



**HAL**  
open science

## Réseaux 2D aléatoires à nanotubes de carbone

Jean-Christophe P. Gabriel

► **To cite this version:**

Jean-Christophe P. Gabriel. Réseaux 2D aléatoires à nanotubes de carbone. Dossiers de l'OMNT, 2008, Avril, pp.21-31. cea-03323278

**HAL Id: cea-03323278**

**<https://cea.hal.science/cea-03323278>**

Submitted on 20 Aug 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Réseaux 2D aléatoires à nanotubes de carbone

*L'utilisation de nanotubes de carbone dans des applications électroniques se heurte au problème du contrôle de leur chiralité. Très tôt les chercheurs et industriels ont contournés cet écueil avec une approche statistique et l'utilisation de réseaux aléatoires de nanotubes qui permettent de moyenniser leurs différentes propriétés.*

*Après un rappel de l'histoire du sujet, cet article se concentre sur les développements très rapides et récents du domaine, de façon complémentaire au dossier réalisé par l'OMNT en 2005<sup>1</sup>.*

*Jean Christophe P. Gabriel, CEA-LETI, Ancien Senior Dir. Nanomix*

### Mise en œuvre

#### ☐ Travaux préliminaires

Suite à la re-découverte<sup>2</sup> des nanotubes de carbone multi-parois (MWNT) par **S. Iijima**<sup>3</sup>, mono-paroi (SWNT) par **D.S. Bethune**<sup>4</sup> et à la publication du premier transistor à effet de champ à base de nanotube de carbone<sup>5</sup>, de nombreux travaux ont été effectués sur des composants à base d'un ou quelques nanotubes de carbone.

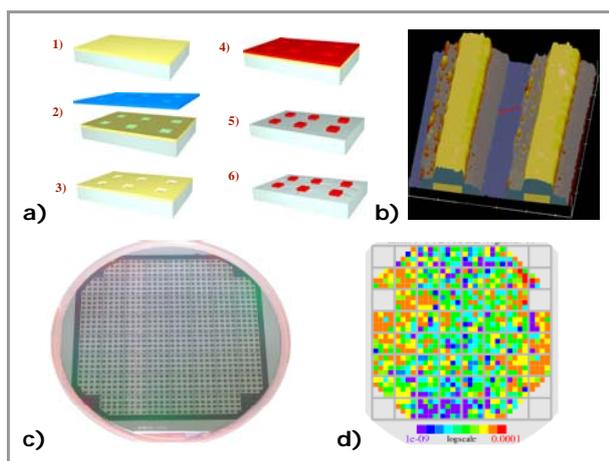


Figure 16 : a) Procédé de fabrication de transistors à nanotube unique utilisant la réalisation d'îlots de catalyseurs par lithographie suivi d'une croissance par CVD. b) Image AFM d'un nanocomposant à SWNT avec passivation des contacts. c) Wafer 100 mm obtenu à Nanomix selon ce procédé en Septembre 2002. d) Wafer map en conductance montrant une conductance variant sur plusieurs ordres de grandeurs.

*Extrait avec la permission de "Large Scale Production of Carbon Nanotube Transistors: A Generic Platform for Chemical Sensors"; J.-C. P. Gabriel; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 776, Q.12.7.1 (2003).*

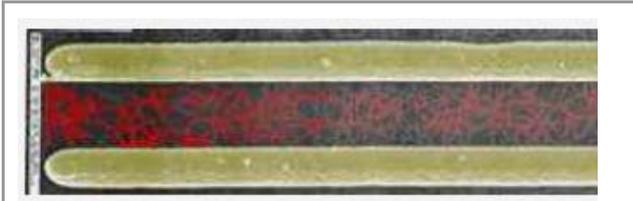
Les premiers réseaux 2D aléatoires, hors buckypaper, ont ensuite été publiés par le groupe de **H. Dai** à l'**Université de Stanford** mais ces derniers étaient obtenus par croissance CVD directement sur une couche épaisse de catalyseur fait d'aluminosilicate poreux déposé sur un substrat à l'aide d'une tournette<sup>6</sup>. Des premières caractérisations électriques furent néanmoins publiées grâce au dépôt de contacts d'or directement sur le catalyseur. Ce procédé n'était cependant pas compatible avec la production à grande échelle de composant électronique<sup>7</sup>.

La croissance des nanotubes par procédé CVD n'était et n'est toujours pas adaptée pour la production industrielle de nanocomposants à SWNT unique du fait du manque de contrôle de cette méthode. Notamment cette méthode ne permet pas la sélection de la chiralité des nanotubes synthétisés et de ce fait une grande polydispersité des distributions en conductance, transconductance et modulation des transistors obtenus est observée (Figure 16).

#### ☐ Les premiers travaux

Du fait de la nécessité de produire, à grande échelle et avec de bons rendements, des capteurs électroniques à base de nanotubes de carbone, l'idée de moyenniser les propriétés des SWNTs est rapidement apparue comme une bonne solution à l'équipe de recherche de la start-up **Nanomix**. L'utilisation de nombreux SWNTs contactant la source et le drain d'un transistor en configuration parallèle a tout d'abord été étudiée mais cette disposition n'était pas entièrement satisfaisante car la modulation des transistors obtenus n'était pas adéquate du fait de la croissance indifférenciée de nanotubes semi-conducteurs et métalliques. Cette modulation pouvait certes être améliorée en détruisant les nanotubes conducteurs, par la méthode publiée par le groupe de **P. Avouris** à **IBM**<sup>8</sup>, mais ce procédé était difficile à mettre en place dans une ligne de production à l'échelle du wafer sur des dizaines de milliers de transistors. C'est pourquoi **Nanomix** a été amené à étudier très tôt les réseaux 2D aléatoires (Figure 17).

La première méthode développée consistait tout simplement à soumettre à un plasma d'oxygène intense des îlots de catalyseurs. Sous l'effet du plasma, le catalyseur était projeté sous forme de nanoparticules sur l'ensemble du wafer. Par rapport à une calcination classique à haute température, ce procédé de calcination du catalyseur permettait d'éviter la diffusion des métaux catalytiques dans la couche de silice située en-dessous du catalyseur et servant de diélectrique au transistor à grille arrière. Cette diffusion est un problème car elle peut engendrer des courants de fuite importants. Les transistors à effet de champ (FETs) obtenus à partir de ces réseaux aléatoires ont permis l'obtention d'une très bonne reproductibilité des transistors ainsi que de leur modulation ( $50 < Mod < 200$ , en fonction de la géométrie du transistor et de la densité en nanotubes du réseau) et ce à l'échelle des wafers 100 mm sur lesquels **Nanomix** développait le procédé d'intégration. Ces travaux ont fait l'objet d'un dépôt de brevet dès juin 2002<sup>9,10</sup> (Figure 17).



**Figure 17** : Image de microscopie électronique à balayage (couleurs artificielles) d'un réseau 2D aléatoire de nanotubes (rouge) entre deux contacts métalliques d'or (jaune) obtenue à Nanomix en 2002.  
 Extrait avec la permission de "Large Scale Production of Carbon Nanotube Transistors: A Generic Platforms for Chemical Sensors" ; J.-C. P. Gabriel ; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 776, Q. 12. 7. 1 (2003).

De façon indépendante à ces travaux, le groupe d'**E.S. Snow** au **Naval Research Laboratory** a aussi travaillé sur de tels transistors, produits sur de petits fragments de wafers. La croissance se faisait à partir d'un catalyseur déposé par tournette directement sur le wafer. La demande de brevet de **Nanomix** sur le sujet n'étant pas encore publique, c'est le papier publié par ce groupe en Mars 2003 qui a révélé à la communauté scientifique la faisabilité de FETs en utilisant ces réseaux 2D aléatoires<sup>11</sup> ainsi que leur intérêt comme capteur chimique<sup>12</sup>.

