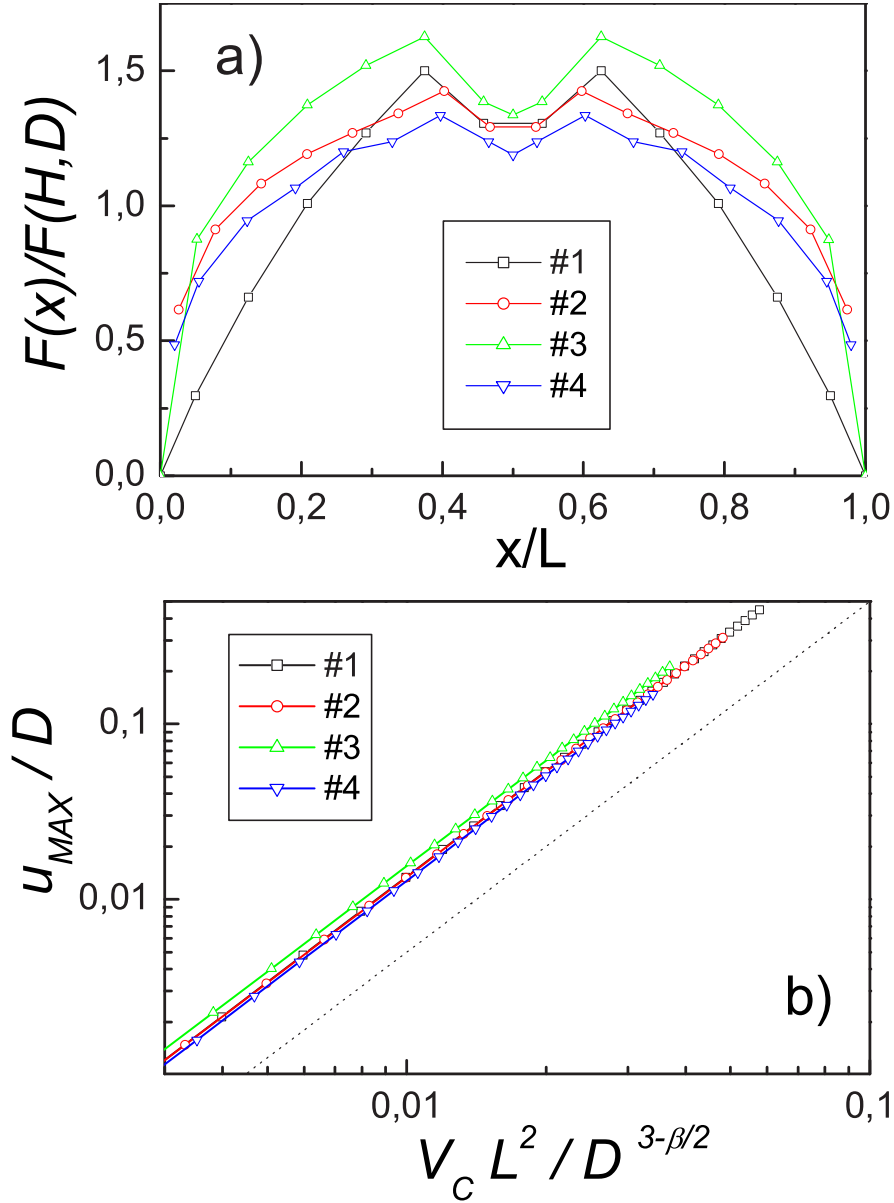


FIG. 4.10 – a) Profil de la force électrostatique normalisé à la force constante par unité de longueur $f_{elec}(H,D)$ — éq. (4.10) — pour quatre des dispositifs étudiés expérimentalement. Ici, on a simulé avec $E = 1$ TPa. b) Déflexion maximale u_{MAX} calculée en fonction de V_C , renormalisée d'après l'équation (4.19). Ligne en pointillé : guide pour l'œil de dépendance V_C^2 .

4.5 Simulation de la déflexion des MWCNT leviers

4.5.1 Équation d'équilibre du nanotube levier

Le bilan des forces est le même que celui établi dans le cas d'un nanotube suspendu en configuration poutre, c.-à-d. que l'on considère uniquement la force de rappel élastique et la force électrostatique. Dans cette géométrie, le nanotube étant fixé d'un côté et libre de l'autre, il peut se déformer sans être contraint de s'allonger ($T = 0$). L'équation d'équilibre d'un tel système est donc :

$$EI \frac{d^4 Y(X)}{dX^4} = f_{elec}(Y, D, V_C), \quad (4.20)$$

avec E et I respectivement le module d'élasticité et le moment d'inertie du nanotube de carbone. Les conditions aux limites, fixées par l'encastrement du NTC d'un seul côté, sont d'une part $Y(0) = H$ et $\frac{dY}{dX}|_{X=0} = 0$, et d'autre part $\frac{d^2 Y}{dX^2}|_{X=L} = 0$ et $\frac{d^3 Y}{dX^3}|_{X=L} = 0$.

La résolution de cette équation ne nécessite pas de calcul auto-cohérent, mais simplement un calcul numérique car la force électrostatique dépend de Y . Toutefois, nous avons montré précédemment que cette force peut être considérée indépendante de Y , compte tenue de la géométrie du dispositif ($H \gg u(X)$). Par conséquent, ici nous nous attachons uniquement à la résolution analytique de ce problème. La solution analytique (avec les unités réduites $x = X/L$, $y = Y/D$ et $h = H/D$) est la suivante :

$$y(x) = \frac{L^4 f_{elec}(x, h, D, V_C)}{24 E I D} p_l(x) + h, \quad (4.21)$$

avec $p_l(x) = x^2(x^2 - 4x + 6)$.

4.5.2 Loi d'échelle

De l'équation précédente, on déduit la déformation d'un nanotube levier (en unités réduites) :

$$u(x) = - \frac{L^4 f_{elec}(H/D)}{24 E I} p_l(x). \quad (4.22)$$

En remplaçant la force électrostatique et le moment d'inertie par leurs expressions approximées (voir § 4.4.2), on trouve

$$\frac{u(x)}{D \cdot p_l(x)} = \frac{K_l}{E} \left(\frac{V_C L^2}{D^{3-\beta/2}} \right)^2, \quad (4.23)$$

avec $K_l = \frac{16}{3} \alpha \varepsilon_0 (2H)^{-\beta}$. Si on trace les courbes $u(V_C)$ relevées à différentes positions le long du nanotube dans cette représentation normalisée, elles doivent se superposer toutes. C'est une

autre formulation de la loi d'échelle que nous avons déjà vu dans le cas des MWCNT poutres.

4.6 Généralisation de la loi d'échelle

Tous les résultats précédents ayant trait à la mise à l'échelle entre les différents paramètres physiques, géométriques et électriques de nos dispositifs, peuvent se résumer à une unique loi d'échelle qu'il convient d'énoncer ainsi :

$$\frac{u(x)}{D} = \frac{K}{E} \cdot p(x) \cdot f(\tilde{v}_c) \quad (4.24)$$

avec $K = C_{PF} \frac{16}{3} \alpha_0 \epsilon_0 (2H)^{-\beta}$ un terme définissant l'efficacité de l'actionnement électrostatique pour une géométrie fixée, E le module d'Young du NTC, $p(x)$ un polynôme défini par les conditions d'encastrement du NTC, et f une fonction de la variable $\tilde{v}_c = V_C L^2 / D^{3-\beta/2}$ (qui dépend des paramètres géométriques et électriques). Aux faibles déformations $f(\tilde{v}_c) = \tilde{v}_c^2$.

4.7 Conclusion

En conclusion, nous avons montré qu'il existe une loi d'échelle qui relie la déflexion électrostatique d'un NTC au sein du dispositif à ses paramètres géométriques, électriques, physiques.

Ce résultat constitue un outil pour la conception des NEMS à base de NTC, car il permet de prédire le comportement électromécanique de tels systèmes sur une « large » gamme de paramètres opérationnels. De plus, il se généralise au cas d'électrodes de commandes multiples du moment que la forme fonctionnelle du profil de force électrostatique le long du NTC reste identique, même pour différents L et D .

De façon pragmatique, nous avons utilisé la loi d'échelle pour la fabrication de nos échantillons. Une fois le diamètre du NTC connu, à l'aide d'un AFM, on peut calculer la longueur L nécessaire pour défléchir le nanotube de, par exemple, $u_{MAX} = 5$ nm sous une tension de commande $V_C = 15$ V, directement à l'aide du graphique de la loi d'échelle (fig. 4.9). Dans cet exemple, on trouve $L \approx 1,5$ μm .

Nous pouvons aussi utiliser cette représentation en échelle normalisée pour déterminer quantitativement, à partir des courbes expérimentales $u_{MAX}(V_C)$, la valeur du module d'Young des MWCNT.

4.7. CONCLUSION

Chapitre 5

Validation expérimentale de la loi d'échelle, interprétations et discussions

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'expérience de déflexion électrostatique des MWCNT et nous les analysons sur la base de la modélisation que nous avons développée au chapitre 4.

Nous débutons avec la présentation de la méthode de mesure de la déflexion d'un NTC. Ensuite, nous présentons les résultats des mesures de déflexion maximale en fonction de la tension de commande. Ils démontrent que la combinaison des théories classiques de l'élasticité et de l'électrostatique est bien adaptée pour décrire le comportement électromécanique des nanotubes de carbone. En effet, nos résultats apportent une validation expérimentale de loi d'échelle obtenue dans le chapitre précédent. Cette loi d'échelle, qui établit la relation entre les paramètres physiques, géométriques et électriques, constitue un outil pour la conception et le dessin des NEMS à base de NTC. Ensuite, de l'analyse des courbes de déflexion, nous estimons le module d'Young des MWCNT. Enfin, pour une tension de commande donnée, nous construisons, à partir des courbes de déflexion enregistrées le long d'un nanotube, les profils de déformation d'un nanotube poutre et d'un nanotube levier. L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec le modèle continu développé au chapitre 4.

5.1 Mesure de la déflexion

La figure 5.1 décrit schématiquement le montage expérimental et le principe de la mesure de déflexion électrostatique. L'échantillon est placé dans un microscope à force atomique (AFM)

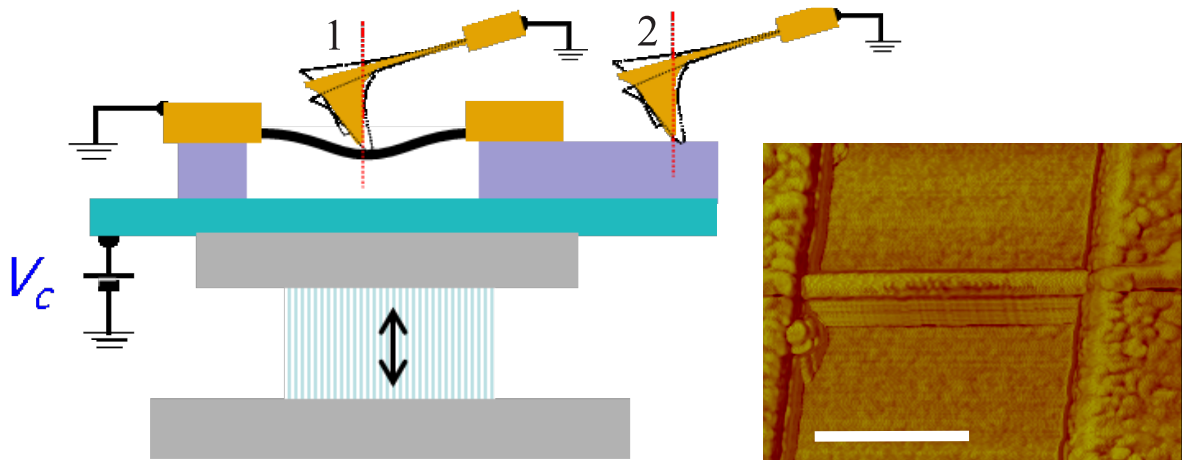


FIG. 5.1 – Schéma de l'expérience de la mesure de déflexion électrostatique d'un NTC suspendu. La tension de commande V_C , appliquée au substrat, crée une force électrostatique qui attire et défléchit le NTC vers le bas. La pointe AFM immobilisée au centre du NTC mesure la déflexion de celui-ci (position 1). L'AFM est utilisé en mode oscillant avec contact intermittent (tapping). La boucle de contre-réaction agit sur l'allongement ou la contraction du tube piézoélectrique, via la tension V_Z (non représentée sur le schéma), pour maintenir l'amplitude d'oscillation constante. Pour tester l'influence de l'attraction électrostatique entre la pointe et l'électrode de commande, la pointe est immobilisée sur la silice (position 2). À droite, exemple d'une image AFM (en phase) d'un NTC suspendu aux électrodes (barre d'échelle : 500 nm).

équipé d'une pointe conductrice¹. Afin de mesurer la déflexion du NTC en fonction de la tension de commande V_C l'AFM est utilisé en mode oscillant à contact intermittent (tapping). La boucle de contre-réaction, qui agit sur l'allongement ou la contraction du tube piézoélectrique (rectangle hachuré verticalement) via la tension V_Z , permet de maintenir l'amplitude d'oscillation constante. Le nanotube et la pointe sont reliés à la masse pour minimiser l'interaction électrostatique entre eux. La pointe AFM est placée puis immobilisée au centre du NTC (position 1). La dérive de cette position devient négligeable quelques heures après la mise en marche du microscope. La reproductibilité et la stabilité des mesures sont assurées par l'utilisation d'une pointe AFM dont le rayon de courbure est plus grand que le diamètre des NTC. La tension de commande V_C , appliquée au substrat, crée une force électrostatique qui attire le NTC vers le bas. La tension de contre-réaction V_Z appliquée au tube piézoélectrique, qui contrôle la position verticale de la pointe, est enregistrée en fonction de la tension de commande V_C . La figure 5.2 montre un résultat typique (dispositif #1). Lorsque $|V_C|$ augmente, le nanotube est défléchi vers le bas, la pointe AFM a alors « plus de place » et oscille avec plus d'amplitude. Pour garder

1. Pointe AFM commerciale, PointeProbe, de Nanoprobe, en Si, métallisée par évaporation thermique de Cr (0,5nm) et Au (10nm).

l'amplitude d'oscillation constante, une tension V_Z positive est appliquée par la boucle de contre-réaction. La tension V_Z mesurée, proportionnelle à la déflexion du NTC, varie comme V_C^2 . Ceci est attendu pour un nanotube qui suit la loi de Hooke, car la force électrostatique appliquée est proportionnelle à V_C^2 (voir éq. 4.10). La position verticale de la pointe AFM est, elle aussi, influencée par l'attraction électrostatique de l'électrode de commande. En effet, quand la pointe est placée sur l'oxyde de silicium, à la même hauteur que le nanotube (position 2 de la fig. 5.1), l'augmentation de $|V_C|$ augmente la force attractive entre l'électrode de commande et la pointe. Cette dernière se rapproche alors de la surface et oscille avec moins d'amplitude. Pour garder constante l'amplitude, une tension négative est appliquée par la boucle de contre-réaction. Dans la section suivante nous allons démontrer que la véritable déflexion du NTC est obtenue (voir § 5.2) en soustrayant de la courbe mesurée à la position 1, celle mesurée à la position 2 préalablement divisée par la permittivité relative de la silice (ligne en pointillé sur la fig. 5.2). Au final, pour convertir les courbes $V_Z(V_C)$ en $u(V_C)$, la tension V_Z est multipliée par le facteur de conversion (en nm/V) associé au tube piézoélectrique utilisé, qui a été calibré au préalable. Pour cette calibration, le facteur de conversion est de 248 nm/V.

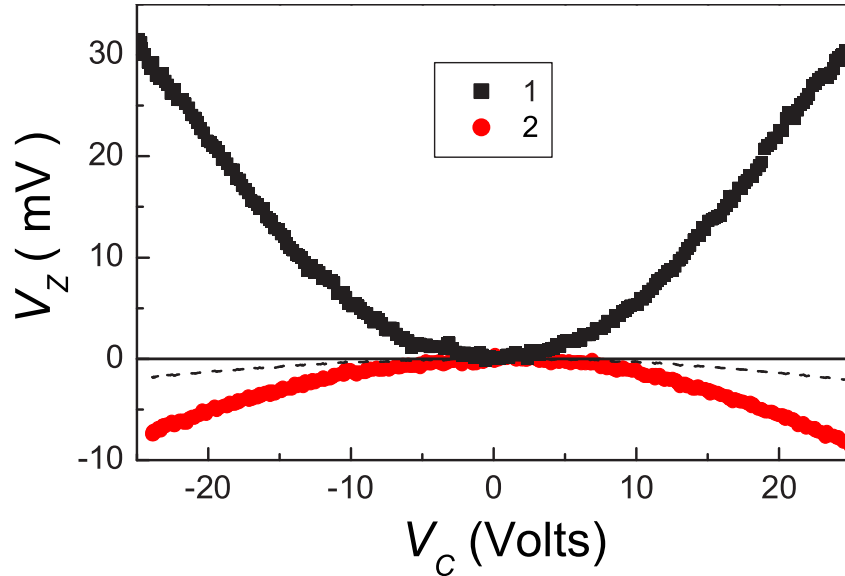


FIG. 5.2 – Enregistrements de la tension V_Z appliquée au tube piézoélectrique, en fonction de la tension de commande V_C pour deux situations différentes : 1 au milieu du nanotube ; 2 sur la couche sacrificielle d'oxyde de silicium. En 1, la courbe traite à la fois la déflexion réelle du nanotube et l'attraction entre la pointe AFM et l'électrode de commande (EC). En 2, mesure de l'effet de l'attraction pointe-EC. En pointillé, estimation de cet effet à la position 1. Cet effet, corrigible, est mineur face à la déflexion effectivement enregistrée en 1.