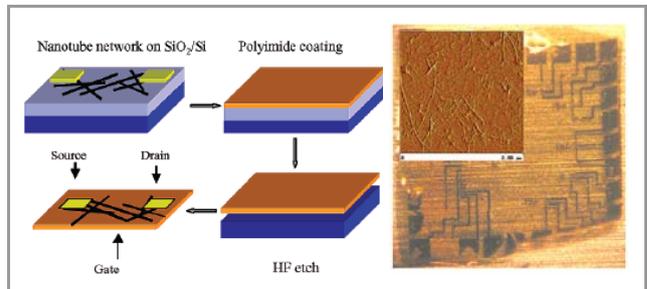
La valeur ajoutée des réseaux aléatoires de nanotubes vis-à-vis des structures à nombreux nanotubes parallèles pour la réalisation de transistors provient de la meilleure reproductibilité et valeur en conductance et en modulation des composants obtenus. Notamment et de façon empirique, il a immédiatement été observé que la modulation des transistors s'améliore, en moyenne, avec l'augmentation de la distance entre la source et le drain. Trois composantes participent à cette amélioration. La première est que 2/3 des structures possibles de nanotubes ont la structure de bande d'un semi-conducteur. Ainsi, plus la distance entre la source et le drain est élevée par rapport à la longueur moyenne des nanotubes, plus la probabilité  $P$  qu'un chemin de conduction soit formé uniquement de nanotubes métalliques est faible ( $P = (1/3)^n$  où  $n$  est le nombre de tubes formant la jonction entre la source et le drain). Deuxièmement, lors d'un croisement de nanotubes, la jonction nanotube-nanotube n'est pas de nature métallique. Enfin, la présence de défauts sur un nanotube métallique induit généralement l'ouverture d'un gap dans le diagramme de bande et ainsi rend le tube semi-conducteur<sup>13</sup>. Il a notamment été montré expérimentalement par **P.G. Collins** à l'**Université d'Irvine**<sup>14</sup> que la présence d'un seul défaut sur un SWNT est suffisante pour induire une transition vers un état semi-conducteur.

Notons enfin que les propriétés électroniques des FETs à réseau aléatoire de nanotubes de carbone ne cessent de s'améliorer. On peut notamment citer des travaux japonais qui ont utilisé des matériaux à haute constante diélectrique ( $Ba_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{0.96}O_3$ ,  $\epsilon_r = 100$ ) comme isolant de grille, ce qui leur a permis de réduire de 90% le voltage de commutation, avec un ratio on/off de  $10^5$  ainsi qu'une réduction très significative de l'hystérésis<sup>15</sup>. L'hystérésis est en effet une composante importante des transistors à nanotubes utilisant la silice comme diélectrique de grille. Elle est, entre autres, liée à la présence de charges mobiles sur la surface sur laquelle sont posés les nanotubes. Ainsi, toute stratégie tendant à réduire ces charges ou leur mobilité induit une réduction de cette hystérésis<sup>16</sup>.

Enfin, un atout supplémentaire de ces réseaux est qu'ils apparaissent comme des structures pouvant résister à de fortes décharges électrostatiques ainsi qu'à de fortes irradiations<sup>17</sup>.

☐ **Les réseaux 2D aléatoires sur substrat flexible transparent**

Une fois que la possibilité de créer un transistor à effet de champ et grille arrière et à base d'un réseau aléatoire de SWNT fût démontrée, l'étape suivante était d'utiliser de tels réseaux sur un support flexible. Le premier transistor sur substrat flexible fut réalisé, publié et breveté par **Nanomix** en 2003<sup>18</sup> (Figure 18). On notera au passage la nature transparente de ce composant. Ces composants furent simplement réalisés par le transfert du système réseau de nanotubes de carbone + contacts métalliques : (i) par le dépôt d'un film de polyimide sur le dispositif développé précédemment sur wafer de silicium par photolithographie ; suivi (ii) d'une digestion du diélectrique silice sous jacent par du HF dilué, qui permet de libérer le réseau de nanotubes contactés et imbriqués dans le polymère. Même si ces tout premiers composants présentaient de piètres caractéristiques électroniques, l'intérêt pour l'électronique flexible, que représentaient ces réseaux aléatoires de SWNT vis-à-vis des molécules organiques ou organométalliques utilisées jusqu'alors dans les transistors organiques, reposait sur leur transparence et la très haute mobilité potentielle de tels transistors. En effet, la mobilité estimée pour les transistors présentés dans cette première publication était déjà de l'ordre de 10 ce qui à l'époque représentait une première mondiale.



**Figure 18** : a) Méthode de fabrication d'un transistor flexible. b) Photographie du dispositif réalisé avec en insertion image AFM du réseau aléatoire de SWNT avant transfert.  
 Extrait avec la permission de Nano Letters 3, 1353 (2003). Copyright 2003 American Chemical Society.

Des études plus poussées ont ensuite été poursuivies et publiées par le groupe de **G. Grüner** à **UCLA** avec l'étude de la transparence, de la conductivité et du ratio on/off de ces composants en fonction de la densité du réseau en nanotube et notamment vis-à-vis du seuil de percolation. Les performances obtenues n'étaient cependant pas encore d'une qualité suffisante pour permettre une application transistor de ces composants pour les écrans plats, notamment d'un point de vue conductance et modulation<sup>19</sup> (Figure 19).

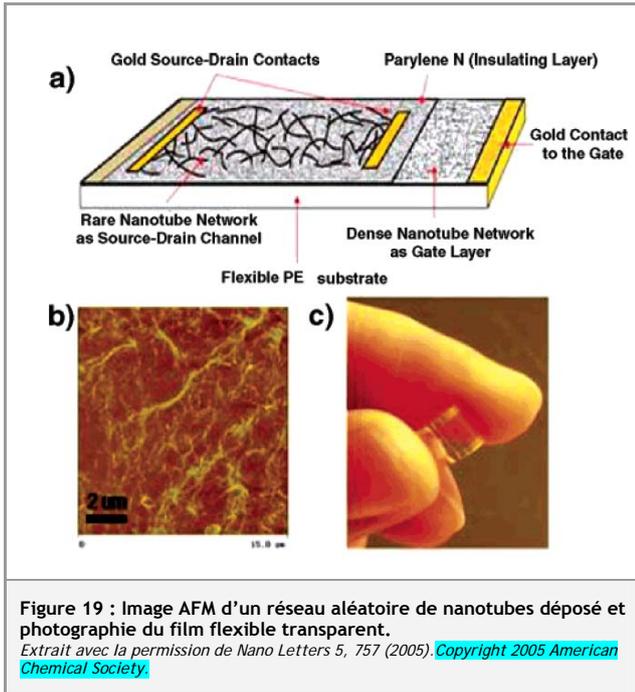


Figure 19 : Image AFM d'un réseau aléatoire de nanotubes déposé et photographie du film flexible transparent.

Extrait avec la permission de *Nano Letters* 5, 757 (2005). Copyright 2005 American Chemical Society.

### ☐ Méthodes de synthèse

De nombreuses méthodes de croissance de tels réseaux, effectuées directement sur le substrat, ont été publiées. Parmi tous ces travaux on peut cependant citer l'utilisation comme catalyseur de croissance par le groupe de **H. Dai** à l'**Université de Stanford** d'une protéine à cluster de fer, la ferritine<sup>20</sup>, ou encore l'utilisation de polyoxométallates<sup>21</sup>. Ce dernier article rapporte probablement la méthode de croissance permettant la croissance d'un réseau ayant une dispersion de diamètres des nanotubes de carbone monoparois la plus monodisperse et ce à partir d'un polyoxométallate relativement facile à synthétiser.

D'autres groupes se sont concentrés sur des méthodes de transfert ou de dépôt par voies liquides. On peut notamment citer les travaux du groupe de **R. Haddon** qui utilise des nanotubes purifiés et/ou fonctionnalisés (commercialisés par **Carbon Solutions Inc.**, une spin-off de son équipe) et qui les dépose par vaporisation d'un aérosol formé à partir d'une solution de ces nanotubes et ce, directement sur un substrat<sup>22</sup>. Le groupe de **V. Tsukruk** dépose les nanotubes par une méthode dérivée du dip-coating à partir de solutions mésogéniques (cristal liquide) à base de nanotubes, qui permet d'obtenir des réseaux à des degrés d'orientation modulable<sup>23</sup>. Quant au groupe de **J.A. Rogers**, il dépose les nanotubes par un procédé de transfert à partir d'un tampon<sup>24</sup>. Si toutes ces méthodes permettent effectivement d'obtenir des transistors, leurs propriétés électroniques sont encore très médiocres, notamment d'un point de vue ratio on/off, conductance et hystérésis. A cet effet, l'utilisation de nanotubes triés devrait permettre d'améliorer certaines de ces propriétés<sup>25</sup>. Une société, **NanoIntegrus Inc.**, spin-off de l'**Université de Northwestern**, a notamment été créée récemment pour la commercialisation de nanotubes triés. Cette société devrait mettre ses produits sur le marché vers la fin 2008, d'après son fondateur, **M.C. Hersam** de l'**Université de Northwestern**<sup>26</sup>.

### Modélisation

Il a fallu attendre 2005 pour voir apparaître les premiers travaux de modélisation de ces réseaux aléatoires qui se sont révélés être d'excellents modèles d'études théoriques. Le groupe leader dans ce domaine est celui de **M.A. Alam** de l'**Université de Purdue**. Dans un premier article, un modèle a été développé permettant de simuler le comportement de ces réseaux en fonction de la densité des tubes et de leur longueur<sup>27</sup> (Figure 20).

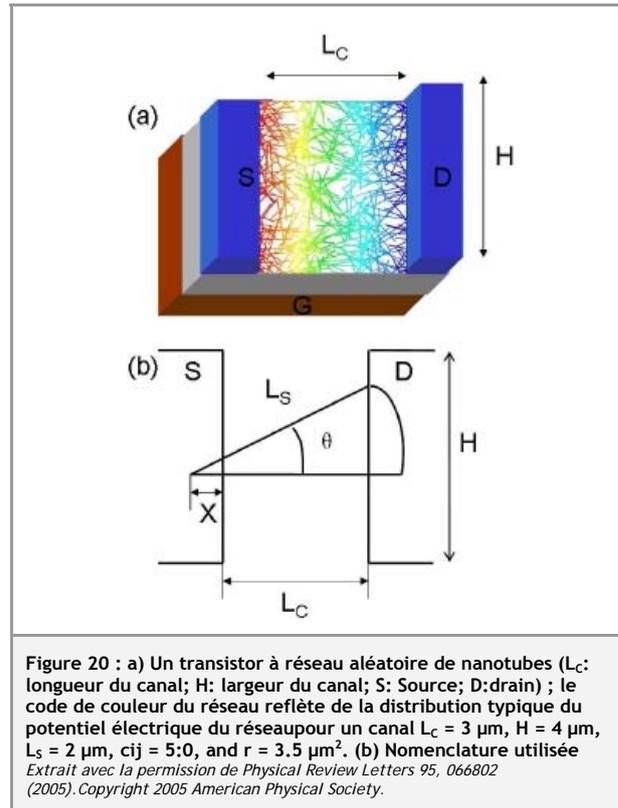


Figure 20 : a) Un transistor à réseau aléatoire de nanotubes ( $L_C$ : longueur du canal;  $H$ : largeur du canal; S: Source; D: drain); le code de couleur du réseau reflète de la distribution typique du potentiel électrique du réseau pour un canal  $L_C = 3 \mu\text{m}$ ,  $H = 4 \mu\text{m}$ ,  $L_S = 2 \mu\text{m}$ ,  $c_{ij} = 5:0$ , and  $r = 3.5 \mu\text{m}^2$ . (b) Nomenclature utilisée. Extrait avec la permission de *Physical Review Letters* 95, 066802 (2005). Copyright 2005 American Physical Society.

Le modèle a par la suite été plus amplement développé pour prendre en compte divers effets comme celui du substrat et des charges de surface piégées<sup>28</sup>, ou encore de l'influence d'une orientation partielle des nanotubes au sein du réseau<sup>29</sup>. Une dernière étude a porté sur la simulation de leurs propriétés de conduction thermique<sup>30</sup>. Ce modèle a permis à l'équipe de **M.A. Alam** de démontrer théoriquement puis expérimentalement la faisabilité d'augmenter de 5 ordres de grandeurs la conductance des composants grâce à l'optimisation théorique du taux d'orientation des nanotubes sans que cela se fasse au détriment de la modulation<sup>31</sup>.

### Applications

#### ☐ Capteurs chimiques

La sensibilité aux facteurs extérieurs des transistors à nanotubes a été observée dès 2000<sup>32</sup>. En première approximation, on peut dire que lorsque des molécules donneuses ou accepteurs d'électrons viennent à proximité d'un nanotube, il s'ensuit un transfert d'électrons qui peut être mesuré directement au niveau

de la caractéristique électronique du transistor. Dans le détail, il semble que la sensibilité puisse provenir de différentes contributions : (i) le dopage peut s'effectuer au niveau de la barrière de Schottky qui existe à l'interface des nanotubes semi-conducteurs et des métaux utilisés pour les contacts électriques (l'or est souvent utilisé)<sup>33</sup> ; le palladium a ainsi été introduit pour éviter cet effet<sup>34</sup> ; (ii) la détection peut s'effectuer au niveau du corps des nanotubes eux-mêmes<sup>35</sup> ; (iii) enfin elle peut s'effectuer au niveau des défauts des nanotubes<sup>36</sup>.

Cette sensibilité semble avoir été conservée lors du passage de systèmes à nanotube unique vers ceux à réseaux aléatoires de SWNTs. Un mécanisme supplémentaire de détection est alors à étudier où la détection s'effectue au niveau des jonctions nanotubes-nanotubes.

Le mode de détection électrique peut se faire en mode résistif pur, en courant continu ou alternatif ou par la mesure d'un paramètre spécifique de la caractéristique  $I_{V_g}$  (tension de seuil, impédance à une valeur de la tension de grille donnée), etc. La détermination des meilleurs modes de mesure est d'ailleurs l'objet de prises de propriétés intellectuelles. Dans le cadre de la mesure d'impédance, une autre méthode publiée, ici aussi, par le groupe de **E.S. Snow**, est d'utiliser le réseau aléatoire comme l'une des deux électrodes d'un condensateur, l'autre étant la grille en face arrière<sup>37</sup>. Cette méthode est complémentaire de la précédente car elle permet la détection de molécules à nuage électronique polarisable. Cette stratégie a permis à **Nanomix** le développement d'une stratégie de détection des molécules utilisées dans le domaine de l'anesthésie, qui sont en général riches en halogène et sont facilement polarisables<sup>38</sup> (Figure 21).