5.2 Influence de l'attraction électrostatique pointe AFM-électrode de commande sur la mesure de déflexion

De même que le NTC est défléchi vers le bas lorsqu'une tension de commande V_C est appliquée au substrat, la pointe AFM conductrice subit, elle aussi, l'effet de l'attraction électrostatique de cette tension. Pour tester l'influence de cet effet, nous avons utilisé deux leviers de pointes AFM ayant des sensibilités à l'attraction électrostatique différentes. Avec ces deux pointes, nous avons mesuré la déflexion d'un même NTC, ainsi que la déflexion propre des leviers sur la silice. La figure 5.3 a montre les courbes mesurées. Les deux courbes enregistrées sur la silice (2 et 2') sont ajustées par un polynôme d'ordre deux et soustraites aux données mesurées sur le NTC (1 et 1') préalablement divisées par la permittivité relative de la silice. La véritable déflexion du NTC est clairement indépendante de la pointe utilisée (fig. 5.3b). Cela prouve sans ambiguïté que l'influence de l'attraction électrostatique est amplifiée par la permittivité relative de la silice. En conséquence, comme le montre la figure 5.2 le véritable effet de l'attraction électrostatique sur la mesure de la déflexion du NTC est petit (courbe en pointillé sur la figure 5.2) et peut être corrigé avec précision.

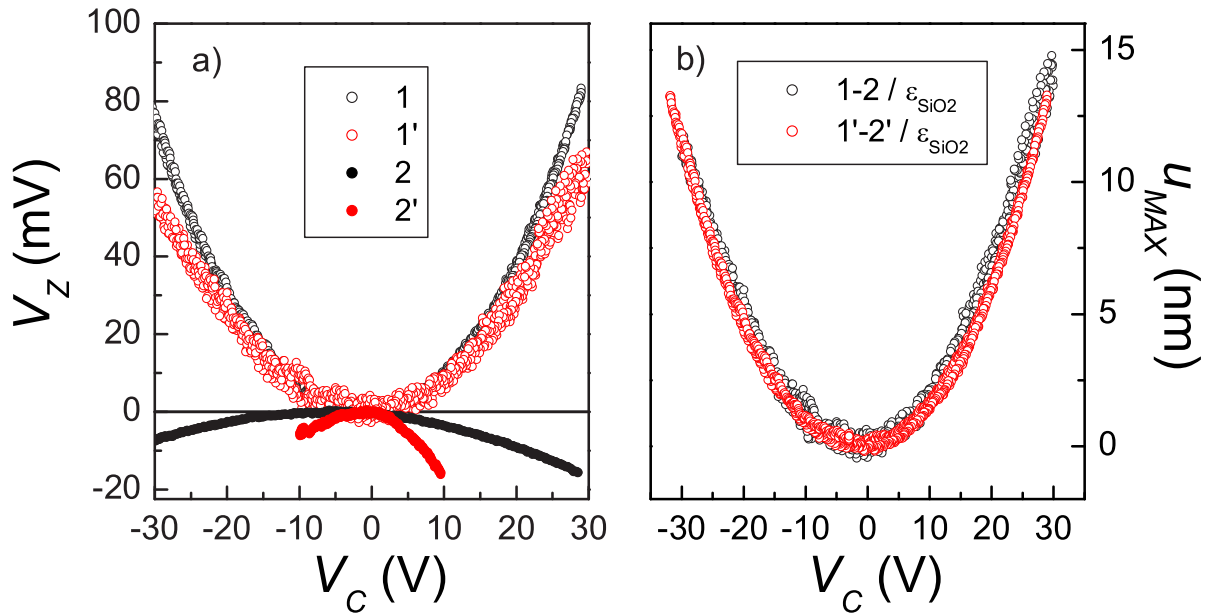


FIG. 5.3 – a) Tension de contre-réaction V_Z en fonction de la tension de commande V_C : 1 au milieu du nanotube, 2 sur la silice. Les courbes ont été mesurées sur le même dispositif avec deux pointes de sensibilités différentes à l'attraction électrostatique. b) Déflexion maximale u_{MAX} en fonction de V_C obtenue par $1 - 2/\epsilon_{SiO_2}$.

5.3 Influence des paramètres géométriques sur la déflexion

Afin de comprendre la relation entre les paramètres physiques, géométriques, et électriques des nanostructures à base de NTC, nous avons mesuré la déflexion maximale, u_{MAX} , pour différents dispositifs. Les dispositifs utilisés sont fabriqués selon le premier procédé décrit en détail dans le chapitre 3. Nous rappelons que chaque dispositif étudié comporte un seul MWCNT fixé à une ou deux électrodes (respectivement, pour un encastrement dit levier ou poutre), le tout suspendu au-dessus d'un substrat de silicium dopé servant d'électrode de commande (voir insert fig. 5.2). Les paramètres géométriques D et L des NTC sont mesurés respectivement, à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) et d'un microscope électronique à balayage (MEB). La distance NTC-électrode de commande, H , est la même pour tous les dispositifs (230 nm, résultant de la gravure complète de la silice). Le tableau 5.1 résume les paramètres géométriques des nanostructures utilisées. Les nanotubes testés ont un diamètre compris entre 10 et 42 nm, pour une longueur comprise entre 480 et 1300 nm.

| Nom du dispositif | Mode d'encastrement | Diamètre D (nm) | Longueur L (nm) |
|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| #1 | poutre | 10,0±0,5 | 600±10 |
| #2 | poutre | 13,5±0,5 | 770±20 |
| #3 | poutre | 10,0±0,5 | 480±10 |
| #4 | poutre | 15,0±0,5 | 730±20 |
| #5 | poutre | 21,5±1,0 | 975±30 |
| #6 | poutre | 33,0±1,5 | 1300±30 |
| #7 | levier | 28,0±1,5 | 500±10 |
| #8 | levier | 42,0±2,0 | 900±30 |

TAB. 5.1 – Énumération des différents dispositifs discutés dans ce chapitre. Chaque dispositif est une nanostructure composée d'un MWCNT suspendu, soit à deux électrodes (poutre), soit à une électrode (levier), au-dessus d'une électrode de commande. Le diamètre D et la longueur L du nanotube ont été mesurés respectivement par AFM et par MEB.

5.3.1 Influence de la longueur et du diamètre

La figure 5.4 illustre la forte dépendance de u_{MAX} vis à vis des paramètres géométriques des nanotubes : à gauche, l'influence de la longueur, à droite, celle du diamètre. Quel que soit le dispositif testé, la réponse u_{MAX} dépend de V_C^2 . Ceci est mis en évidence dans les inserts de la figure 5.4 en échelle log-log (la ligne en pointillé représente la dépendance en V_C^2). Comme on

5.3. INFLUENCE DES PARAMÈTRES GÉOMÉTRIQUES SUR LA DÉFLEXION

l'attendait, la déflexion est d'autant plus importante que le diamètre est petit, et la longueur grande. Ce graphique montre aussi que les amplitudes de déflexion maximum atteintes sont inférieures ou de l'ordre de 10 nm et restent toujours beaucoup plus petites que la longueur des NTC. Cette condition est une condition essentielle pour appliquer le modèle de la théorie des poutres aux faibles déformations que nous avons présenté au chapitre précédent pour décrire le comportement mécanique des NTC.

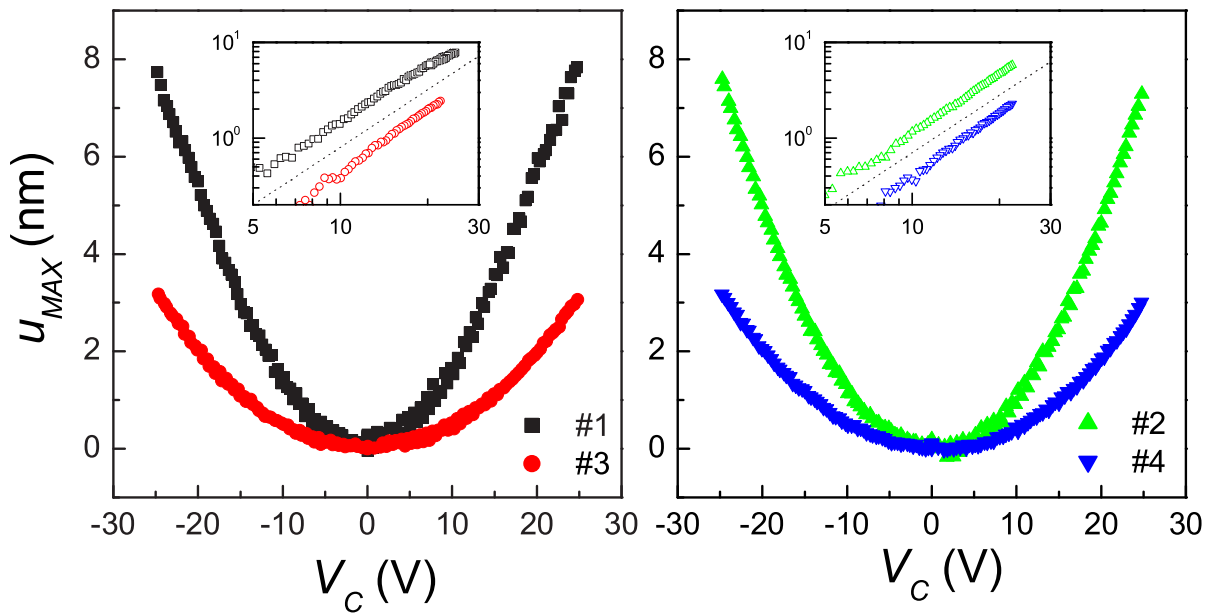


FIG. 5.4 – Dépendance de la déflexion $u_{MAX}(V_C)$ face aux paramètres géométriques des nanotubes. À gauche, influence de la longueur sur la déflexion des nanotubes (#3 ($D = 10$ nm, $L = 480$ nm), #1 ($D = 10$ nm, $L = 600$ nm)). À droite, influence du diamètre sur la déflexion (#2 ($D = 13,5$ nm, $L = 770$ nm), #4 ($D = 15$ nm, $L = 730$ nm)).

5.3.2 Influence du mode d'encastrement

La figure 5.5 illustre l'influence du mode d'encastrement du nanotube. Pour deux nanotubes identiques, la théorie prévoit que, pour une même force par unité de longueur, la déflexion est plus faible avec un encastrement de type poutre qu'avec un encastrement de type levier. Ceci est vérifié par la comparaison suivante. Le nanotube levier #8 ($D = 42$ nm, $L = 900$ nm), à peu près de même longueur que le nanotube poutre #5 ($D = 21,5$ nm, $L = 975$ nm), et presque deux fois plus gros en diamètre, est pourtant celui qui se défléchit le plus.

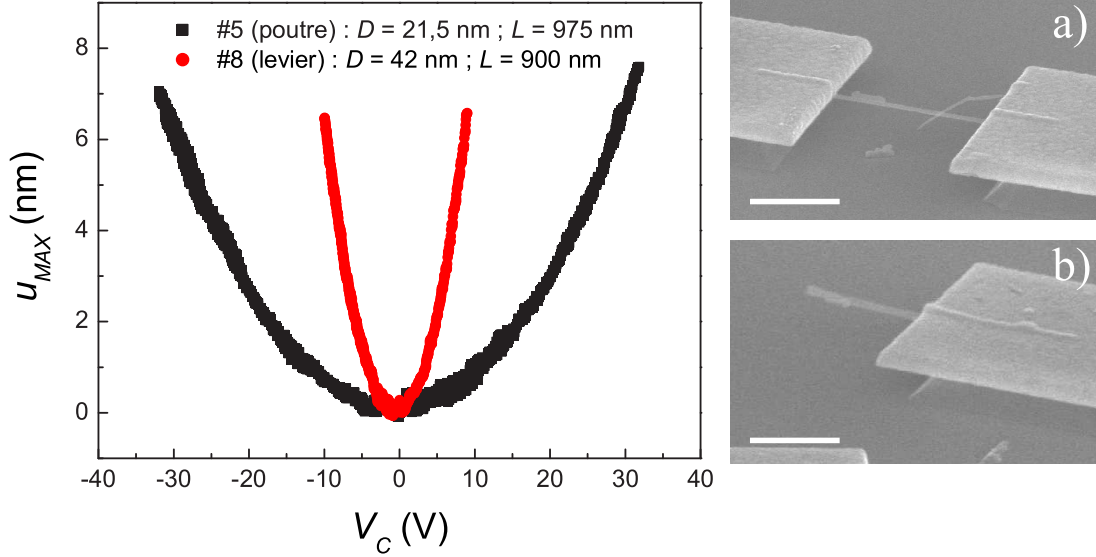


FIG. 5.5 – À gauche, courbes $u_{MAX}(V_C)$ montrant l'influence du mode d'encastrement sur la déflexion des nanotubes : le nanotube levier #8 apparaît beaucoup plus « souple » que le nanotube poutre #5 (pourtant deux fois plus petit en diamètre, pour une longueur de suspension similaire). À droite, images MEB montrant le nanotube poutre #5 (a) et le nanotube levier #8 (b). Barres d'échelle : 500 nm.

5.4 Loi d'échelle

Nous avons établi dans le chapitre précédent une loi d'échelle, notée \mathcal{L} , qui relie la déflexion d'un NTC à l'ensemble des paramètres physiques, géométriques, et électriques de la nanostructure à laquelle il est intégré. On rappelle l'expression de cette loi d'échelle \mathcal{L} :

$$\frac{u(x)}{D} = \frac{K}{E} \cdot p(x) \cdot f(\tilde{v}_c),$$

avec $u(x)/D$ la déflexion normalisée, K le facteur exprimant l'efficacité de la commande, E le module d'Young du nanotube, $p(x)$ un polynôme qui dépend des conditions d'encastrement, et une fonction f qui dépend des paramètres géométriques D et L et de la tension de commande V_C . Pour un NTC poutre on a $p(x) = x^2(x-1)^2$ et pour un NTC levier $p(x) = x^2(x^2 - 4x + 6)$. Le caractère universel de cette loi d'échelle réside dans le fait qu'à une distance NTC-électrode de commande H et un mode d'encastrement donnés, quelques soient les paramètres géométriques D et L des nanotubes, on a, dans le graphe d'échelles normalisées, une seule et unique courbe.

5.4.1 Cas des nanotubes poutres

Dans le cas des nanotubes poutres, le polynôme qui dépend des conditions d'encastrement est égal à $p(x) = x^2(x-1)^2$ et la loi d'échelle prévoit que les courbes de déflexion électrostatique maximale, $u_{MAX}(V_C)$, se superposent toutes, dans le graphe d'échelles normalisées u_{MAX}/D et $V_C L^2 / D^{3-\beta/2}$. La figure 5.6 montre l'ensemble des courbes $u_{MAX}(V_C)$ en échelles normalisées pour les nanotubes poutres (dispositifs #1 à #6 voir tab. 5.1). On constate, aux incertitudes de mesures près sur D et L (voir les barres d'erreurs), que toutes les courbes, à l'exception du dispositif #6, se superposent bien. Ce résultat implique que le module d'Young E des nanotubes de carbone multiparois utilisés, à l'exception du nanotube #6, est le même. Ce résultat est en bon accord avec les prédictions théoriques [81]. Les valeurs de E seront discutés au paragraphe 5.5.