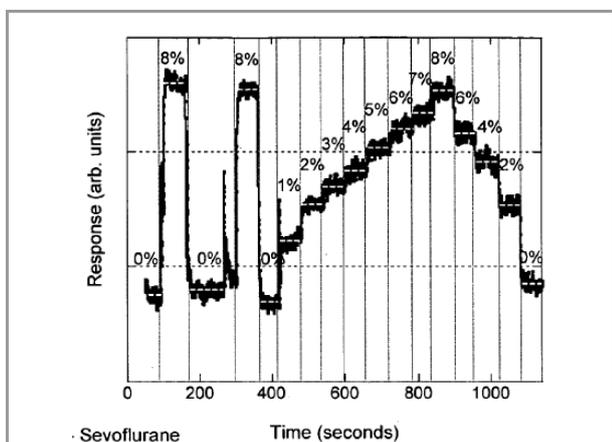


Figure 21 : Réponse en mode capacitif d'un capteur à réseau aléatoire de nanotube au gaz d'anesthésie Sevoflurane dans le domaine typique d'utilisation de ce composant lors d'une procédure d'anesthésie (0 à 8%).

Extrait avec la permission de US 20080021339 du 26/10/2006, "Anesthesia monitor, capacitance nanosensors and dynamic sensor sampling method"; J.C.P. Gabriel, V. Joshi, J.L. Passmore, S. Skarupo, A. Star, C. Valcke.

Ces transistors peuvent aussi être utilisés immergés, en solution aqueuse ou non, et notamment avec l'utilisation, non plus d'une grille en face arrière, mais d'une grille immergée, ce qui permet de réduire les voltages de grille nécessaires d'un ordre de grandeur<sup>39</sup>. Cette configuration est très utile pour le développement

de capteurs en phase aqueuse et notamment de biocapteurs<sup>40, 41</sup> (Figure 22).

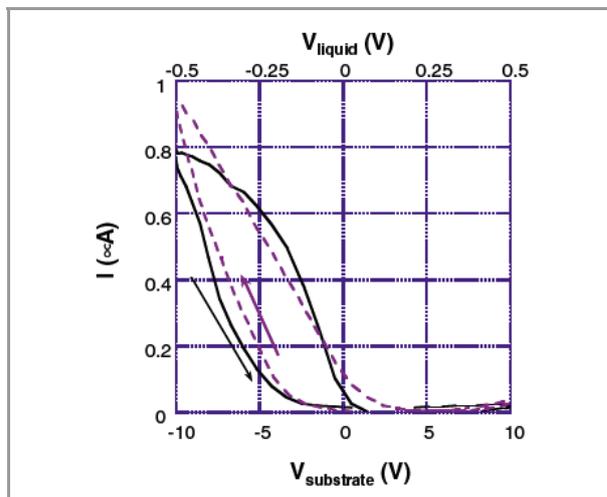


Figure 22 : Caractéristique électronique d'un NT-FET dans l'air (ligne continue) en utilisant une grille face arrière et dans l'eau (ligne discontinue) en utilisant une grille immergée. Les flèches indiquent le sens du balayage. Les échelles des abscisses sont différentes pour les deux configurations.

Extrait avec la permission de Physical Review Letters 91, 218301 (2003). Copyright 2003 American Physical Society.

Si de tels FETs présentent une bonne sensibilité à de nombreuses molécules, il s'agit aussi de leur talon d'Achille car elles ne sont pas spécifiques. Or, la plupart des cahiers des charges de capteurs commerciaux nécessitent l'absence de faux positifs et négatifs qui tous deux peuvent avoir de lourdes conséquences. Il s'agit donc de développer des stratégies de fonctionnalisation de ces capteurs permettant de réaliser une bonne spécificité dans l'environnement prévu par le cahier des charges<sup>42</sup>. En cela les capteurs à nanotubes de carbone ne diffèrent pas des autres types de capteurs, et le coût associé au développement de ces stratégies ne doit pas être sous-estimé. Ainsi pour la réalisation du détecteur à hydrogène commercialisé par **Nanomix** en mai 2005, premier produit mis sur le marché intégrant des nanotubes de carbone dans un composant électronique silicium<sup>43</sup>, c'est un alliage à base de palladium qui a permis d'obtenir la bonne spécificité du capteur<sup>44</sup>. Dans le cas du développement d'un détecteur de dioxyde de carbone pour les applications dans le domaine de la capnographie (mesure du dioxyde de carbone dans l'haleine) c'est une formulation complexe à base de polyéthylèneimine qui a joué ce rôle<sup>45</sup>. D'autres stratégies ont été développées comme la mise en place de barrières de diffusions<sup>46</sup>.

Lorsqu'il n'est pas possible de trouver une fonctionnalisation induisant une haute spécificité, une autre approche est possible. Dans ce cas, on utilise plusieurs capteurs, chacun ayant une fonctionnalisation propre. Si les matériaux de fonctionnalisation sont bien choisis, c'est-à-dire qu'ils donnent des réponses différentes les uns des autres pour les différentes classes de molécules à détecter, c'est la réponse collective de tous les capteurs qui permet de différencier les molécules les unes des autres. Cette approche est typique de celle utilisée dans les nez artificiels<sup>47</sup>. Il faut cependant noter que la raison de

l'échec de la plupart des tentatives de commercialisation de ce type de systèmes réside dans le problème de leurs déviations. En effet, chaque capteur représente une dimension de mesure et lorsque l'on veut mettre en place des procédures de compensation des différents facteurs de déviation (tout capteur dévie que ce soit dans le temps, en température ou en fonction des fluctuations en humidité, pour ne citer que les paramètres les plus courants) on se retrouve à devoir mettre en place des algorithmes de compensation ayant plusieurs dizaines voire centaines de dimensions. La mise au point de ces algorithmes est soit mathématiquement, soit économiquement impossible. Pour ce type d'application il est donc primordial de viser des applications qualitatives et non quantitatives, c'est-à-dire reconnaissance de la présence d'une molécule et non mesure de sa concentration.

Au bilan, de nombreux travaux sont maintenant dans la littérature sur le sujet, qui pour la plupart en restent à l'observation d'une variation de comportement lors de l'exposition du composant à un stimulus extérieur (lumière<sup>48</sup>, gaz<sup>49</sup>, molécules en solution, biomolécules<sup>41,50</sup> - glucose, ADN<sup>51</sup>, protéines<sup>52</sup>, dérivés benzeniques<sup>53</sup>, et même mécaniques).

Par contre, l'utilisation de ce type de composants dans des capteurs commerciaux nécessite de lourds investissements (y compris dans le développement des bancs de tests et des méthodologies) afin de les amener sur le marché sous une forme qui réponde au cahier des charges et à l'attente du client. Seuls les produits à grande diffusion et à très forte valeur ajoutée peuvent être étudiés en vue d'une possible production même si, en principe, cette structure peut se voir appliquée dans de nombreux domaines. Dans cette optique, **Nanomix** a développé avec succès jusqu'au stade du prototype produit un détecteur d'ammoniaque fonctionnant en atmosphère résiduelle d'ammoniaque, un gaz à effet de serre, ce qu'aucun capteur commercial actuel ne permet de faire. **Nanomix** recherche un distributeur pour la fabrication et la commercialisation de ce produit (Figure 23).



Figure 23 : Le prototype pré-production de Nanomix pour la détection de  $\text{NH}_3$  en milieu avicole.  
Reproduit avec la permission de Nanomix.