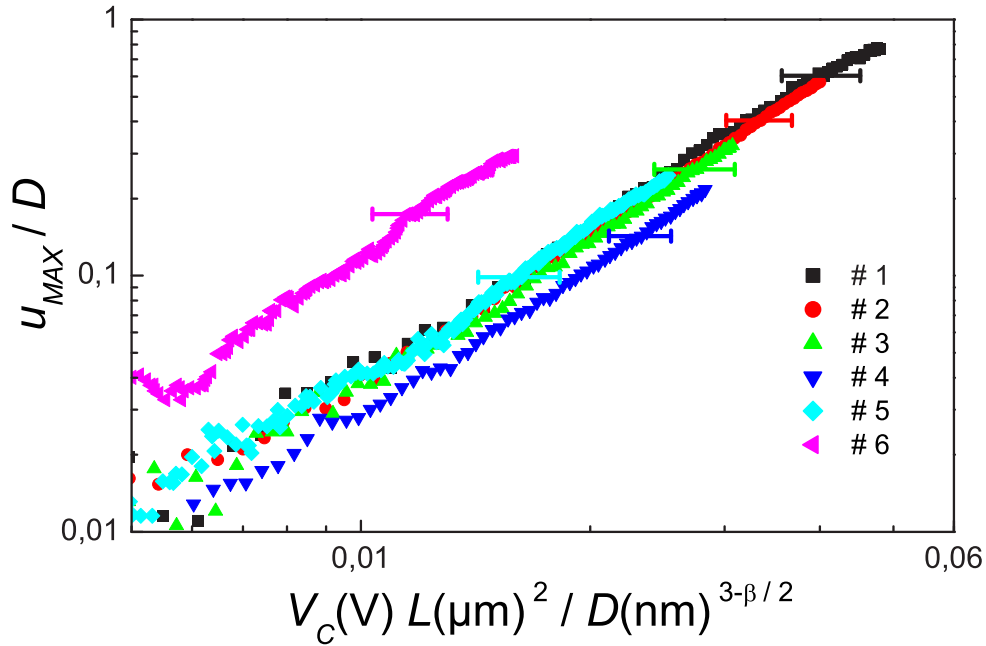


FIG. 5.6 – Courbes de déflexion $u_{MAX}(V_C)$ des nanotubes poutres, normalisées d'après l'équation (4.19). Pour les nanotubes #1 ($D = 10$ nm, $L = 600$ nm), #2 ($D = 13,5$ nm, $L = 770$ nm), #3 ($D = 10$ nm, $L = 480$ nm), #4 ($D = 15$ nm, $L = 730$ nm), et #5 ($D = 21,5$ nm, $L = 975$ nm), toutes ces courbes se superposent bien, vérifiant ainsi la loi d'échelle de l'équation (4.19). Aux incertitudes de mesures près (voir barres d'erreur), cela signifie que le module d'Young de ces cinq nanotubes est identique. En revanche, le nanotube #6 ($D = 33$ nm, $L = 1300$ nm) ne suit pas cette loi d'échelle, puisque sa courbe de déflexion normalisée s'écarte largement vers le haut. Ce nanotube a donc un module d'Young plus faible que les autres.

5.4.2 Cas des nanotubes leviers

Dans le cas de dispositifs de type levier, la loi d'échelle prévoit que, pour un même nanotube, les courbes $u(x, V_C)$, relevées à différentes positions x le long du nanotube, se superposent en une seule et unique courbe dans la représentation normalisée. La figure 5.7 montre les courbes $u(V_C)$ relevées à différentes positions X le long du nanotube #8 ($D = 42$ nm, $L = 900$ nm), renormalisées d'après l'équation (4.23). On observe que, quelque soit la position x à laquelle est faite la mesure, aux incertitudes de mesures près (voir les barres d'erreurs), toutes les courbes de couleur se superposent, vérifiant ainsi la loi d'échelle, mais ce n'est pas le cas de la courbe noire. On observe aussi un décalage systématique des courbes vers le haut à mesure que X diminue. Ce décalage ne peut pas s'expliquer par la modification du profil de la force électrostatique qu'introduit la pointe AFM aux différentes positions X sur le nanotube (voir fig. 5.8). En effet, la force est d'autant plus importante quand la pointe AFM se trouve près de l'extrémité libre du nanotube, ce qui est en contradiction avec la dépendance observée. Comme nous allons le discuter ci-après, ce résultat pourrait être lié à l'entrée dans un régime de déformation non-linéaire pour ce dispositif.

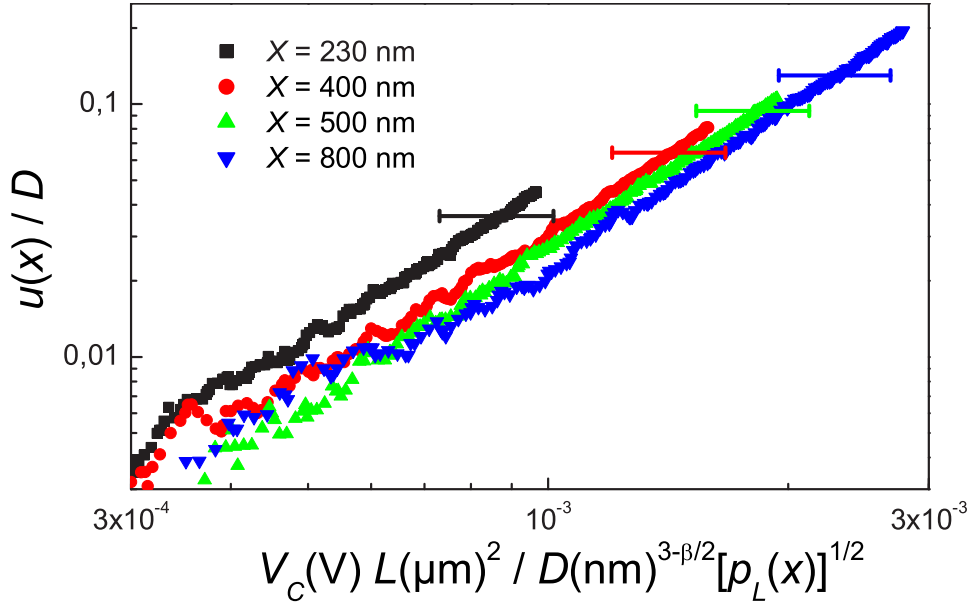


FIG. 5.7 – Courbes de déflexion $u(V_C)$ du nanotube #8 ($D = 42$ nm, $L = 900$ nm), pour différentes positions X le long du nanotube, renormalisées d'après l'équation 4.23. Aux incertitudes de mesures près (voir barres d'erreurs), toutes les courbes se superposent en une seule courbe.

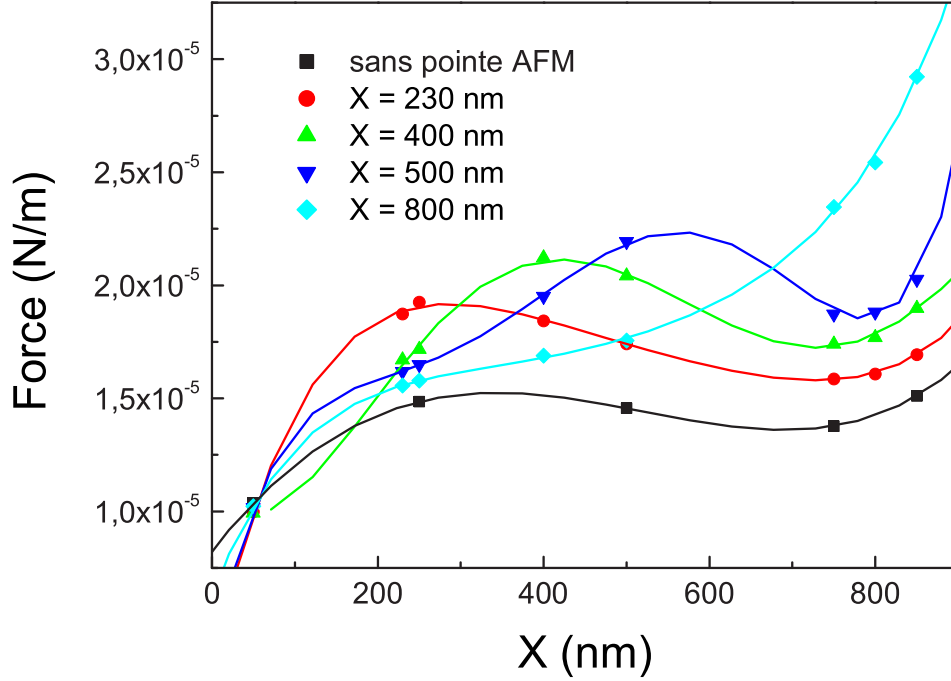


FIG. 5.8 – Résultats des simulations du profil de force électrostatique du dispositif #8 ($L = 900 \text{ nm}$) pour différentes positions de la pointe AFM le long du nanotube. L'encastrement du NTC levier est en $X = 0$.

5.5 Extraction du Module d'Young

En résistance des matériaux, l'essai de flexion est une méthode standard pour déterminer le module d'Young. Notre expérience de déflexion électrostatique constitue en soit une telle méthode adaptée aux nanotubes de carbone. En effet, en ajustant les courbes de déflexion normalisées par la loi d'échelle, on peut, puisque tous les autres paramètres (D , L , et H) ont été déterminés préalablement, extraire la valeur du module d'Young E .

La figure 5.9 montre le module d'Young obtenu en fonction du diamètre des nanotubes pour les dispositifs testés. Nous avons choisi cette forme de représentation car les résultats les plus précis mesurés jusqu'à présent [36] montrent clairement que le module d'Young décroît fortement pour des diamètres $D > 12 \text{ nm}$. Nos résultats montrent aussi cette tendance : les carrés pleins correspondent aux résultats obtenus avec notre méthode AFM, les carrés vides aux résultats obtenus par la méthode résonante de Poncharal *et al.* [36]. Dans le cas de la méthode résonante, une forte décroissance apparaît pour des diamètres supérieurs à 10 nm. Dans notre cas, le module d'Young apparaît constant ($E = 410 \pm 50 \text{ GPa}$) pour $D < 30 \text{ nm}$ et une décroissance est observée pour des diamètres supérieurs à 30 nm.

La valeur constante obtenue ($E = 410 \pm 50$ GPa) est plus petite que prévu comparée aux expériences précédentes [11, 39, 40, 45]. Une explication possible pourrait être des défauts induits par le traitement de purification et/ou les étapes de lithographie électronique. Bien que les nanotubes utilisés dans cette étude aient été synthétisés par la méthode de l'arc électrique, et donc à priori de bonne qualité structurale, il peut exister un certain désordre structural dans ces nanotubes. Il a été démontré que le désordre diminue le module d'Young des nanotubes [42, 38]. La mesure du module d'Young en fonction du nombre de défauts introduits, par exemple par irradiation ionique, pourrait confirmer cette hypothèse.

La forte diminution du module d'Young peut être attribuée à l'émergence d'un nouveau mode de déflexion du nanotube. Ce mode, qui correspond à une ondulation de la face comprimée du nanotube courbé est observé dans les nanotubes relativement épais [82, 83]. Un exemple d'une telle distorsion, observé par Poncharal *et al.*, est montré dans l'insert de la figure 5.9 pour un rayon de courbure $R \approx 400$ nm, ce qui correspond typiquement à une courbure trois fois plus petite que celle observée dans le cas de leur méthode résonante. Dans notre cas, les déflexions produites par la force électrostatique sont beaucoup plus faibles et par conséquent l'apparition de ce mode est plus tardive. Ce n'est que pour les dispositifs #6 et #8 que le rayon de courbure pourrait atteindre le seuil nécessaire pour entrer dans le régime du mode d'ondulation. En effet, pour le dispositif #8 ($D = 42$ nm) en géométrie levier, le rayon de courbure maximum R ($X = 0$) obtenu à partir de la loi d'échelle est donné par :

$$R(V_C) = \left[\frac{12}{L} \cdot K \cdot \left(\frac{D}{L} \right) \cdot V_C^2 \right]^{-1}$$

avec $K = 3,2 \times 10^{-2} \text{ V}^{-2}$. La valeur typique de $R(V_C = 3 - 10 \text{ V})$ est de $\approx 500 - 5000$ nm.

Cette interprétation est en accord avec un calcul récent réalisé par M. Arroyo et T. Belytschko [84]. Les auteurs confirment d'une part la réduction effective du module d'Young due à l'apparition de ce mode d'ondulation en régime de déformation non-linéaire, et prédisent d'autre part un tel comportement même à de faibles déflexions.

5.6 Profil de déformation

Jusqu'à présent, excepté pour la vérification expérimentale de la loi d'échelle dans le cas des nanotubes leviers, nous n'avons parlé que de la déflexion électrostatique maximale des nanotubes $u_{MAX}(V_C)$. Cette mesure s'effectue soit au centre des nanotubes poutres, soit à l'extrémité des nanotubes leviers. Ici, nous abordons le problème du profil de déformation du nanotube, c.-à-d. la connaissance de la déflexion u pour toutes les positions X le long du nanotube. L'objectif ici est de présenter les mesures de profils de déformation des nanotubes et de les comparer aux

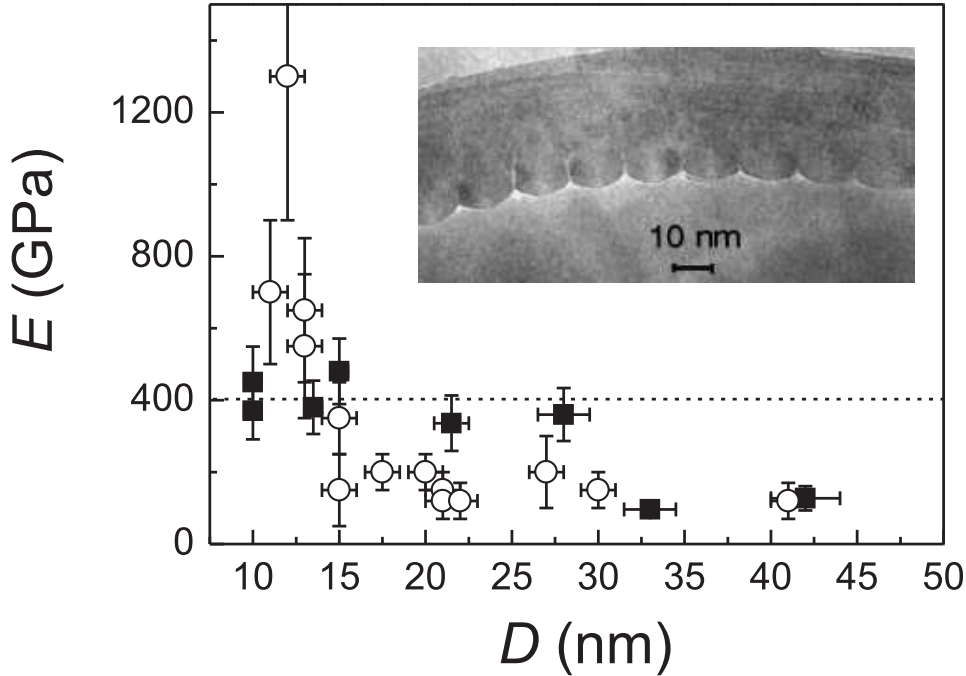


FIG. 5.9 – Dépendance du module d'Young en fonction du diamètre des nanotubes. Comparaison entre les modules d'Young estimés avec notre méthode AFM (carrés pleins) et ceux trouvés avec la méthode résonante de Poncharal et al. [36] (cercles vides). Dans notre cas, pour $D < 30$ nm, le module est à peu près constant ($E = 410 \pm 50$ GPa), et au delà de 30 nm de diamètre nous observons une forte décroissance du module ($E = 111 \pm 23$ GPa). Dans le cas de la méthode résonante, la décroissance est observée dès 12 nm de diamètre. En insert, l'image MEB montre un MWCNT épais courbé avec la formation d'ondulation sur la face comprimée.

profils théoriques attendus, dans le cadre de la modélisation du chapitre précédent.

La mesure « directe » du profil de déformation, qui consisterait à défléchir de façon statique le nanotube en fixant la tension de commande V_C et à déplacer la pointe AFM le long du nanotube pour enregistrer directement le profil, n'est pas faisable en l'état dans notre expérience. En effet, la rugosité apparente de ce type de profil, même sur un nanotube non déformé ($V_C = 0$ V), est du même ordre de grandeur que le déplacement, soit quelques nanomètres. Nous avons résolu le problème en mesurant à plusieurs positions le long du nanotube, des courbes $u(V_C)$. Ainsi, pour chacune de ces positions X , on connaît la déflexion u en fonction de la tension V_C . Dès lors, on construit le profil de déformation en portant sur un graphe $u(X)$, les déflexions correspondantes à chaque position, pour une tension V_C donnée.