Les efforts commerciaux de **Nanomix** se concentrent à l'heure actuelle sur la mesure de monoxyde d'azote dans l'haleine comme traceur d'asthme, une maladie qui touche 20 millions d'américains. Cette application issue d'une collaboration avec l'**Université de**

**Pittsburg**<sup>54</sup> nécessite la mesure de concentration de monoxyde d'azote à hauteur de quelques ppb.

#### □ Composants électroniques

De nombreux brevets ont été pris par la société **Nantero Inc.** (Woburn, Massachusetts) qui s'est initialement lancée sur le développement d'une mémoire réinscriptible et capable de conserver des données sans alimentation électrique, ce qui en fait potentiellement une mémoire universelle, utilisable dans une multitude d'applications. Ce type de mémoire, appelée NRAM par **Nantero Inc.**, exploite la stabilité bimodale d'une matrice de nanotubes de carbone déposée dans un sillon préalablement gravé<sup>55</sup>. Ce réseau positionné généralement au dessus d'un via peut se déformer sous l'application d'un champ électrique, et ainsi venir au contact d'une électrode située en dessous du réseau. Il s'agit là d'un nanocommutateur qui peut être intégré dans des composants et architectures variés tels que des mémoires, switchers, émetteurs de lumière, récepteurs, transistors électromécaniques, circuits logiques (Figure 24). En avril 2006, **Nantero Inc.** a annoncé avoir fabriqué et testé avec succès un commutateur de mémoire en technologie 22 nm<sup>56</sup>. Une sortie commerciale était alors annoncée pour 2007 mais des problèmes de production semblent retarder cette mise sur le marché.

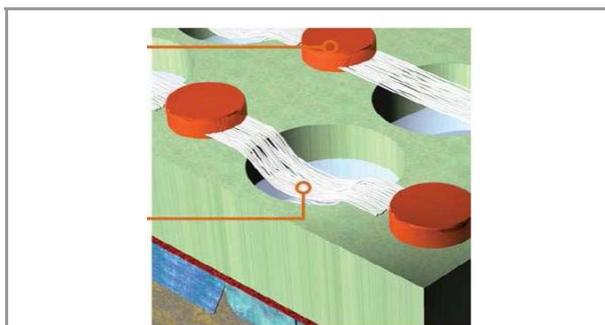


Figure 24 : Source : Site web de Nantero  
Extrait avec la permission de Nantero (<http://www.nantero.com/>).

#### □ Film conducteur comme électrode flexible

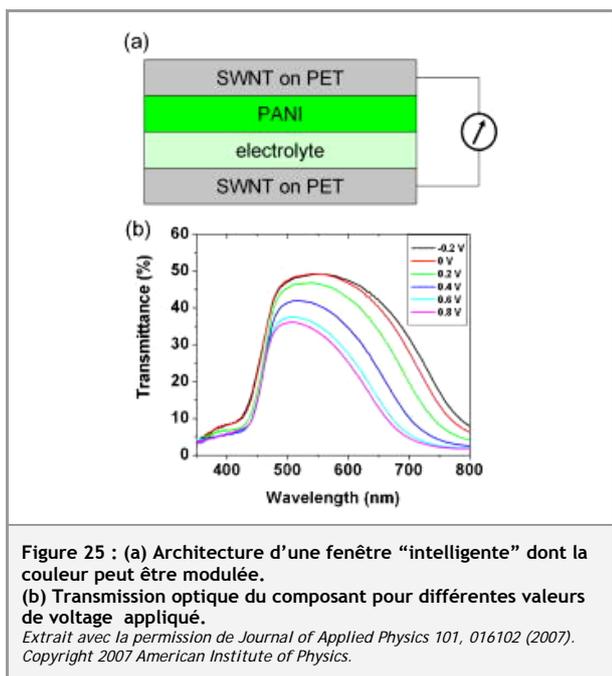
L'utilisation des réseaux désordonnés de nanotubes comme conducteur électronique est aussi très avancé d'un point de vue industriel.

Un premier domaine est dans le remplacement des couches de carbone amorphe utilisées dans les bandelettes de mesure du taux de glucose dans le sang. En effet, la reproductibilité de ces couches n'est pas excellente, ce qui force les industriels à de coûteuses phases de calibration. Le remplacement de cette couche par un film de nanotubes en réseau désordonné a été proposé et son utilisation est en cours d'étude. L'avantage principal serait une meilleure conductance ainsi qu'une meilleure reproductibilité.

Une deuxième application est étudiée par plusieurs industriels : le remplacement de l'ITO (Indium-Tin-Oxyde) qui est utilisé comme couche conductrice et transparente dans de nombreuses applications comme les écrans tactiles, les affichages cristaux liquides, les écrans souples, etc. Les prix des matières premières et

la faiblesse des stocks d'indium et d'étain favorisent la recherche d'alternative.

On peut notamment citer les travaux initiés et brevetés par **Nanomix** puis développés à **UCLA** par **G. Grüner** qui a étudié l'influence de la densité et de l'épaisseur du réseau en nanotubes sur la conductance et la transparence de ces films. Ces travaux ont permis la création d'une start-up, **Nanodym Inc.**, qui a depuis été rachetée par **Arrowhead** et qui est sur le point de mettre sur le marché des films PET (polyéthylène téréphtalate) à couche conductrice à base de réseaux aléatoires de nanotubes de carbone. Ces films sont destinés à être intégrés dans des écrans tactiles<sup>57</sup>.



D'autres travaux semblent indiquer que ces films pourraient aussi être intégrés un jour dans des OLED<sup>58</sup>, des cellules photovoltaïques<sup>59</sup>, ou encore comme électrode dans des applications électrochromiques de type écrans flexibles<sup>60</sup> (Figure 25). Pour ces applications, la combinaison de la haute transparence, la faible résistance électrique des couches, leur caractère mécaniquement robuste, leur stabilité environnementale et la facilité de leur dépôt de façon industrielle sont mis en avant comme atouts clés.

Enfin, la société **Nantero Inc.** a récemment annoncé une collaboration avec **Hewlett Packard** pour la réalisation d'électronique souple combinant leur savoir faire en dispersion des nanotubes et celui d'**Hewlett Packard** en technologie Ink-Jet<sup>61</sup>.

Une dernière application possible a récemment été proposée pour l'utilisation de ces réseaux de nanotubes comme collecteur de charge, dans l'architecture de batteries souples<sup>62</sup> (Figure 26).

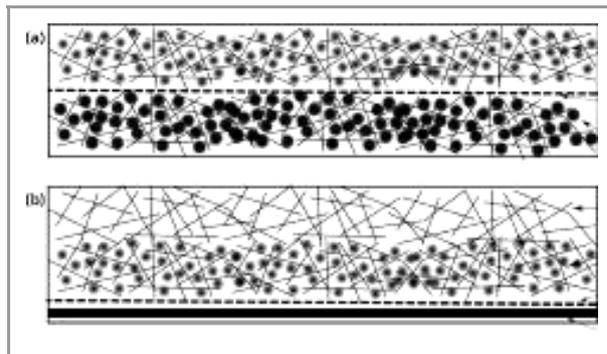


Figure 26 : (a) Proposition de design d'une batterie incorporant le matériau de l'électrode active et celui du collecteur en une seule couche. (b) Design d'un démonstrateur construit à partir d'un collecteur de charge à base d'un film de nanotubes de carbones et d'un matériau actif à base d'un mélange de  $MnO_2$  et de nanofils.

Extrait avec la permission de *Applied Physics Letters* 91, 144104 (2007).  
Copyright 2007 American Institute of Physics.

### ☐ Santé et sécurité.

La réalisation des réseaux aléatoires 2D de nanotubes peut, selon les méthodes de fabrication utilisées, être une source d'exposition des personnels aux nanotubes. Même si les études cherchant à évaluer la toxicité des nanotubes sont loin d'être complètes, on sait que certains nanotubes peuvent avoir des effets néfastes sur la santé. Cependant, en raison de ce manque de données, il n'existe pas encore de réglementation déterminant des niveaux d'exposition aux nanotubes. Le principe de précaution doit donc s'appliquer. A ce titre, de nombreuses compagnies ont mis en place des procédures très spécifiques et draconiennes (sous peine de licenciement) qui interdisent l'ouverture à l'air libre de tout objet ayant des nanotubes de carbone exposés (Intel par exemple).