5.6.1 Cas d'un nanotube poutre

Pour un nanotube encastré à ses deux extrémités, on attend une déflexion qui croît de façon monotone lorsqu'on s'écarte des points d'ancrage, avec un maximum en $X = L/2$, le centre du nanotube. La figure 5.10 a montre quelques courbes $u(V_C)$ relevées le long du nanotube poutre #3 ($D = 10$ nm; $L = 480$ nm). L'incertitude de la position X est associée au rayon de courbure de la pointe AFM et vaut environ 40 nm. Le résultat obtenu à partir de ces courbes est présenté sur la figure 5.10 b, qui montre le profil de déformation de #3 à $V_C = 10$ V, tracé pour X normalisé par L . En pointillé, le profil théorique attendu tient compte du module d'Young calculé en ajustant la courbe $u_{MAX}(V_C)$. Qualitativement, on retrouve bien le comportement attendu, avec en particulier la déflexion maximale en $x = 0,5$. Quantitativement, on constate, aux incertitudes de mesures près, que le profil prédit (en pointillé) est en bon accord avec le profil expérimental.

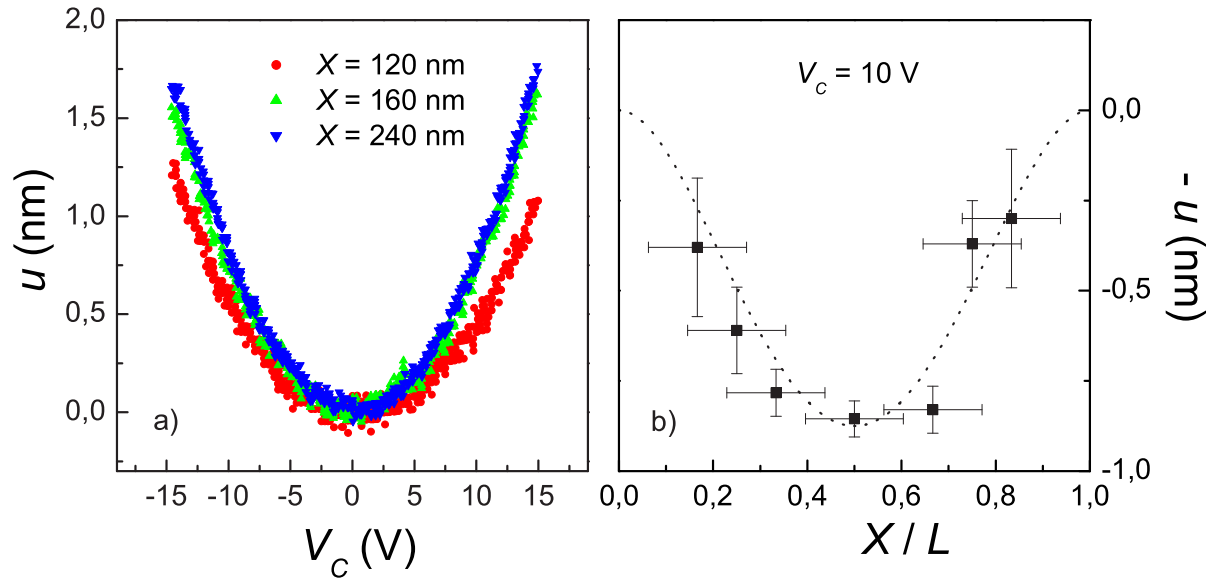


FIG. 5.10 – À gauche, courbes de déflexion $u(V_C)$ relevées à différentes positions X le long de la moitié gauche du nanotube poutre #3 ($L = 480$ nm; $D = 10$ nm). À droite, comparaison entre le profil de déformation expérimental à $V_C = 10$ V et le profil attendu en pointillé.

5.6.2 Cas d'un nanotube levier

Dans la configuration levier, l'évolution de la déflexion du nanotube en fonction de X , la position le long du nanotube ($X = 0$ au bord de l'électrode de fixation), à une tension V_C donnée, doit être monotone. La figure 5.11 a montre les courbes $u(V_C)$ mesurées le long du nanotube #8

5.7. CONCLUSION

($L = 900 \text{ nm}$; $D = 42 \text{ nm}$). Le profil de déformation obtenu pour $V_C = 10 \text{ V}$ est tracé sur la figure 5.11 b. On observe bien une augmentation monotone de la déflexion à mesure que l'on s'écarte du point d'ancrage $X = 0$. Pour $X/L > 0,4$, le profil théorique attendu (en pointillé) est en accord, aux incertitudes de mesure près, avec celui relevé expérimentalement. Cependant, on peut noter un écartement de la courbe théorique pour les déflexions observées près du point d'ancrage (ce qui est équivalent au décalage systématique des courbes vers le haut à mesure que X diminue dans la fig. 5.7). Ceci pourrait être lié à l'apparition du mode d'ondulation dans ce NTC de diamètre important. Ces résultats pourraient en conséquence constituer un point de départ pour évaluer la validité d'une théorie qui tient compte de ce mode d'ondulation pour le calcul de la déflexion en régime non-linéaire.

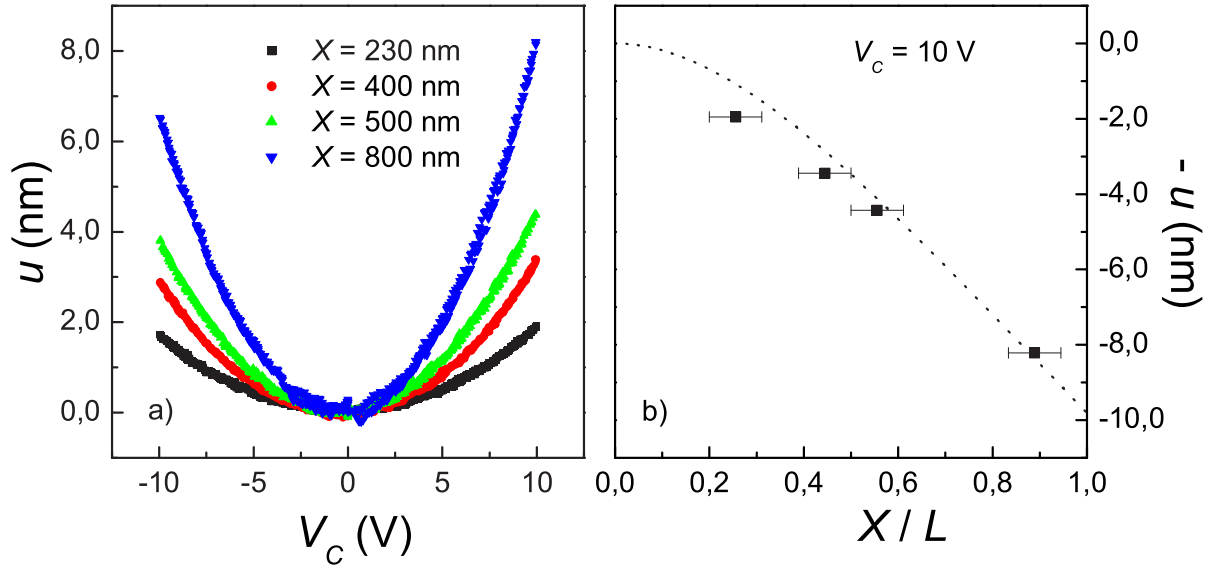


FIG. 5.11 – À gauche, courbes de déflexion $u(V_C)$ pour le nanotube levier #8 ($L = 900 \text{ nm}$; $D = 42 \text{ nm}$) relevées à différentes positions X le long du nanotube. À droite, comparaison entre le profil de déformation expérimental à $V_C = 10 \text{ V}$ et le profil attendu en pointillé.

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats de l'étude expérimentale des dispositifs à base de NTC, fabriqués selon la méthode décrite au chapitre 3, démontrent que la modélisation développée au chapitre 4 est bien adaptée à la description du comportement électromécanique des dispositifs de type NEMS à base de nanotubes de carbone. En effet, l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre, est en bon accord avec les prévisions du modèle. En particulier, la validation de la

loi d'échelle constitue un résultat particulièrement intéressant dans le contexte de la conception des NEMS-NTC. Cette loi permet en effet de dimensionner tout système à base de nanotube suspendu et constitue ainsi le premier outil de conception de NEMS à nanotubes de carbone. De plus, combinée à la technique de mesure directe des déformations des nanotubes par microscopie à force atomique en mode tapping, elle permet d'extraire avec une grande précision le module d'Young des nanotubes utilisés. La détermination de ce paramètre physique, qui définit la plupart des propriétés statiques et dynamiques du NTC, est essentielle pour dessiner en pratique des NEMS-NTC où une connaissance précise de la déflexion statique est nécessaire. Ces résultats ont fait l'objet d'un article dans le journal *Physical Review Letters* (voir en annexe B).

5.7. CONCLUSION

Chapitre 6

Conclusion

Dans cette thèse, qui marque le début d'une nouvelle activité dans notre laboratoire, nous nous sommes intéressé aux propriétés physiques des nanosystèmes électromécaniques (NEMS) à base de nanotubes de carbone (NTC).

Le développement des NEMS à base de NTC (NEMS-NTC) nécessite de répondre à la question importante du dimensionnement du système électromécanique : en d'autres termes, quelles sont les relations reliant la déformation d'un nanotube de dimensions données aux caractéristiques de la géométrie et de la force employées? À ce propos, nous avons développé en parallèle, un cadre théorique pour modéliser le comportement électromécanique des NTC, ainsi que des procédés de fabrications de dispositifs de type NEMS-NTC pour valider expérimentalement notre modèle théorique. À cela, nous y avons associé une méthode originale pour sonder les propriétés électromécaniques des nanotubes de carbone multiparois (MWCNT). Cette méthode, basée sur l'utilisation d'un microscope à force atomique (AFM), permet de mesurer la déflexion électrostatique des NTC au sein de nos dispositifs. Elle permet également de déterminer de façon précise leur module d'Young.

Le modèle théorique que nous avons développé est basé sur les théories classiques de l'électrostatique et de la mécanique des milieux continus. Avec ce modèle, nous avons montré qu'il existe une loi d'échelle reliant les différents paramètres géométriques, physiques et électriques des dispositifs de type NEMS-NTC que nous avons vérifiée expérimentalement. Cette loi d'échelle, combinée avec notre méthode de caractérisation, constitue un outil de base pour dessiner des actionneurs à base de NTC, et plus généralement des NEMS-NTC, où une connaissance précise de la déflexion statique est requise. En plus de notre cas particulier où nous l'avons mise en évidence, la loi d'échelle peut s'appliquer à d'autre géométrie, comme celle d'électrodes multiples par exemple.

L'ensemble de ces travaux de thèse constitue un véritable savoir faire pour notre laboratoire,

tant du point de vue du dimensionnement que de la fabrication des NEMS-NTC. Nous en avons donné une illustration avec la réalisation et le fonctionnement d'interrupteurs électromécaniques à base de NTC (voir annexe C).

Aujourd'hui, la suite logique de ces travaux est l'étude des propriétés électromécaniques des MWCNT à hautes fréquences. Pour cela, les dispositifs dit de type II, où l'électrode de commande électrostatique est très proche du NTC (à environ 10-20 nm), sont bien adaptés (sous réserve d'utiliser un substrat isolant pour minimiser les capacités parasites). En effet, à l'aide de la méthode de caractérisation AFM, on pourrait envisager de sonder les propriétés électromécaniques à hautes fréquences en mesurant l'amplitude des oscillations du NTC en fonction de la tension de commande. Une alternative à cette configuration expérimentale serait d'utiliser le NTC lui-même comme détecteur de son propre mouvement. À très basse température, un NTC suspendu et connecté à deux électrodes métalliques par l'intermédiaire d'une barrière tunnel, se comporte comme un transistor à un seul électron. De façon analogue à Sazonova *et al.*, on peut dans ce cas l'utiliser comme un mixeur de fréquence et mesurer le changement de la capacité électrode de commande-NTC, due aux vibrations du nanotube.

Une autre perspective intéressante à ces travaux serait l'utilisation de nos dispositifs en tant que banc d'essai moléculaire pour étudier les propriétés de transport électronique de molécules. En effet, un des aspects fondamental dans le domaine de l'électronique moléculaire est de relier la structure chimique d'une molécule à ses propriétés de transport. Ici, avec les dispositifs de type II, nous disposons d'un espace nanométrique ajustable entre deux électrodes dont l'une, le nanotube de carbone, possède des dimensions comparable à la taille des molécules. Dès lors, on peut envisager de connecter électriquement un petit nombre de molécules, voire même une seule molécule, au sein de nos dispositifs et de mesurer les propriétés de transport électronique d'une telle jonction NTC-molécule-métal.

Annexe A

Simulation de la force électrostatique

Dans cette annexe nous discutons de points importants à considérer dans la simulation numérique : le maillage et la taille du volume simulé.

A.1 Maillage

Dans FEMLAB, le maillage est automatique, ce qui n'est pas sans poser des problèmes qui sont illustrés dans les exemples ci-dessous. Ces exemples sont relatifs au comportement du dispositif expérimental #8 (voir tab. 5.1 dans le chapitre 5) constitué d'un NTC levier de 900 nm de long et de 42 nm de diamètre, encastré dans une électrode à 230nm au-dessus d'un plan conducteur. Le NTC et l'électrode de commande sont à la masse, le plan conducteur à un potentiel V_C . Une vue générale de la structure avec la pointe AFM à proximité est donnée sur la figure A.1.

Une première description de cet ensemble dans un cube de 1 μm de côté ne permet pas de mailler le système étudié. La réponse de FEMLAB est donnée sur la figure A.2. Il y a deux points différents qui se retrouvent aux mêmes coordonnées et contribuent ainsi à un triangle « dégénéré ».

Un moyen pour contourner cette difficulté serait certainement de formater les nombres pour que le logiciel « reconnaisse » les nanomètres mais cela suppose de « rentrer » dans le logiciel, ce qui n'est pas le but de ce travail (la simulation n'est qu'un outil!). Une autre approche est de se placer à l'échelle du mètre et non plus du nanomètre. Le simulateur maille alors le système sans problème apparent. Le maillage autour du nanotube dans un plan perpendiculaire à son grand axe est représenté sur la figure A.3. On peut noter un maillage réparti régulièrement sur la circonférence du NTC mais assez irrégulier par ailleurs.

Nous avons simulé le comportement électrostatique en portant le plan conducteur à 1 GV

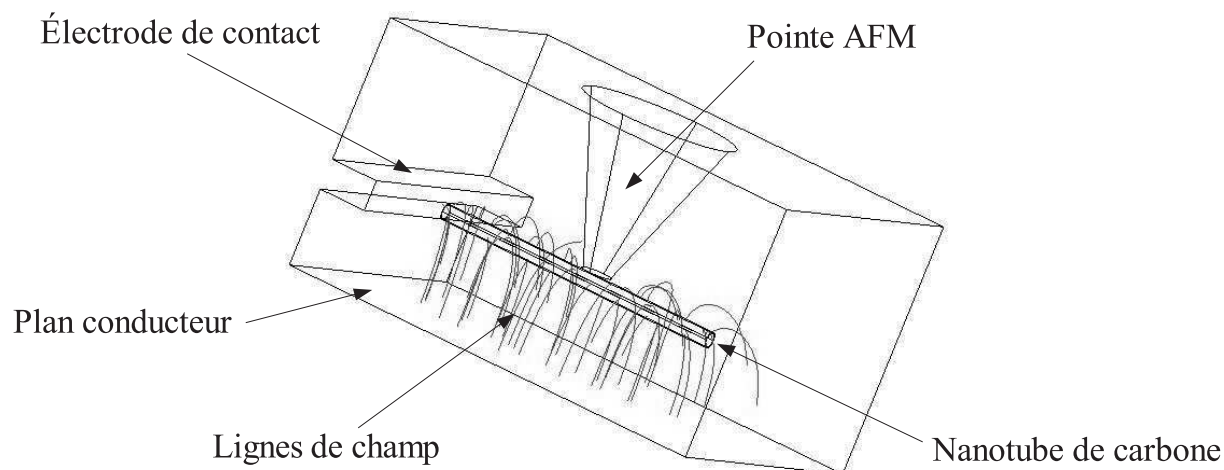


FIG. A.1 – Construction géométrique pour le simulateur FEMLAB du dispositif expérimental #8 (voir tab. 5.1). Le NTC levier est fixé par une électrode à 230 nm au dessus du plan conducteur. La pointe AFM (servant à mesurer expérimentalement la déflexion du NTC) est représentée par un tronc de cône. En rouge : quelques lignes de champ électrostatique simulées.

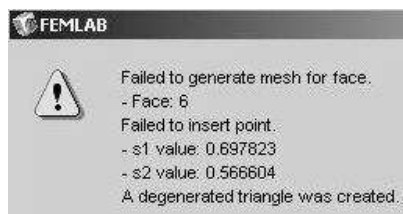


FIG. A.2 – Message d'erreur affiché par FEMLAB lorsqu'on demande un maillage automatique avec les dimensions de la géométrie de la fig. A.1 exprimées en nanomètre.

(équivalent à 1V à l'échelle nanométrique) et nous avons extrait des résultats, la répartition de la densité surfacique de charge σ à la surface du nanotube en fonction de l'angle θ par rapport à une perpendiculaire au plan conducteur (fig. A.4 a). Les valeurs sont en majorité négatives comme on peut s'y attendre (le nanotube est à 0 V et le plan à une tension positive). L'angle $\theta = 0$ correspond au point du NTC en regard du plan conducteur. On note deux ensembles de points : d'une part des points qui forment une courbe assez régulière, allant de $-1,35 \cdot 10^{-7} \text{ C/m}^2$ pour $\theta = 0$, à $-1 \cdot 10^{-7} \text{ C/m}^2$ pour $\theta = \pi$, et d'autre part des points isolés, sont répartis de façon erratique, avec des valeurs importantes, et même positives pour certaines. Pour préciser les choses, nous avons relevé la position spatiale des points. Le résultat est sur la figure A.4 b. On retrouve les points correspondants à la courbe de la figure précédente sous la forme d'une bande dense et uniforme. Les points isolés quant à eux sont localisés près de $X = 250$ et aux extrémités du NTC. Rien a priori ne peut expliquer ce comportement, si ce n'est des problèmes

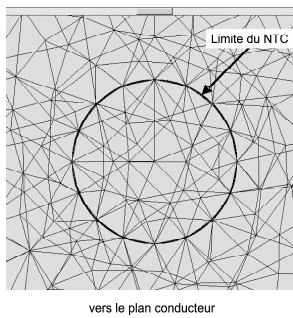


FIG. A.3 – Maillage généré automatiquement par FEMLAB autour du NTC en 2D. Le maillage est régulier autour du NTC, et assez irrégulier par ailleurs.

lors du calcul de la densité. Celle-ci est déduite du potentiel par dérivation. Dans un plan X0Y, on a :

$$\sigma = D_{\perp} = -\varepsilon_0 \sqrt{\left(\frac{\partial V(X,Y,Z)}{\partial Y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V(X,Y,Z)}{\partial Z}\right)^2}. \quad (\text{A.1})$$

On sait qu'une dérivation est souvent très « bruitée » et on comprend que le maillage visualisé sur la figure A.3 engendre du « bruit ».

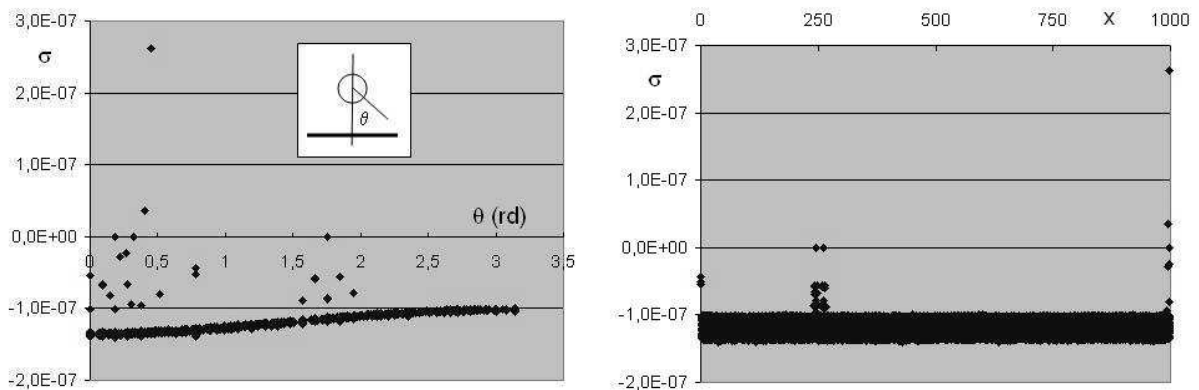


FIG. A.4 – Calcul de la densité surfacique de charge σ du NTC dans le cas du maillage de la fig. A.3 en fonction de l'angle θ autour du NTC (a), et en fonction de l'abscisse X le long du NTC (b).

Un moyen pour contourner cette difficulté serait certainement de forcer le maillage à la main

A.1. MAILLAGE

mais cela suppose également de « rentrer » dans le logiciel. Pour imposer un meilleur maillage, nous avons introduit un cylindre concentrique au NTC, appelé cylindre de contrôle, d'un diamètre r légèrement supérieur à D (ici 48 nm pour un NTC de 42 nm de diamètre). Le maillage autour du nanotube dans un plan perpendiculaire à son grand axe est représenté sur la figure A.5. On peut noter un maillage plus fin et plus régulièrement réparti autour du diamètre.

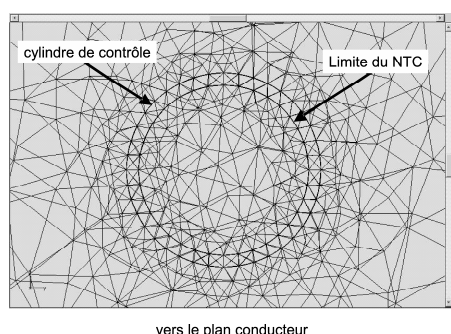


FIG. A.5 – Maillage généré automatiquement par FEMLAB autour du NTC en 2D alors qu'on a introduit un cylindre de contrôle concentrique au NTC. Le maillage autour du NTC est plus fin et plus régulier que le maillage de la fig. A.3.

La répartition de la densité surfacique de charge σ à la surface du nanotube en fonction de l'angle par rapport à une perpendiculaire au plan conducteur est représentée sur la figure A.6 a. Ici, toutes les valeurs sont bien négatives. On a un premier ensemble de points très comparable à ce que l'on avait sur la figure A.4 a. On a également quelques points dispersés, mais beaucoup moins que dans le cas précédent. Il est toutefois difficile d'exploiter la courbe sans la « nettoyer » des points qui semblent aberrants. Mais comment les choisir ?

En fait, une alternative est d'utiliser notre cylindre de contrôle. Le potentiel sur le cylindre de contrôle se place sur une courbe très régulière que l'on peut approximer par un polynôme du troisième degré avec un coefficient de régression très proche de 1 (fig. A.6 b). C'est ce potentiel que nous avons utilisé pour calculer le profil de la force électrostatique dans la section 4.2.2 du chapitre 4.

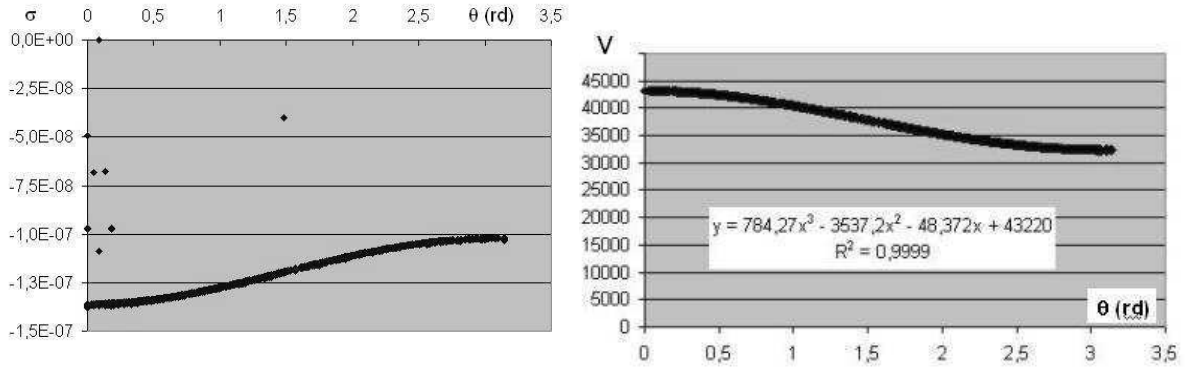


FIG. A.6 – a) Densité surfacique de charge σ simulée avec le maillage fin de la fig. A.5 en fonction de l'angle de rotation θ . Le résultat est moins bruyant que dans le cas du maillage de la fig. A.3, mais il reste quelques points erratiques. b) Simulation du potentiel électrostatique V sur le cylindre de contrôle concentrique au NTC en fonction de l'angle de rotation θ . Le résultat est sans bruit et peut être ajusté par un polynôme d'ordre trois avec un très bon coefficient de régression.

A.2 Volume simulé

La taille maximale du volume possible pour la simulation d'un NTC d'une dizaine de nanomètre de diamètre est de l'ordre du micromètre au cube (en fait, 10 m et cube de 1 km de côté en échelle métrique). Cette limitation, compte tenu des conditions aux limites, agit sur la répartition du potentiel. En fait, la condition $E_{\perp} = 0$ à l'infini est ici ramenée aux limites du volume simulé.

Voyons tout d'abord le cas d'un NTC seul au-dessus d'un plan conducteur, sans électrode et sans pointe AFM. On traite alors le problème en 2D. Les résultats des simulations pour deux surfaces de tailles différentes (1000×750 et 10000×10000), sont reportés sur la première ligne du tableau A.1. On voit que si on limite la surface, on introduit une erreur en excès.

En réalité, la géométrie est plus compliquée car il y a les électrodes et la pointe AFM qui modifient les conditions aux limites. On a repris les simulations précédentes en y ajoutant la pointe. Dans ce cas, pour une même taille de surface simulée, la simulation en 2D dans le plan de la pointe et perpendiculaire à l'axe du NTC montre que la présence de cette dernière diminue sensiblement l'erreur, par rapport au cas simple sans la pointe. Les résultats sont reportés sur la deuxième ligne du tableau A.1. En fait, il en est de même avec les électrodes de contacts qui imposent localement, elles aussi, des conditions aux limites. Cela permet d'utiliser des volumes de simulation de dimension raisonnable avec une assez bonne précision sur le résultat de la force.

A.2. VOLUME SIMULÉ

| F [$\mu\text{N}/\text{m}$] | calcul | | | |
|------------------------------|------------|---|--|--|
| | analytique | $1\ \mu\text{m} \times 0,75\ \mu\text{m}$ | $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ | $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ |
| sans pointe | 10 | 13 | | 10 |
| avec pointe | | 19 | 20 | 20 |

TAB. A.1 – Résultats des simulations (2D) de la force électrostatique dans un plan perpendiculaire au NTC en fonction de la taille de la surface de simulation, sans la pointe AFM ou avec (20 nm au-dessus du NTC.). Le calcul analytique permet de normaliser les résultats de façon à pouvoir les comparer.

En conclusion, avec les électrodes de contact et avec la pointe AFM, simuler un volume total de l'ordre de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ est suffisant pour avoir des résultats fiables à moins de 5% près sur la force électrostatique.

Annexe B

Scaling Law in Carbon Nanotube Electromechanical Devices

Scaling Law in Carbon Nanotube Electromechanical Devices

R. Lefèvre,¹ M. F. Goffman,^{1,*} V. Derycke,¹ C. Miko,² L. Forró,² J. P. Bourgoïn,¹ and P. Hesto³¹Laboratoire d'Electronique Moléculaire, CEA-DSM SPEC, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France²EPFL, CH-1015, Lausanne, Switzerland³Institut d'Electronique Fondamentale, CNRS, Université Paris 11, UMR 8622, F-91405 Orsay, France

(Received 13 April 2005; published 26 October 2005)

We report a method for probing electromechanical properties of multiwalled carbon nanotubes (CNTs). This method is based on atomic force microscopy measurements on a doubly clamped suspended CNT electrostatically deflected by a gate electrode. We measure the maximum deflection as a function of the applied gate voltage. Data from different CNTs scale into an universal curve within the experimental accuracy, in agreement with a continuum model prediction. This method and the general validity of the scaling law constitute a very useful tool for designing actuators and in general conducting nanowire-based nanoelectromechanical systems.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.185504

PACS numbers: 85.85.+j, 46.70.Hg, 62.25.+g

Carbon nanotubes (CNTs) are promising candidates for designing and developing nanoelectromechanical systems (NEMS) because they combine excellent electronic and mechanical properties. High conductivity of CNTs allows for designing simple sensing and actuation systems based on the direct electrostatic coupling with metallic gates. Their exceptional stiffness, low mass, and dimensions ensure operating frequencies in the GHz range making them suitable for a number of applications [1]. Some prototypes of CNT-based NEMS such as memory devices [2], nanotweezers [3], high frequency oscillators [4], and actuators [5] have already been demonstrated. Theoretical studies of CNT-based switches have been recently published [6–8]. Particularly interesting are molecular dynamics simulations of Dequesnes and co-workers [6] which have made evident the validity of continuum models (beam theory) in describing CNT deformation when its length/diameter ratio is larger than 10. This is a very important point because it simplifies the description of CNT mechanical deflection avoiding expensive and time consuming atomistic simulations. However, designing CNT-based NEMS requires a very precise knowledge of the static deflection under actuation. Since in most of the CNT-based NEMS actuation is electrostatic, the relevant parameters are: the geometry of the CNT (inner and outer diameter, length), its Young's modulus Y , and the geometry of the device which conditions the CNT gate(s) electrostatic coupling and thus the actuation efficiency. The interplay between the different geometrical parameters indeed makes theoretical prediction tools indispensable to properly scale any practical device based on suspended CNTs. Comparison with experiments is equally important both to evaluate the validity of the predictions and precisely measure Y , since it determines most of the static and dynamic properties of CNTs.

In this Letter, we report an on-chip test method for measuring the deflection of suspended and electrostatically actuated CNTs. We develop a theoretical framework for the modelization of the electromechanical behavior of

CNTs based on continuum models and validate it experimentally using that test method. Furthermore, we determine the CNT-Young's modulus [9–13] very precisely. The heart of the system is a doubly clamped suspended CNT three-terminal device (see Fig. 1) deflected by an electrostatic force induced by a back gate. In this geometry, van der Waals forces [6] can be neglected. The CNT deflection only depends on its physical properties and on the electrostatic environment given by the connecting and gate electrodes, thus allowing a quantitative comparison with calculations. We measured the maximum deflection u_{MAX} ($u_{\text{MAX}} \equiv H - y(L/2)$) [see Fig. 1(a)] of a suspended

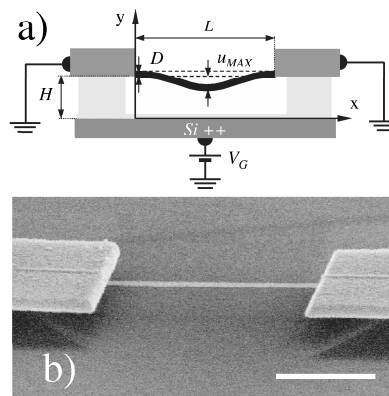


FIG. 1. (a) Schematic picture of a nano-electromechanical doubly clamped suspended CNT three-terminal device. The distance between the CNT and the back-gate electrode is labeled as H . L denotes the suspension length and D the external diameter of the CNT. The deviation from the straight line is denoted by $y(x)$. (b) SEM image of a typical device used in AFM experiments (scale bar: 500 nm). The CNT is connected with two metallic electrodes, used both as conducting electrodes and anchor pads. The heavily n doped Si substrate (10^{19} cm^{-3}) acts as a back gate.

multiwalled CNT as a function of the applied gate voltage V_G . We show that data from different CNTs (with different diameters D and lengths L) scale into a universal curve within experimental uncertainties. This scaling law that we derived from continuum beam theory when $u_{\text{MAX}} \ll D$ can be extended to the $u_{\text{MAX}} \geq D$ range, where the induced stress T due to elongation of the CNT becomes important. Furthermore, it is also valid in the general case where there is an electrostatic force profile applied along the CNT. The set of consistent data allows us to accurately determine $Y = 0.41 \pm 0.05$ TPa. Our method and the general validity of the scaling law constitute a very important outcome for designing conducting nanowire-based NEMS.

A schematic diagram and a typical SEM picture of a CNT-based device are presented in Fig. 1. A multiwalled CNT of diameter D is clamped by two metallic pads and suspended over a length L on top of a highly doped silicon substrate that acts as a gate. The distance between the CNT and the gate is fixed by the sacrificial silicon dioxide layer thickness H (230 nm in the present case). The multiwalled CNTs used were synthesized by arc-discharge evaporation and carefully purified to remove amorphous carbon and graphitic nanoparticles [14]. The samples were fabricated as follows: some droplets of a sonicated suspension of CNTs in dichloroethane ($50 \mu\text{g/ml}$) are deposited on an oxidized Si wafer, and blown dry after 1 minute under nitrogen flow. Atomic force microscopy (AFM) [15] is used to image, select, and locate CNTs with respect to prepatterned alignment marks. Selected CNTs are then connected with two electrodes designed by electron beam lithography, and deposited by thermal evaporation of gold (70 nm) with a chromium adhesion layer (0.5 nm). These metallic electrodes are used both as conducting electrodes and anchor pads. The sample is dipped in buffered HF (BHF) to remove all the SiO_2 underneath CNTs, rinsed in deionized (DI) water and ethanol, and dried on a hot plate at 50°C .