Figure 27 : Film de très grande surface à base de nanotubes dont la faisabilité a fait l'objet d'un communiqué de presse de la part de la société Nanocomp technologies. On notera la présence d'un employé seulement muni d'une blouse et d'une paire de gant au voisinage immédiat du film.

Extrait avec la permission de ([http://www.nanocomptech.com/press/pr\\_02-22-08.htm](http://www.nanocomptech.com/press/pr_02-22-08.htm)).

Dans ce contexte il paraît aberrant de voir une société comme **Nanocomp** communiquer sur un film de nanotube de grande surface qu'elle a réalisé en montrant un de ses employé allongé à ses côtés sans protection particulière (Figure 26). A sa décharge, cette

compagnie affirme que les nanotubes sont inclus dans une matrice conçue pour éviter la dissémination des nanotubes dans l'atmosphère. Cependant, il n'y aucune allusion à ce sujet dans le communiqué de presse auquel est associée cette image.

La communauté scientifique doit donc être très vigilante sur la sécurité des procédés de manipulation des nanotubes mis en place ainsi que sur la façon de communiquer sur ses travaux.

#### ▣ *Les acteurs industriels*

La demande mondiale en nanotubes de carbone augmente rapidement du fait de la maturation de ses applications. En effet, le marché global des nanotubes de carbone devrait dépasser les 1,9 milliards de dollars en 2010 d'après un récent rapport de **Global Industry Analysts Inc.**<sup>63</sup>. On commence d'ailleurs à voir les premières consolidations s'effectuer avec, par exemple, l'acquisition par **Arrowhead** de **Unidym Inc.** suivi plus récemment de l'acquisition de **Carbon Nanotechnologies Inc.**, société initialement créée par le lauréat du prix Nobel, le professeur **R. Smalley** de l'**Université de Rice**, USA.

Une liste des acteurs commerciaux principaux dans le domaine des nanotubes est donnée dans le tableau 1.

## Conclusions

Les réseaux aléatoires à nanotubes de carbone représentent la première réponse des industriels au problème de la polydispersité en propriétés physiques des transistors à nanotubes. Ils vont permettre l'intégration des nanotubes dans des produits complexes à haute valeur ajoutée comme l'illustre la mise sur le marché des premiers produits électroniques à base de nanotubes et le grand nombre d'applications en cours de développement. Le remplacement de l'ITO par les nanotubes représenterait notamment une percée majeure, à forts volumes, pour l'obtention de films plastiques conducteurs à intégrer dans les écrans tactiles qui ne devraient pas présenter de problème de fatigue mécanique. Une amélioration importante des propriétés électroniques des films déposés par voie humide est cependant nécessaire pour que ces réseaux percent dans le milieu des composants électroniques flexibles de type transistor à effet de champ.

Organisation	Méthode de production / Produit	Statut
<b>Matériaux</b>		
SouthWest NanoTechnologies, Norman, Okla. ( <a href="http://www.swnano.com">www.swnano.com</a> )	Production par la technique de CVD	Production
<a href="#">Ahwahnee Technology (USA)</a>	Pas d'information sur la méthode de production	Production
<a href="#">Apex Nanomaterials (USA)</a>	Production par la technique de l'arc électrique	Production
<a href="#">Arry International Group Ltd. (Germany)</a>	Production par la technique de CVD ; purification ; fonctionnalisation	Production
<a href="#">Bayer MaterialScience AG (Germany)</a>	Pas d'information sur la méthode de production	Production
<a href="#">BuckyUSA (USA)</a>	Production par la technique de l'arc électrique	Production
<a href="#">CarboLex Inc. (USA)</a>	Productions par les techniques de l'arc électrique et de dépôt en phase vapeur (CVD)	Production
<a href="#">Carbon Nanotechnologies Inc. (USA)</a>	Productions par les techniques de CVD à partir de ferrocène et monoxyde de carbone et ablation laser	Production (racheté par Arrowhead, Avril 2007)
<a href="#">carbon NT&amp;F 21... (Austria)</a>	Pas d'information sur la méthode de production	Production
<a href="#">Carbon Solutions, Inc. (USA)</a>	Production par la technique de l'arc électrique, purification et modification chimiques	Production
<a href="#">Catalytic Materials LLC (USA)</a>	Production par la technique de CVD ;	Production
<a href="#">Cheap Tubes Inc. (USA)</a>	Purification ; Fonctionnalisation	Distributeur
<a href="#">Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd.(China)</a>	Production par la technique de CVD ;	Production
<a href="#">HeJi, Inc. (Hong Kong)</a>	Pas d'information sur la méthode de production, probablement CVD ; purification ; fonctionnalisation	Production
<a href="#">Helix Material Solutions (USA)</a>	Production par la technique de CVD ;	Production
<a href="#">Idaho Space Materials, Inc. (USA)</a>	Production par la technique de l'arc électrique, sans catalyseur métallique	Production
<a href="#">Iljin Nanotech Co., Ltd. (Korea)</a>	Productions par les techniques de l'arc électrique et de dépôt en phase vapeur (CVD)	Production
<a href="#">M.E.R. Corp. (USA)</a>	Productions par les techniques de l'arc électrique et de dépôt en phase vapeur (CVD)	Production
<a href="#">MicrotechNano (USA)</a>	Pas d'information sur la méthode de production, probablement CVD	Production
<a href="#">Nano-C (USA)</a>	Production par la technique de CVD	Production
<a href="#">NanoCarbLab (Russia)</a>	Production par la technique de l'arc électrique, purification et modification chimiques	Production
<a href="#">Nanocomp Technologies, Inc. (USA)</a>	Longs nanotubes par CVD	Production
<a href="#">Nanocys (USA)</a>	Productions par les techniques de l'arc électrique et de dépôt en phase vapeur (CVD) ; purification et modification chimiques	Production
<a href="#">Nanocyl S.A. (Belgium)</a>	Production par la technique de CVD	Production