The sample is mounted in a commercial AFM equipped with a conducting tip. CNTs and AFM tip are grounded, in order to avoid any electrostatic interaction between them [16]. To measure the deflection of the CNT when a voltage V_G is applied to the back-gate electrode, the AFM is used in the tapping mode. The experimental setup is depicted in the inset of Fig. 2. The AFM tip is placed and immobilized [17] at the center of the CNT. The feedback voltage applied to the piezoelectric element V_{piezo} that controls the vertical position of the tip is monitored as a function of V_G . Figure 2 shows a typical result for a suspended CNT, 600 nm long and 10 nm in diameter (device #1). As $|V_G|$ increases, the CNT deflects downwards, the AFM tip has more room to oscillate, and the oscillation amplitude increases. To keep constant the tip oscillation amplitude, a positive V_{piezo} is applied by the AFM electronics. The measured V_{piezo} , proportional to the deflection of the CNT, is found to vary as V_G^2 . This is expected for a CNT that follows the Hooke's law, because the applied force is

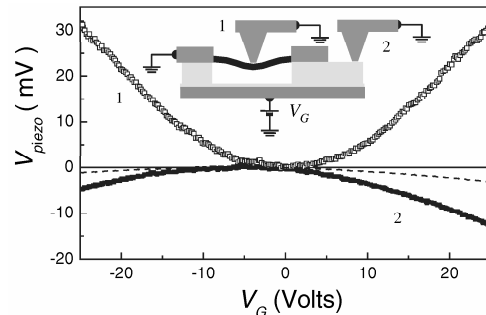


FIG. 2. Feedback voltage applied to the piezoelectric element V_{piezo} as a function of the gate voltage V_G at two different positions on device #1 ($L = 600$ nm, $D = 10$ nm): 1 at the middle of the CNT; 2 on the sacrificial oxide of the silicon substrate (see inset). In the first case, increasing $|V_G|$ produces the deformation of the CNT, the cantilever tip has more room to oscillate, and the oscillation amplitude increases. To maintain constant the oscillation amplitude of the tip (tapping mode), a positive V_{piezo} is applied by the feedback loop. Conversely, in the second case, increasing $|V_G|$ increases the attractive electrostatic force between the tip and the substrate, the oscillation amplitude decreases and a negative V_{piezo} is applied by the feedback loop. The actual CNT deflection is obtained by subtracting from the curve measured at position 1 the one measured at position 2 previously divided by the relative permittivity of the silicon dioxide (dotted line).

proportional to V_G^2 [see Eq. (3) below]. The AFM tip position is also influenced by the electrostatic attraction to the substrate. Indeed, when the tip is placed on the sacrificial silicon dioxide layer at the same CNT-gate distance (position 2 in Fig. 2), increasing $|V_G|$ increases the attractive electrostatic force between the tip and the substrate, the oscillation amplitude decreases, and a negative V_{piezo} is applied by the feedback loop. The genuine CNT deflection is obtained by subtracting from the curve measured at position 1 the one measured at position 2 previously divided by the relative permittivity of the silicon dioxide (dotted line in Fig. 2) [18].

We repeated the experiment on four devices with different L and D parameters [19]. Using the calibration of the piezoelectric element [20] (243.8 nm/V) the deflection of the CNT, u_{MAX} , can be obtained as a function of the applied V_G . Figure 3(a) shows results for three different devices: #1 ($L = 600$ nm, $D = 10$ nm), #2 ($L = 770$ nm, $D = 13.5$ nm), and #3 ($L = 480$ nm, $D = 10$ nm). The parabolic behavior is made evident in this log-log scale representation (the dotted line is a guide to the eye with V_G^2 dependence).

The strong dependence of $u_{\text{MAX}}(V_G)$ on different CNT parameters (L and D) can be understood using a continuum beam equation [21] for describing the deflection of the CNT [denoted by $y(x)$] when an electrostatic force per unit length F_{elec} is applied. In reduced units ($y = y/D$

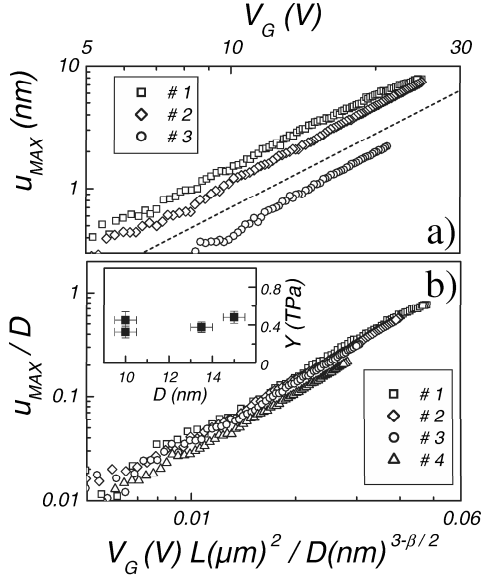


FIG. 3. (a) Maximum deflection u_{MAX} as a function of V_G for devices #1 ($L = 600$ nm, $D = 10$ nm), #2 ($L = 770$ nm, $D = 13.5$ nm), and #3 ($L = 480$ nm, $D = 10$ nm). Dashed line: guide to the eye that has V_G^2 dependence. (b) u_{MAX} as a function of V_G rescaled using Eq. (4) (see text) for four different devices: #1, #2, #3, and #4 ($L = 730$ nm, $D = 15$ nm). Inset: calculated Young's modulus obtained from the scaling constant K [Eq. (4)] for the four devices. Error bars are estimated from the uncertainty on L and D .

and $x = x/L$ this equation reads

$$\frac{d^4 y}{dx^4} - \frac{TL^2}{YI} \frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{L^4}{YID} F_{\text{elec}}(y, D, V_G). \quad (1)$$

Here Y is the Young's modulus [typically of the order of 1 TPa [9–13]] and I the moment of inertia of the CNT approximated [22] by $I = \pi D^4/64$. T is the stress force induced by elongation of the CNT when the electrostatic force $F_{\text{elec}}(y, D, V_G)$ is applied. T can be calculated by

$$T = \frac{\pi D^4 Y}{8L^2} \int_0^1 \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 dx. \quad (2)$$

To solve Eq. (1), we have to assume that the stress force T has a constant value, which is obtained later from the self-consistent condition [Eq. (2)]. The electrostatic force $F_{\text{elec}}(y, D, V_G)$ can be modeled by considering the electrostatic energy $E_{\text{elec}} = \frac{1}{2} C(y, D) V_G^2$ and the principle of virtual work [23], $C(y, D)$ being the capacitance per unit length of a CNT above a metallic plane. This force has the form:

$$F_{\text{elec}}(y, D, V_G) = \frac{2\pi\epsilon_0 V_G^2}{D} g(2y). \quad (3)$$

Where ϵ_0 is the permittivity of vacuum and $g(t) = [\sqrt{t(t+2)} \ln^2(1+t + \sqrt{t(t+2)})]^{-1}$. This function can be well approximated in the range of practical interest [24] by $g(t) = At^{-\beta}$ with $A = 0.270$ and $\beta = 1.456$. Since in our case $H \gg u_{\text{MAX}}$, considering the electrostatic force (at a given V_G) as a constant is a good approximation. This is strictly true for an infinite geometry. Indeed, the contacting electrodes modify the electrostatic force near the CNT-metal interface due to screening and the AFM tip (in spite of being at the same potential as the CNT) modifies the electrostatic force near its position. We calculated the electrostatic force profile that builds up by 3D numerical simulations (FEMLAB) of our structures. It turns out that the deflection of the CNT produced by the electrostatic force profile is equivalent to the one generated by a constant force $F_{\text{elec}}(H, D, V_G)$ times a correcting factor. This factor C_{FP} is: 1.26 for device #1, 1.28 for device #2, 1.45 for device #3, and 1.21 for device #4 ($L = 730$ nm, $D = 15$ nm) [25].

It is interesting to note that the second term in Eq. (1) is negligible [26] at low V_G , where $u_{\text{MAX}} \ll D$. In this limit the maximum deflection is well approximated by

$$\frac{u_{\text{MAX}}}{D} = K \left(\frac{V_G L^2}{D^{3-\beta/2}} \right)^2, \quad K = \frac{C_{\text{FP}} A \epsilon_0 (2H)^{-\beta}}{3Y}. \quad (4)$$

Figure 3(b) depicts the results on the four devices rescaled using Eq. (4). The curves indeed collapse onto a single curve within the experimental accuracy in determining L and D . This finding implies that Y is nearly the same for all the devices investigated, in agreement with theoretical predictions [27]. Furthermore, it allows a quantitative determination of the Young's modulus as shown in the inset of Fig. 3(b), where the points represent Y calculated from the data using Eq. (4) for the four devices investigated. The average Y value obtained from these experiments is 0.41 ± 0.05 TPa. This value is smaller than expected compared to previous measurements, although it is statistically indistinguishable from the one obtained by Salvétat *et al.* [12] on the same source of CNTs. One possible explanation might be defects induced either by the purification treatment or by the lithographic steps. Experiments are underway to examine these issues.

In order to explore the validity of the scaling law predicted and experimentally observed at low deflections, we solved Eq. (1) on a larger V_G range. Figure 4(a) shows the calculated maximum deflection of the CNT (u_{MAX}) as a function of V_G for the structure depicted in Fig. 1(a). Different curves correspond to different D, L parameters (experimentally accessible) for a fixed H value. Since H is still much greater than u_{MAX} , considering the electrostatic force along the CNT as a constant remains a good approximation. Notice the large variation of $u_{\text{MAX}}(V_G)$ when L or D varies. This simply reflects the strong dependence on geometrical parameters. Now, if the curves depicted in Fig. 4(a) are rescaled according to Eq. (4) a collapse onto a single curve is made evident [see Fig. 4(b)]. This scaling

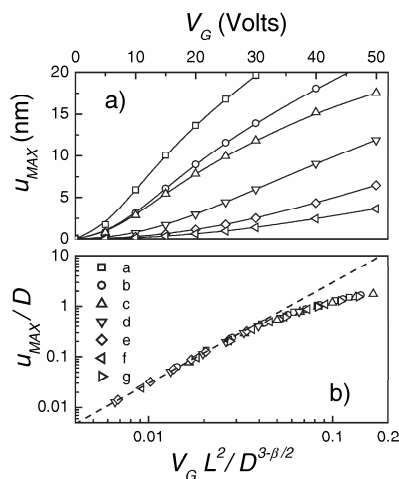


FIG. 4. (a) Calculated maximum deflection u_{MAX} as a function of V_G for different L , D parameters: a ($L = 1200$ nm, $D = 13$ nm), b ($L = 1000$ nm, $D = 13$ nm), c ($L = 800$ nm, $D = 10$ nm), d ($L = 800$ nm, $D = 15$ nm), e ($L = 800$ nm, $D = 20$ nm), f ($L = 500$ nm, $D = 13$ nm), g ($L = 800$ nm, $D = 8$ nm). (b) Same results rescaled according to Eq. (4) (see text). Dashed line: analytical result obtained for induced stress $T = 0$.

law, expected at low V_G as shown above, proves to be valid in the whole range investigated. This striking result observed for a constant force per unit length can be generalized to the case of multiple gates as long as the functional form of the force profile along the CNT is the same for devices with different L and D [25].

In conclusion, we have presented an accurate method for probing the electromechanical properties of suspended nanotubes and measuring the Young's modulus using a conducting AFM on a simple test bench structure. In this method the maximum deflection u_{MAX} of the CNT is measured as a function of an electrostatic force controlled by V_G . It was shown that $u_{MAX}(V_G)$ can be rescaled into a universal curve that only depends on the geometrical parameters of the structure (L , D , and H) and on Y . This scaling law, together with our on-chip method, constitutes a very useful tool for designing actuators and in general CNT-based NEMS where a precise knowledge of static deflection is required. We note that the principle of the method used here can be extended to other geometries like that of suspended cantilever or multiple gate structures.

We thank D. Dulić for critical reading of the manuscript. The research has been supported by ACI "nanosciences et nanotechnologies" programs (CNRS) and the Swiss National Science Foundation and its NCCR "Nanoscale Science."

*Corresponding author.

Email address: goffman@cea.fr

- [1] A.N. Cleland, *Foundations of Nanomechanics* (Springer-Verlag, Berlin, 2003).
- [2] T. Rueckes *et al.*, *Science* **289**, 94 (2000).
- [3] P. Kim and C. M. Lieber, *Science* **286**, 2148 (1999).
- [4] V. Sazonova *et al.*, *Nature (London)* **431**, 284 (2004).
- [5] R. H. Baughman *et al.*, *Science* **284**, 1340 (1999).
- [6] M. Dequesnes, S.V. Rotkin, and N.R. Aluru, *Nanotechnology* **13**, 120 (2002).
- [7] J.M. Kinaret, T. Nord, and S. Viefers, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1287 (2003).
- [8] S. Sapmaz *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 235414 (2003).
- [9] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, *Nature (London)* **381**, 678 (1996); B. Babic *et al.*, *Nano Lett.* **3**, 1577 (2003).
- [10] P. Poncharal *et al.*, *Science* **283**, 1513 (1999).
- [11] E. W. Wong, P.E. Sheehan, and C.M. Lieber, *Science* **277**, 1971 (1997).
- [12] J.P. Salvetat *et al.*, *Appl. Phys. A* **69**, 255 (1999).
- [13] B.G. Demczyk *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A* **334**, 173 (2002).
- [14] J.M. Bonard *et al.*, *Adv. Mater.* **9**, 827 (1997).
- [15] No scanning electron microscopy was used to avoid any damage on CNTs; see for more details, F. Beuneu *et al.*, *Phys. Rev. B* **59**, 5945 (1999).
- [16] In general a static charge can be present even when the tip and the CNT are at the same ground potential. These charges, related to the difference between work functions of the materials involved, are equilibrated each time the tip and the CNT enter into contact during the oscillation of the tip.
- [17] Scanning in the plane is switched off. The system is stable enough to ensure a reproducible result.
- [18] We proved this fact by performing an experiment on the same CNT with two different cantilevers with different sensitivity to the tip-gate attraction.
- [19] L was estimated from SEM images of the devices and D from AFM images before CNT suspension.
- [20] This value takes into account the electronic gain of the AFM controller.
- [21] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (Pergamon, New York, 1986).
- [22] In general I is estimated with $\pi(D^4 - D_i^4)/64$, where D_i is the inner diameter of the CNT. However, the value of K (see text) is insensitive to D_i , because when $D_i/D = 1/3$, which is an extreme case, K differs only by 1% as compared with $D_i = 0$.
- [23] R.P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics* (Addison Wesley, Reading, MA, 1977), Vol. III.
- [24] In our case this region was taken in the $10 < y < 50$ range. The slight dependence of β on y does not change any conclusion of our work.
- [25] M. F. Goffman *et al.* (to be published).
- [26] See Ref. [21], p. 79.
- [27] Jian Ping Lu, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1297 (1997).

Annexe C

Réalisation d'interrupteurs électromécaniques à base de nanotubes de carbone multiparois

Self-assembled switches based on electroactuated multiwalled nanotubes

E. Dujardin,^{a)} V. Derycke,^{b)} M. F. Goffman, R. Lefèvre, and J. P. Bourgoin
Laboratoire d'Electronique Moléculaire, CEA-DSM, SPEC, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

(Received 28 April 2005; accepted 12 September 2005; published online 3 November 2005)

A fabrication process for nanoelectromechanical systems (NEMS) based on multiwalled carbon nanotubes (CNTs) suspended across metallic trenches is described. The process is versatile and allows the production of CNT-NEMS with singly or doubly clamped nanotubes at an adjustable height above a bottom electrode. When a voltage bias is applied between the nanotube and the bottom electrode, the devices act as very efficient electrical switches. Surface functionalization of the bottom electrode with a self-assembled monolayer is implemented to improve the switching reversibility. Moreover, it opens opportunities to use these CNT-NEMS as a vertical cross-bar junction for molecular electronics studies. © 2005 American Institute of Physics.
[DOI: 10.1063/1.2126805]

The current development of nanoelectromechanical systems (NEMS) is motivated not only by their potential as nanoscale sensors and actuators¹ but also as a means to implement electronic and mechanical functionality at the nanoscale.² In particular, NEMS switches are seen as key devices for future random access memory technologies and fast switching in communication networks since they can be operated at much higher frequencies than their micrometric counterparts (MEMS).^{1,3} Several technical realizations and application perspectives have been reported in the recent literature, and it is noticeable that a majority of them are based on carbon nanotubes (CNTs). CNTs are indeed ideal candidates for the bottom-up fabrication of NEMS devices due to their well-characterized chemical and physical structures, and exceptional mechanical and electrical properties. CNT-based NEMS are predicted to operate in the GHz range and to be tunable over a large frequency span.³ Pioneering works recently demonstrated the fabrication of various types of CNT-NEMS, including nanotweezers,⁴ random access memory,⁵ high-frequency oscillators⁶ and three terminal nanorelays.^{7,8} Theoretical studies of two- or three-terminal switches consisting of singly or doubly clamped, suspended nanotubes have also been reported.^{3,9-11} These studies point out that the electromechanical behavior of the device critically depends on the geometrical factors: the tube-electrode gap, h , the length of the suspended section, L , the electrode width, W , and the nanotube diameter, d . In order to exploit the exceptional switching characteristics of such devices, these parameters have to be controlled with accuracy, the most challenging being the adjustment of the zero-bias CNT-bottom electrode gap down to a few nanometers. So far only one study has reported a technological answer to this challenge.¹²

In this letter, we describe a parallel, versatile self-assembly technique to produce singly or doubly clamped multiwalled nanotubes (MWNTs) positioned across a metallic trench with a nanotube-metal vertical spacing that can be controlled down to a few nanometers. Among several potential devices, we validate this fabrication process by producing electromechanical switches consisting of cantilever

nanotubes actuated by the underlying electrode. The switching characteristics of these CNT-NEMS are presented in detail.