Organisation	Méthode de production / Produit	Statut
<a href="#">NanoIntegris (<a href="http://www.nanointegris.com">www.nanointegris.com</a>)</a>	Nanotubes triés par fonctionnalisation suivi de centrifugation successives (spin-off de l'université de Northwestern)	Production prévue pour fin 2008
<a href="#">NanoLab (USA)</a>	Production par la technique de CVD et Plasma enhanced CVD (PE-CVD pour les films de CNTs alignés verticalement)	Production
<a href="#">Nanoledge (France)</a>	A arrêté la production de CNT par la méthode de l'arc électrique, se focalise sur la formulation de composites pour applications à haute valeur ajoutée	Production et R&D (en cours de délocalisation au Canada)
<a href="#">Nanostructured &amp; Amorphous Materials, Inc. (USA)</a>	Production par la technique de CVD	Production
<a href="#">NanoTechLabs, Inc. (USA)</a>	Production par la technique de CVD	Production
<a href="#">Nanothinx S.A. (Greece)</a>	Production par la technique de CVD	Production
<a href="#">n-Tec (Norway)</a>	Production par la technique de l'arc électrique	Production
<a href="#">Raymor Industries Inc. (Canada)</a>	Production par la technique de la torche à plasma	Production
<a href="#">Rosseter Holdings Ltd. (South Cyprus)</a>	Production par la technique de l'arc électrique à bas voltage en phase liquide	Production
<a href="#">SES Research (USA)</a>	Production par la technique de CVD	Production
<a href="#">Shenzhen Nanotechnologies Co. Ltd. (China)</a>	Pas d'information sur la méthode de production, probablement CVD	Production
<a href="#">Sun Nanotech Co Ltd. (China)</a>	Production par la technique de CVD	Production
<a href="#">Thomas Swan &amp; Co. Ltd. (England)</a>	Production par la technique de CVD, hauts volumes	Production
<a href="#">Xintek, Inc. (USA)</a>	Production par la technique de CVD	Production
<a href="#">21st Century NanoTechnologies, Inc (China)</a>	Production par la technique de CVD	Production
<a href="#">Ironbark Composites (Australia)</a>	Pas d'information sur la méthode de production, probablement CVD	MWNTs, Production ( \$500 / kg au 22/01/2008)
<b>Films Transparents</b>		
Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio ( <a href="http://www.battelle.org">www.battelle.org</a> )	Dépôt de couche mince transparente	R&D
Eikos, Franklin, Mass. ( <a href="http://www.eikos.com">www.eikos.com</a> )	Encres pour dépôts de films conducteurs ; formulation	Production, développement de produits et R&D
Eastman Kodak, Rochester, N.Y. ( <a href="http://www.kodak.com">www.kodak.com</a> )	Dépôt de couche mince transparente	R&D, prototype
Unidym, Menlo Park, Calif. ( <a href="http://www.unidym.com">www.unidym.com</a> )	Films transparents conducteurs pour écrans tactiles, cellules photovoltaïques et diodes électroluminescentes	Produits en cours de développement, premier produit attendu courant 2008 (racheté par Arrowhead en 2006)
<b>Composants</b>		
DuPont, Wilmington, Del. ( <a href="http://www.dupont.com">www.dupont.com</a> )	Electronique transparente	R&D
IBM, Armonk, N.Y. ( <a href="http://www.ibm.com">www.ibm.com</a> )	Transistors et interconnexions	R&D
Intel, Santa Clara, Calif. ( <a href="http://www.intel.com">www.intel.com</a> )	Transistors et interconnexions	R&D
Motorola, Schaumburg, Ill. ( <a href="http://www.motorola.com">www.motorola.com</a> )	Capteurs chimiques et biochimiques	Prototype

Organisation	Méthode de production / Produit	Statut
Nanomix, Emeryville, Calif. ( <a href="http://www.nano.com">www.nano.com</a> )	Capteurs chimiques et biochimiques	Production, prototypes, R&D
Nantero, Woburn, Mass. ( <a href="http://www.nantero.com">www.nantero.com</a> )	NRAM; encre et formulation; électronique flexible	Prototype
Samsung, Seoul, South Korea ( <a href="http://www.samsung.com">www.samsung.com</a> )	Ecrans, interconnexions	R&D
Unidym (see above)	Electronique imprimée pour écrans, écrans tactiles, OLED, batterie et électronique souple	Prototypes pré-production ; Proof of concept
<a href="#">Xintek, Inc. (USA)</a>	Cathode, tube à rayons X, pointes AFM	Production
<b>Tableau 1 : Acteurs commerciaux principaux dans le domaine des nanotubes</b>		