The principle of the MWNT-based NEMS fabrication technique is described in Fig. 1 and involves four nanofabrication steps. Namely, a bottom electrode is buried in SiO₂ inside a trench so that the metal surface lies at a controlled distance (typically 1–10 nm) below the wafer surface [Fig. 1(a)].¹³ Second, the wafer silica surface is patterned with 100 nm wide tracks of amino-functionalized silane perpendicular to the bottom electrode in order to direct the deposition of the MWNT considered as both top electrodes and active components of the NEMS device [Fig. 1(b)]. Finally, the nanotube is deposited above the buried electrode [Fig. 1(c)] and reconnected away from the trench [Fig. 1(d)]. Although this approach relies partially on serendipity for the nanotubes adsorption, it combines versatility and simplicity.

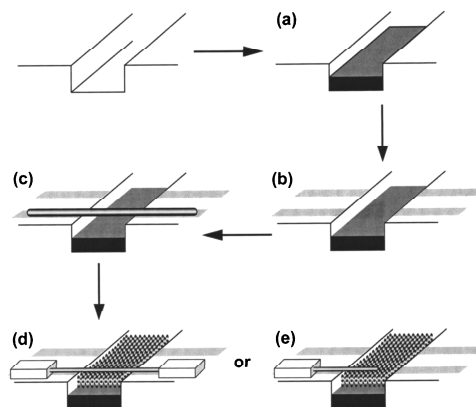


FIG. 1. Schematics of the fabrication process, starting with a reactive ion etching step. (a) The etched groove is partially filled with a Ti/Au electrode. (b) Perpendicular aminopropyltriethoxysilane (APTS) tracks define the preferential MWNT adsorption sites. (c) Single MWNT are positioned perpendicularly above the buried electrode. Microscopic leads then connect the MWNT to the contact pads in a doubly (d) or singly (e) clamped configuration. The final exposure to molecule solutions results in the formation of an ordered layer between the buried electrode and the suspended nanotube in either configuration.

^{a)}Present address: Nanosciences Group, CEMES/CNRS UPR 8011, 29 rue J. Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse Cedex 4, France.

^{b)}Electronic mail: derycke@drecom.cea.fr

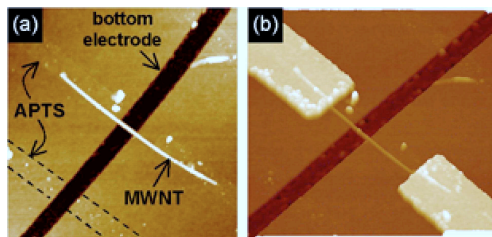


FIG. 2. (Color online) (a) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ AFM image of a MWNT on an APTS stripe across a trench corresponding to fabrication step (c). (b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ AFM image of a CNT-NEMS in a doubly clamped geometry [step (d)]. The buried gold electrode is 150 nm wide, 8 nm below the surface level. A single $1.6 \mu\text{m}$ long MWNT, 8 nm in diameter is suspended perpendicularly above the gold electrode and recontacted with gold leads.

Indeed, the aminosilane surface treatment not only promotes adsorption in specific sites but also induces an orientational bias so that MWNTs adsorb almost exclusively in a direction orthogonal to the buried electrode. Consequently, both bridging [Fig. 1(d)] and cantilever [Fig. 1(e)] MWNT configurations occur with a fair probability allowing the parallel production of either singly or doubly clamped CNT-NEMS without the tedious realignment step required when working with randomly dispersed nanotubes.

Practically, silicon wafers with a thermal oxide layer of 220 nm were first patterned by standard photolithography to define bonding pads and μm -size electrodes. Bottom electrodes with a 100–300 nm width and a $10 \mu\text{m}$ length were defined by electron-beam lithography. 20 ± 2 nm deep grooves were etched by Reactive Ion Etching (RIE) using SF_6 prior to metallization with Ti/Au. The adjustable distance between the MWNT electrode and the top of the metallic trench is defined by the difference between the etched height of the SiO_2 and the thickness of the evaporated metal.¹³ In order to direct the adsorption of MWNTs, silanization of the upper wafer surface through a PMMA mask was performed following a slightly modified version of a previously described procedure.^{14,15} Briefly, ten 2 to 6 μm long and 150 nm wide tracks across each buried electrodes were prepared by *e*-beam lithography. The chips were first cleaned by a short oxygen RIE treatment and subsequently exposed to ethylenediamine (EDA) and aminopropyltriethoxysilane (APTS) vapors for 15 min and 90 s, respectively. Full condensation of APTS was obtained by annealing the chip at 120°C for 25 min. These freshly prepared APTS tracks were fully protonated by exposure of the chips to trifluoroacetic acid vapors for 20 min. Activated chips were immediately immersed for 24 h in a freshly prepared MWNT suspension¹⁶ in *N*-methylpyrrolidone and rinsed with deionized water, acetone, and ethanol successively. Top contacts (Ti 1 nm/Au 25 nm) were then designed by *e*-beam lithography in a singly or doubly clamped geometry. The two-point resistances of the bottom electrode and of a doubly clamped MWNT were about 600 Ω and 30–100 k Ω , respectively. A typical example of such CNT-NEMS is shown in Fig. 2 corresponding to fabrication steps (c) and (d) in Fig. 1. It is worth mentioning that the deposition rates of MWNTs using this process are by far slower than the corresponding deposition of single-walled carbon nanotubes. Additional work is needed to increase the yield of MWNT deposition in order to reach an efficiency level compatible with the parallel

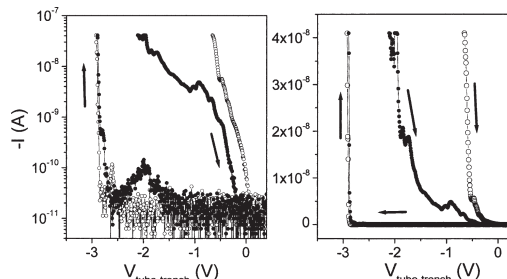


FIG. 3. Electrical measurements of a singly clamped MWNT in a cantilever geometry (log and linear scale). The arrows indicate the direction in the hysteresis cycle. The current increases suddenly from zero to a high value when the tube jumps in contact with the bottom electrode.

fabrication of arrays of suspended nanotubes. Nevertheless, the selectivity of the deposition is excellent, as no tubes are deposited outside the tracks.

Among the numerous NEMS devices that can be envisioned from this basic configuration, we first investigated the electromechanical switching behavior of singly clamped CNT in a cantilever geometry. Noticeably, a decanethiol self-assembled monolayer (SAM) was formed on the top of the buried electrode by immersing the sample with the suspended nanotubes into a 10^{-3} M decanethiol solution in ethanol [Figs. 1(d) and 1(e)]. The purpose of this SAM is detailed below. After careful rinsing in ethanol, the sample was taken to a probe station and electrical behavior was investigated at room temperature in air. Figure 3 displays transport measurements performed on a 22 ± 2 nm diameter nanotube suspended 4 ± 1 nm above the buried electrode over a 115 ± 5 nm length. Bias ramps were applied on the nanotube contact while the current was measured on the bottom electrode. When the bias is ramped from zero to -3 V, no current is measured until a threshold is reached, triggering an abrupt increase of the current up to several hundreds of nanoamperes.¹⁷ The switching events are also triggered for positive biases (data not shown), however, a slight asymmetry in the threshold (a few % possibly related to charges in the oxide nearby or to a local dipole induced by the SAM on the bottom electrode) can result in an onset at a slightly higher voltage. We choose to operate our devices at the smallest of the two bias thresholds. This switching behavior is stable and reproducible for tens of switching events before an increase in the threshold voltage is observed most probably due to electric field-induced modifications at the electrode–CNT interface, where $E > 10$ MV cm^{-1} .¹⁸ The abruptness of the current turn-on is striking on both linear and logarithmic representations of Fig. 3 with an increase in current by several orders of magnitude to within *ca.* 100 mV of bias change at a threshold bias of about -2.9 V. When the bias is ramped back from -3 V to zero, the current is locked in the high value until the bias reaches a turn-off threshold of *ca.* -0.5 V (open circles) and *ca.* -2 V (black circles). The observed electromechanical switching can be accounted for by modeling the electrostatic interaction between the nanotube and the bottom electrode as a simple capacitor, the interplate distance of which is free to vary upon applied voltage. When a bias is applied between a suspended nanotube and a bottom electrode, it is well established that the nanotube is attracted toward the electrode as a result of the electrostatic

forces.^{9–11} Beyond a critical deflection, the nanotube is expected to experience a mechanical instability, the so-called *pull in*, and to “jump to contact” with the bottom electrode. Note that such a “jump to contact” event should ideally result in an exactly vertical section in the I(V) curve. In the present case, the limited speed of the measured current increase is independent of the intrinsic abruptness of the switching event. It mainly results from the low-pass filter of the current amplifier we used to resolve the “off state” of the switch with good accuracy.¹⁹ Once the CNT lies on the trench electrode, the bias is ramped back to lower absolute values. Several forces are then exerted on the nanotube: the elastic force that opposes the bending and that is balanced by the combination of the decreasing attractive electrostatic force, the attractive van der Waals interaction with the surface, and the attractive capillary force in the presence of a thin water layer on the surface in ambient conditions. In order to minimize the effects of the last two forces and to avoid irreversible sticking to the bottom electrode surface, a hydrophobic decanethiol SAM was grown on the gold surface. In these conditions, when the elastic force is no more compensated by the three other ones, the *pull-off* event takes place and the trench electrode current is switched off. The hysteresis of the electromechanical cycle is a direct consequence of the subtle balance between the different forces.^{9,11,20} It is determined by well-defined geometrical factors (d, L, h, W), by the Young’s modulus of the nanotube, and by the physical and chemical characteristics of the electrode–nanotube interface (e.g., the presence of a molecule or water layer), the later ones being obviously more difficult to control reproducibly from one switching event to the next. An improvement of the switching characteristics is expected to be achieved by modifying the electrode geometry in order to reduce the threshold voltage and by operating the device under vacuum. Experiments are currently underway to assess both issues. Furthermore, as a consequence of the SAM capping of the bottom electrode, the on-current was limited to moderate values corresponding to the tunneling current through a small barrier, hence obviating destructive high-current events.

Our SAM-functionalized devices can also be considered as cross-bar molecular junctions with adjustable electrode spacing. Indeed, since the h distance can be modulated by tuning the bias, we can, on purpose, produce samples where the nanotube is in direct but gentle contact with the molecular layer. Vertical molecular cross junctions have been the subject of intense research in the past few years due to their high applicative potential for programmable computing and ultradense memories. However, a recurrent concern with most fabrication protocols of such junctions is the risk of pinhole defect formation that can lead to shorted circuits upon deposition of the top metallic electrode. Our present approach obviates this risk by making use of a preformed nanotube top electrode. Measurements of the electrical characteristics of nanotube–molecule–electrode junctions based on the design presented here are beyond the scope of this letter and will be addressed separately.

In conclusion, we have demonstrated an efficient fabrication method to selectively position MWNTs at a controlled nanometric distance above bottom electrodes in trenches using a chemical self-assembly process. The potential of this fabrication process in the field of NEMS is demonstrated in

the case of an electromechanical switch, which shows exceptional switching characteristics presumably due to the *pull-in* instability. Such switches have been proposed as a basis for memory devices, however, this requires a precise control of the hysteresis loop between the turn-on and turn-off events. We showed that geometrical factors, in particular the nanotube–electrode gap, could be finely controlled and that capping the bottom electrode with a SAM layer helped, improving the device lifetime and reliability. A more systematic study based on varying d , h , and L is needed to fully evaluate the potential of this family of devices. These experiments as well as measurements in a controlled environment and the corresponding theoretical simulations are underway.

The authors thank D. Vuillaume, S. Auvray, E. Valentin, and S. Palacin for fruitful discussions and J. M. Bonard for providing us with high quality carbon nanotubes. This work was partially funded by the ACN-DIODEMOL project.

¹M. Roukes, *Phys. World* **14**, 25 (2001).

²A. Cho, *Science* **299**, 36 (2003).

³L. M. Jonsson, S. Axelsson, T. Nord, S. Viefers, and J. M. Kinaret, *Nanotechnology* **15**, 1497 (2004).

⁴P. Kim and C. M. Lieber, *Science* **286**, 2148 (1999).

⁵T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. L. Cheung, and C. M. Lieber, *Science* **289**, 94 (2000).

⁶V. Sazonova, Y. Yaish, H. Ustünel, D. Roundy, T. A. Arias, and P. L. McEuen, *Nature* **431**, 284 (2004).

⁷S. W. Lee, D. S. Lee, R. E. Morjan, S. H. Jhang, M. Sveningsson, O. A. Nerushev, Y. W. Park, and E. E. B. Campbell, *Nano Lett.* **4**, 2027 (2004).

⁸S. N. Cha, J. E. Jang, Y. Choi, G. A. J. Amaratunga, D. J. Kang, D. G. Hasko, J. E. Jung, and J. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 083105 (2005).

⁹M. Dequesnes, S. V. Rotkin, and N. R. Aluru, *Nanotechnology* **13**, 120 (2002).

¹⁰J. M. Kinaret, T. Nord, and S. Viefers, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1287 (2003).

¹¹L. M. Jonsson, T. Nord, J. M. Kinaret, and S. Viefers, *J. Appl. Phys.* **96**, 629 (2004).

¹²L. A. W. Robinson, S. B. Lee, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, D. A. Williams, D. G. Hasko, and H. Ahmed, *Microelectron. Eng.* **67–8**, 615 (2003).

¹³The accuracy in the trench etching (rate of 0.8 nm/s) and in the metal evaporation (rate of 0.1 nm/s) ensure that the process is highly reproducible. We estimate our precision in the final tube-bottom electrode separation to be approximately 2 nm.

¹⁴K. H. Choi, J. P. Bourgoin, S. Auvray, D. Esteve, G. S. Duesberg, S. Roth, and M. Burghard, *Surf. Sci.* **462**, 195 (2000).

¹⁵E. Valentin, S. Auvray, J. Goethals, J. Lewenstein, L. Capes, A. Filoramo, A. Ribayrol, R. Tsui, J. P. Bourgoin, and J. N. Patillon, *Microelectron. Eng.* **61–2**, 491 (2002).

¹⁶MWNT suspensions were obtained by sonicating 0.5 mg of purified samples in 5 ml of N-methylpyrrolidone for 4 h. The remaining aggregated nanotubes were removed by centrifugating the suspension (28 000 rpm for 10 min). The supernatant was collected and resonicated at low power for 17 h.

¹⁷The apparent saturation of the current in Fig. 3 is only due to the saturation of the current amplifier, the gain of which is kept at a high value to maintain a good accuracy in the measurement of the low-current part of the curve.

¹⁸Modifications of SAMs on gold by an intense and local electric field has been widely studied by STM. See, e.g., C. B. Gorman, R. L. Carroll, Y. He, F. Tian, and R. Fuijrer, *Langmuir* **16**, 6312 (2000) and references therein.

¹⁹The bandwidth of the current amplifier makes it difficult to distinguish the proposed *pull-in* mechanism from a rapidly varying current resulting from tunneling through a barrier of decreasing width. Both mechanisms involve the mechanical displacement of the nanotube and result in sharp switching, even though, *pull-in* characteristics are much sharper. However, calculations of the tunneling mechanism using reasonable geometrical parameters and barrier heights are unable to match the observed abruptness of the switching event, which strongly favors the *pull-in* picture.

²⁰H. J. Hwang and J. W. Kang, *Phys. Fluids* **27**, 163 (2005).

Bibliographie

- [1] S. Iijima, Helical microtubules of graphite carbon. *Nature*, volume 354, 1991, page 56.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl et R. E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, volume 318, 1985, pages 162–163.
- [3] R. Bacon, Growth, structure, and properties of graphite whiskers. *Journal of Applied Physics*, volume 31, 1960, pages 283–290.
- [4] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos et D. R. Huffman, Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, volume 347, 1990, pages 354–358.
- [5] S. Iijima et T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, volume 363, 1993, pages 603–605.
- [6] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez et R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, volume 388, 1993, pages 605–607.
- [7] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus, Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, volume 60, 1992, pages 2204–2206.
- [8] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus, Electronic structure of graphene tubules based on c₆₀. *Physical Review B*, volume 46, 1992, pages 1804–1811.
- [9] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap et C. T. White, Are fullerene tubules metallic? *Physical Review Letters*, volume 68, 1992, pages 631–634.
- [10] N. Hamada, S. Sawada et A. Oshiyama, New one-dimensional conductors – graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, volume 68, 1992, pages 1579–1582.
- [11] M. M. Treacy, T. W. Ebbesen et J. M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, volume 381, 1996, page 678.
- [12] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti et J. Bernholc, Structural flexibility of carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.*, volume 104 (5), 1996, pages 2089–2092.
- [13] Z. Yao, H. W. Ch. Postma, L. Balents et C. Dekker, Carbon nanotube intramolecular junctions. *Nature*, volume 402, 1999, pages 273–276.

- [14] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi et T. Thio, Electrical-conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, volume 382, 1996, pages 54–56.
- [15] J. Hu, M. Ouyang, P. Yang et C. M. Lieber, Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires. *Nature*, volume 399, 1999, pages 48–51.
- [16] Z. Yao, C.-C. Zhu, M. Cheng et J. Liu, Mechanical properties of carbon nanotube by molecular dynamics simulation. *Comp. Mat. Sci.*, volume 22, 2001, pages 180–184.
- [17] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. Delachapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee et J. E. Fischer, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, volume 388, 1997, pages 756–758.
- [18] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer et R. E. Smalley, *Science*, volume 273, 1996, pages 483–487.
- [19] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert et R. E. Smalley, *Chemical Physics Letters*, volume 243, 1995, page 49.
- [20] W. K. Maser, E. Munoz, A. M. Benito, M. T. Martínez, G. F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret et J.-L. Sauvajol, *Chemical Physics Letters*, volume 292, 1998, page 587.
- [21] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert et R. E. Smalley, *Chemical Physics Letters*, volume 260, 1996, page 471.
- [22] H. Cheng, F. Li, G. Su, H. Pan et M. S. Dreeslhauss, *Applied Physics Letters*, volume 72, 1998, pages 3282–3284.
- [23] J. Kong, A. M. Cassel et H. Dai, *Chemical Physics Letters*, volume 292, 1998, pages 567–574.
- [24] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith et R. E. Smalley, *Chemical Physics Letters*, volume 313, 1999, pages 91–97.
- [25] J.-F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, G. Van Tendeloo et J. B. Nagy, *Chem. Commun.*, volume 14, 1999, page 1343.
- [26] J.-F. Colomer, C. Stéphan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, Z. Konya, I. Willems, A. Fonseca, C. Laurent et J. B. Nagy, *Chemical Physics Letters*, volume 317, 2000, page 83.
- [27] S. Maryama, R. Kojima, Y. Miyauchia et M. Chiashia, S. Kohno, *Chemical Physics Letters*, volume 360, 2002, page 229.
- [28] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura et K. Tanigaki, *Nature*, volume 367, 1994, page 519.
- [29] Y. K. Chen, M. L. H. Green, J. L. Griffin, J. Hammer, R. M. Lago et S. K. Tsang, *Advanced Materials*, 1996.
- [30] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris et M. L. H. Green, *Nature*, volume 372, 1994, page 159.

- [31] H. Hiura, T. W. Ebbesen et K. Tanigaki, *Advanced Materials*, volume 7, 1995, page 275.
- [32] H. Chang et A. J. Bard, *Journal of American Chemical Society*, volume 113 - 5588, 1991.
- [33] R. Saito, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus, Physical properties of carbon nanotubes. Imperial College Press, London, 1998.
- [34] B. Bourlon, C. Miko, L. Forró, C. D. Glattli et A. Bachtold, Determination of the intershell conductance in multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, volume 93 - 176806, 2004.
- [35] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos et J. M. M. Treacy, Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B*, volume 58 (20), 1998, pages 14013–14019.
- [36] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte et W. A. de Heer, Electrostatic deflections and electro-mechanical resonances of carbon nanotubes. *Science*, volume 283, 1999, pages 1513–1516.
- [37] P. Jaroenapibal, D. E. Luzzi et S. Evoy, Transmission-electron-microscopic studies of mechanical properties of single-walled carbon nanotubes bundles. *Applied Physics Letters*, volume 85 (19), 2004, pages 4328–4330.
- [38] J. Gaillard, M. Skove et A. M. Rao, Mechanical properties of chemical vapor deposition-grown multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, volume 86 - 233109, 2005.
- [39] E. W. Wong, P. E. Sheehan et C. M. Lieber, Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, volume 277, 1997, page 1971.
- [40] J.-P. Salvetat, A. J. Kulik, J.-M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stockli, K. Metenier, S. Bonnamy, F. Beguin, N. A. Burnham et L. Forró, Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. *Advanced Materials*, volume 11 (2), 1999, pages 161–165.
- [41] J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stockli, N. A. Burnham et L. Forró, Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Physical Review Letters*, volume 82 (5), 1999, pages 944–947.
- [42] J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, , L. Forró, W. Benoit et L. Zuppiroli, Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, volume 69, 1999, pages 255–260.
- [43] D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith et R. E. Smalley, Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes. *Applied Physics A*, volume 74 (25), 1999, pages 3803–3805.
- [44] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni et T. F. Kelly, Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, volume 287, 2000, page 637.

- [45] B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl et R. O. Ritchie, Direct mechanical measurement of tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science & Engineering A*, volume 334, 2002, pages 173–178.
- [46] P. A. Williams, S. J. Papadakis, A. M. Patel, M. R. Falvo, S. Washburn et R. Superfine, Torsional response and stiffening of individual multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, volume 89 (25) 255502, 2002.
- [47] J. Cumings et A. Zettl, Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes. *Science*, volume 289, 2000, pages 602–604.
- [48] J. Cumings, P. G. Collins et A. Zettl, Peeling and sharpening multiwall nanotubes. *Nature*, volume 406, 2000, page 586.
- [49] M. F. Yu, B. I. Yakobson et R. S. Ruoff, Controlled sliding and pullout of nested shells in individual multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, volume 104, 2000, pages 8764–8767.
- [50] M. R. Falvo, G. J. Clary, M. R. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn et R. Superfine, Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature*, volume 389, 1997, pages 582–584.
- [51] Z. W. Pan, S. S. Xie, L. Lu, B. H. Chang, L. F. Sun, W. Y. Zhou, G. Wang et D. L. Zhang, Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, volume 74 (21), 1999, pages 3152–3154.
- [52] B. Babić, J. Furer, S. Sahoo, Sh. Farhangfar et C. Schönenberger, Intrinsic thermal vibrations of suspended doubly clamped single-wall carbon nanotubes. *Nano Letters*, volume 3 (11), 2003, pages 1577–1580.
- [53] A. Kis, G. Csányi, J.-P. Salvetat, T.-N. Lee, E. Coureau, A. J. Kulick, W. Benoit, J. Brugger et L. Forró, Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging. *Nature Materials*, volume 3, 2004, pages 153–157.
- [54] W. D. Shen, B. Jiang, B. S. Han et S. S. Xie, *Physical Review Letters*, volume 84, 2000, page 3634.
- [55] T. W. Tomblor, C. W. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. J. Dai, L. Lei, C. S. Jayanthi, M. J. Tang et S. Y. Wu, *Nature*, volume 405, 2000, page 769.
- [56] E. D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, J.-Y. Park, Brink M. et McEuen P. L., Tuning carbon nanotube bandgaps with strain. *Physical Review Letters*, volume 90 - 156401, 2003.
- [57] V. Sazonova, Y. Yaish, H. Üstünel, D. Roundy, T. A. Arias et P. L. McEuen, A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator. *Nature*, volume 431, 2004, pages 284–287.
- [58] P. Kim et C. M. Lieber, Nanotube nanotweezers. *Science*, volume 286, 1999, pages 2148–2150.

- [59] S. Akita, Y. Nakayama, S. Mizooka, Y. Takano, T. Okawa, Y. Miyatake, S. Yamanaka, M. Tsuji et T. Nosaka, Nanotweezers consisting of carbon nanotubes operating in an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, volume 79, 2001, pages 1691–1693.
- [60] Nishio M., Sawaya S., Akita S. et Nakayama Y., Carbon nanotube oscillators toward zeptogram detection. *Applied Physics Letters*, volume 86 - 133111, 2005.
- [61] A. M. Fennimore, T. D. Yuzvinsky, Wei-Qiang Han, M. S. Fuhrer, J. Cummings et A. Zettl, Rotational actuators based on carbon nanotubes. *Nature*, volume 424, 2003, pages 408–410.
- [62] B. Bourlon, D. C. Glattli, C. Miko, Forró et A. Bachtold, Carbon nanotube based bearing for rotational motions. *Nano Letters*, volume 4 (4), 2004, pages 709–712.
- [63] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C.-L. Cheung et C. M. Lieber, Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing. *Science*, volume 289, 2000, pages 94–97.
- [64] J. W. Ward, M. Meinhold, B. M. Segal, J. Berg, R. Sen, R. Sivarajan, D. K. Brock et T. Rueckes, A non-volatile nanoelectromechanical memory element utilizing a fabric of carbon nanotubes. *IEEE*, 2004, pages 34–38.
- [65] M. N. Lovellette, A. B. Campbell, H. L. Hughes, R. K. Lawrence, J. W. Ward, M. Meinhold, G. F. Carleton, B. M. Segal et T. Rueckes, Nanotubes memories for space applications. *IEEE Aerospace Conference Proceedings*, 2004, pages 2300–2305.
- [66] <http://www.nantero.com/products.html>.
- [67] J. M. Kinaret, T. Nord et S. Viefers, A carbon-nanotube-based nanorelay. *Applied Physics Letters*, volume 82 (8), 2003, pages 1287–1289.
- [68] L. M. Jonsson, T. Nord, J. M. Kinaret et S. Viefers, Effects of surface forces phonon dissipation in a three-terminal nanorelay. *Journal of Applied Physics*, volume 96 (1), 2004, pages 629–635.
- [69] S. N. Cha, Fabrication of a nanoelectromechanical switch using a suspended carbon nanotube. *Applied Physics Letters*, volume 86 - 083105, 2005.
- [70] L. M. Jonsson, S. Axelsson, T. Nord et S. and Viefers, High frequency properties of a cnt-based nanorelay. *Nanotechnology*, volume 15, 2004, pages 1497–1502.
- [71] H. W. Ch. Postma, Dynamic range of nanotube- and nanowire-based electromechanical systems. *Applied Physics Letters*, volume 86 - 223105, 2005.
- [72] B. Reulet, A. Yu. Kasumov, M. Kociak, R. Deblock, I. I. Khodos, Yu. B. Gorbatov, V. T. Volkov, C. Journet et H. Bouchiat, Acoustoelectric effects in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, volume 85, 2000, pages 2829–2832.
- [73] S. Sapmaz, Ya. M. Blanter, L. Gurevich et H. S. J. Van der Zant, Carbon nanotubes as nanoelectromechanical systems. *Physical Review B*, volume 67, 2003, page 235414.

- [74] J. F. et al. Davis, High-q mechanical resonator arrays based on carbon nanotubes. *IEEE-NANO*, volume 3rd IEEE conference on nanotechnology 2, 2003, page 635.
- [75] S. Auvray, *Transistors à base de nanotubes de carbone réalisés par auto-assemblage et leur optimisation chimique*. Thèse de doctorat, université Paris XI, 2004.
- [76] L. W. A. Robinson, S.-B. Lee, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, D. A. Williams, D. G. Hasko et H. Ahmed, Fabrication of self-aligned side gates to carbon nanotubes. *Nanotechnology*, volume 14, 2003, pages 290–293.
- [77] M. Dequesnes, S. V. Rotkin et N. R. Aluru, Calculation of pull-in voltages for carbon-nanotube-based nanoelectromechanical switches. *Nanotechnology*, volume 13, 2002, pages 120–131.
- [78] R. P. Feynman, R. B. Leighton et M. Sands, *The Feynman lectures on physics*, volume III. Addison Wesley, 1977.
- [79] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Theory of elasticity*. Pergamon Press, New-York, 1986.
- [80] B. Bourlon, C. D. Glatzli, B. Plaçais, J. M. Berroir, Forró L. et A. Bachtold, Geometrical dependence of high-bias current in multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, volume 92 - 026804, 2004.
- [81] J. P. Lu, Elastic properties of nanotubes and nanoropes. *Physical Review Letters*, volume 79 (7), 1997, page 1297.
- [82] D. C. Ruoff, R. S. and Lorents, Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon*, volume 33, 1995, pages 925–930.
- [83] T. Kuzumaki *et al.*, *Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, volume 77, 1998, pages 1461–1469.
- [84] M. Arroyo et T. Belytschko, Nonlinear mechanical response and rippling of thick multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, volume 91 - 215505, 2003.

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons cherché d'une part, à répondre à la question du dimensionnement des nanosystèmes électromécaniques (NEMS) à base de nanotube de carbone (NTC) multiparois, à la fois théoriquement et expérimentalement, et d'autre part, à appliquer le savoir-faire développé à la réalisation de composants de types interrupteurs.

Nous avons développé un modèle théorique pour décrire la déflexion d'un nanotube de carbone suspendu soumis à une force d'attraction électrostatique. Notre modèle montre qu'il existe une loi d'échelle reliant la déflexion électrostatique aux paramètres géométriques, électriques, et physiques des NEMS à base de NTC. Ce résultat constitue, en soi, un outil de dimensionnement pour la conception de ces dispositifs, car il permet de prédire leur comportement électromécanique sur une «large» gamme de paramètres opérationnels.

Parallèlement, nous avons mis au point des procédés de fabrication pour réaliser des nanostructures intégrant un NTC suspendu actionnable électrostatiquement. Parmi ces différentes structures, la plus simple a été utilisée pour sonder les propriétés électromécaniques des NTC multiparois. Nous avons développé une méthode basée sur l'utilisation d'un microscope à force atomique pour mesurer la déflexion en fonction de la tension électrique d'actionnement. Les résultats de ces mesures, pour différents NTC (différents diamètre et longueur), montrent clairement, et sans paramètre ajustable, l'existence de la loi d'échelle prédite par notre modèle théorique. À partir de ces mesures, nous avons extrait le module d'Young des NTC. Pour des diamètres inférieurs à 30 nm, celui-ci est constant et vaut en moyenne 400 GPa. Au-delà, nous observons une forte diminution qui pourrait s'expliquer par l'entrée dans un régime de déformation non-linéaire.

Enfin, nous montrons la réalisation d'un interrupteur électromécanique à base de NTC qui présente de bonnes caractéristiques de commutation.

Mots-clés : MEMS, NEMS, nanotubes de carbone multiparois, module d'Young, microfabrication, dimensionnement, déflexion électrostatique, microscope AFM.

Abstract

In this PhD thesis, we tackled theoretically and experimentally the problem of designing nanoelectromechanical systems (NEMS) based on multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). Furthermore, we applied our know-how to perform components like switches.

We developed a theoretical model to describe the deflection of a suspended MWCNT stressed by an attractive electrostatic force. Our model highlights a scaling law linking up the electrostatic deflection, geometrical, electrical and physical parameters of MWCNTs based NEMS. This result constitutes a practical designing tool because it predicts their electromechanical behaviour on a "large" range of operational parameters.

At the same time, we developed several processes to fabricate nanostructures incorporating a suspended MWCNT electrostatically actuated. Among these different structures, the simplest was used to develop a method for probing electromechanical properties of MWCNTs. Our method is based on atomic force microscopy measurements on a doubly clamped suspended MWCNT electrostatically deflected by a drive voltage. These measurements show clearly for different MWCNTs (different diameter and length) the existence of such scaling law in agreement with the continuum model prediction. From these results, we extracted the Young's modulus of MWCNTs. For diameters smaller than 30 nm it is constant and its average value equals 400 GPa. Above, we observed a strong decrease that could be explained by the entry in a non-linear regime of deformation.

Finally, we show the realization of an electromechanical switch based on a suspended MWCNT which presents good switching behaviour.

Keywords: MEMS, NEMS, multiwalled carbon nanotubes, Young's modulus, microfabrication, design, electrostatic deflection, AFM microscope.