## Références

- <sup>1</sup> "L'avancée de l'année : Les films de nanotubes de carbone non ordonnés" ; G. Bidan : *Electronique Moléculaire synthèse de l'année 2005*, 21 (2006).
- <sup>2</sup> "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" ; M. Monthieux, V.L. Kuznetsov : *Carbon* **44**, 1621 (2006).
- <sup>3</sup> "Helical microtubules of graphitic carbon" ; S. Iijima : *Nature* **354**, 56 (1991).
- <sup>4</sup> "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls" ; D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers. : *Nature* **363**, 605 (1993).
- <sup>5</sup> "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube" ; S.J. Tans, A.R.M. Verschuere, C. Dekker : *Nature* **393**, 49 (1998).
- <sup>6</sup> "Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors" ; R. Martel, T. Schmidt, H.P. Shea, T. Hertel, P. Avouris : *Applied Physics Letters* **73**, 2447 (1998).
- <sup>7</sup> "Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers" ; J. Kong, H.T. Soh, A.M. Cassell, C.F. Quate, H. Dai : *Nature* **395**, 878 (1998).
- <sup>8</sup> "Directed Growth of Free-Standing Single-Walled Carbon Nanotubes" ; A.M. Cassell, N.R. Franklin, T.W. Tombler, E.M. Chan, J.Han, H.Dai : *Journal of the American Chemical Society* **121**, 7975 (1999).
- <sup>9</sup> Brevet US 5578543 du 5/06/1995, "Carbon fibrils, method for producing same and adhesive compositions containing same" ; H.G. Tennent, J.J. Barber, R. Hoch (Hyperion).
- <sup>10</sup> "Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown" ; P.G. Collins, M.S. Arnold & P. Avouris : *Science* **292**, 706 (2001).
- <sup>11</sup> Demande de brevet WO2004040671 du 20/06/2003, "Dispersed growth of Nanotubes on a substrate" ; J.-C.P. Gabriel, K. Bradley, P.G. Collins (Nanomix).
- <sup>12</sup> "Large Scale Production of Carbon Nanotube Transistors: A Generic Platform for Chemical Sensors" ; J.-C.P. Gabriel : *Materials Research Society Symposium Proceeding 762*, Q.12.7.1 (2003).
- <sup>13</sup> "Random Networks of Single-Wall Carbon Nanotubes as an Electronic Material" ; E.S. Snow, J.P. Novak, P.M. Campbell, D. Park : *Applied Physics Letters* **82**, 2145 (2003).
- <sup>14</sup> "Nerve Agent Detection Using Networks of Single-Wall Carbon Nanotubes" ; J.P. Novak, E.S. Snow, E.J. Houser, D. Park, J.L. Stepnowski, R.A. McGill : *Applied Physics Letters* **83**, 4026 (2003).
- <sup>15</sup> "Crossed Nanotube Junctions" ; M.S. Fuhrer, J. Nygård, L. Shih, M. Forero, Y.G. Yoon, M.S.C. Mazzoni, H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie, A. Zettl, P.L. McEuen : *Science* **21**, 494 (2000).
- <sup>16</sup> "Identifying and counting point defects in carbon nanotubes" ; Y. Fan, B.R. Goldsmith, P.G. Collins : *Nature Materials* **4**, 906 (2005).
- <sup>17</sup> "Electronic fluctuations in nanotube circuits and their sensitivity to gases and liquids" ; D. Kingrey, O. Khatib & P.G. Collins : *Nano Letters* **6**, 1564 (2006).
- <sup>18</sup> "Improvements in the device characteristics of random-network single-walled carbon nanotube transistors by using high- $\kappa$  gate insulators" ; M. Ohishi, M. Shiraishi, K. Ochi, Y. Kubozono, H. Kataura : *Applied Physics Letters* **89**, 203505 (2006).
- <sup>19</sup> "Influence of Mobile Ions on Nanotube Based FET Devices" ; K. Bradley, J. Cumings, A. Star, J.-C.P. Gabriel, G. Grüner : *Nano Letters* **3**, 639 (2003).
- <sup>20</sup> "Radiation hardness of the electrical properties of carbon nanotube network field effect transistors under high-energy proton irradiation" ; W.K. Hong, C. Lee, D. Nepal, K.E. Geckeler, K. Shin, T. Lee : *Nanotechnology* **17**, 5675 (2006).
- <sup>21</sup> "Flexible nanotube electronics" ; K. Bradley, J.-C.P. Gabriel, G. Grüner : *Nano Letters* **3**, 1353 (2003).
- <sup>22</sup> Demande de brevet US 20050184641 A1 du 14/05/2004, "Flexible nanostructure electronic devices" ; P.N. Armitage, K. Bradley, J.-C.P. Gabriel, G. Grüner.
- <sup>23</sup> "Transparent and Flexible Carbon Nanotube Transistors" ; E. Artukovic, M. Kaempgen, D.S. Hecht, S. Roth, G. Grüner : *Nano Letters* **5**, 757 (2005).
- <sup>24</sup> "Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks" ; L. Hu, D.S. Hecht, G. Grüner : *Nano Letters* **4**, 2513 (2004).
- <sup>25</sup> "Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes" ; Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai : *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 11424 (2001).
- <sup>26</sup> "Synthesis of Nearly Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes Using Identical Metal-Containing Molecular Nanoclusters as Catalysts" ; L. An, J.M. Owens, L.E. McNeil, J. Liu : *Journal of the American Chemical Society* **124** 13688 (2002).
- <sup>27</sup> "Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Networks" ; E. Bekyarova, M.E. Itkis, N. Cabrera, B. Zhao, A. Yu, J. Gao, R.C. Haddon : *Journal of the American Chemical Society* **127**, 5990 (2005).
- <sup>28</sup> "Liquid-Crystalline Processing of Highly Oriented Carbon Nanotube Arrays for Thin-Film Transistors" ; H. Ko, V.V. Tsukruk : *Nano Letters* **6**, 1443 (2006).
- <sup>29</sup> "Solution Casting and Transfer Printing Single-Walled Carbon Nanotube Films" ; M.A. Meitl, Y. Zhou, A. Gaur ; S. Jeon, M.L. Usrey, M.S. Strano, J.A. Rogers : *Nano Letters* **4**, 1643 (2004).
- <sup>30</sup> "Intrinsic current gain cutoff frequency of 30 GHz with carbon nanotube transistors" ; A. Le Louarn, F. Kapche, J.-M. Bethoux, H. Happy, G. Dambriane, V. Derycke, P. Chenevier, N. Izard, M.F. Goffman, J.P. Bourgoin : *Applied Physics Letters* **90**, 233108 (2007).
- <sup>31</sup> "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation" ; M.S. Arnold, A.A. Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp, M.C. Hersam : *Nature Nanotechnology* **1**, 60 (2006).
- <sup>32</sup> M.C. Hersam, communication personnelle, Février 2008.
- <sup>33</sup> "Percolating Conduction in Finite Nanotube Networks" ; S. Kumar, J.Y. Murthy, M.A. Alam : *Physical Review Letters* **95**, 066802 (2005).
- <sup>34</sup> "Theory of transfer characteristics of nanotube network transistors" ; S. Kumar, N. Pimparkar, J.Y. Murthy : *Applied Physics Letters* **88**, 123505 (2006).
- <sup>35</sup> "Experimental and Theoretical Studies of Transport through Large Scale, Partially Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes in Thin Film Type Transistors" ; C. Kocabas, N. Pimparkar, O. Yesilyurt, S.J. Kang, M.A. Alam, J.A. Rogers : *Nano Letters* **7**, 1195 (2007).
- <sup>36</sup> "Effect of percolation on thermal transport in nanotube composites" ; S. Kumar, M.A. Alam, J.Y. Murthy : *Applied Physics Letters* **90**, 104105 (2007).
- <sup>37</sup> "Computational Model for Transport in Nanotube-Based Composites With Applications to Flexible Electronics" ; S. Kumar, M.A. Alam, J.Y. Murthy : *Journal of Heat Transfer* **129**, 500 (2007).
- <sup>38</sup> "Limits of Performance Gain of Aligned CNT Over Randomized Network: Theoretical Predictions and Experimental Validation" ; N. Pimparkar, C. Kocabas, S.J. Kang, J. Rogers, M.A. Alam : *IEEE Electron Device Letters* **28**, 593 (2007).
- <sup>39</sup> "Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes" ; P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl : *Science* **287**, 1801 (2000).
- <sup>40</sup> "Carbon Nanotubes as Schottky Barrier Transistors" ; S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller & Ph. Avouris : *Physical Review Letters* **89**, 106801 (2002).
- <sup>41</sup> "Ballistic carbon nanotube field-effect transistors" ; A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai : *Nature* **424**, 654 (2003).
- <sup>42</sup> "Short-channel effects in contact-passivated nanotube chemical sensors" ; K. Bradley, J.-C.P. Gabriel, A. Star, G. Grüner : *Applied Physics Letters* **83**, 3821 (2003).
- <sup>43</sup> "Role of defects in single-walled carbon nanotube chemical sensors" ; J.A. Robinson, E.S. Snow, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, F.K. Perkins : *Nano Letters* **6**, 1747 (2006).
- <sup>44</sup> "Chemical Detection with a Single-Walled Carbon Nanotube Capacitor" ; E.S. Snow, F. Perkins, E.J. Houser, S.C. Badescu, T.L. Reinecke : *Science* **307**, 1942 (2005).
- <sup>45</sup> Demande de brevet US 20080021339 du 26/10/2006, "Anesthesia monitor, capacitance nanosensors and dynamic sensor sampling method" ; J.C.P. Gabriel, V. Joshi, J.L. Passmore, S. Skarupo, A. Star, C. Valcke.
- <sup>46</sup> "Electrochemical carbon nanotube field-effect transistor" ; M. Krüger, M.R. Buitelaar, T. Nussbaumer, C. Schönenberger, L. Forró : *Applied Physics Letters* **78**, 1291 (2001).
- <sup>47</sup> "High Performance Electrolyte Gated Carbon Nanotube Transistors" ; S. Rosenblatt, Y. Yaish, J. Park, J. Gore, V. Sazonova, P.L. McEuen : *Nano Letters* **2**, 869 (2002).
- <sup>48</sup> "Charge Transfer from Ammonia Physisorbed on Nanotubes" ; K. Bradley, J.C.P. Gabriel, M. Briman, A. Star, G. Grüner : *Physical Review Letters* **91**, 218301 (2003).
- <sup>49</sup> "Carbon Nanotube Field-Effect-Transistor-Based Biosensors" ; B.L. Allen, P.D. Kichambare, A. Star : *Advanced Materials* **19**, 1439 (2007).
- <sup>50</sup> Demande de brevet US 20050279987 du 5/09/2003, "Nanostructure sensor device with polymer recognition layer" ; A. Star, J.C.P. Gabriel, G. Grüner.
- <sup>51</sup> Brevet US 6905655 du 14/06/2005 "Modification of selectivity for sensing for nanostructure device arrays" ; J.C.P. Gabriel, P.G. Collins, K. Bradley, G. Grüner.
- <sup>52</sup> Demande de brevet US 20070208243 du 14/11/2005, "Nanoelectronic glucose sensors" ; J.C.P. Gabriel, S. Gandhi, A. Star, C. Valcke (Nanomix).
- <sup>53</sup> US20070178477 A1, "Nanotube sensor devices for DNA detection" ; C.S. Joiner, J.C.P. Gabriel, G. Grüner, A. Star.
- <sup>54</sup> Demande de brevet US 20070048181 du 18/07/2006, "Carbon dioxide nanosensor, and respiratory CO2 monitors" ; D.M. Chang, Y.L. Chang, J.C.P. Gabriel, V. Joshi, W. Mickelson, J. Niemann, J.L. Passmore, A. Star, C. Valcke.
- <sup>55</sup> Demande de brevet US 20060228723 du 25/10/2005, "System and method for electronic sensing of biomolecules" ; K. Bradley, J.C.P. Gabriel, G. Grüner, A. Star, E. Tu, C. Valcke (Nanomix).
- <sup>56</sup> Brevet US 7312095 du 25/12/2007, "Modification of selectivity for sensing for nanostructure sensing device arrays" ; J.C.P. Gabriel, P.G. Collins, K. Bradley, G. Grüner.
- <sup>57</sup> [http://www.nano.com/news/archives/press\\_releases\\_and\\_articles/000082.html](http://www.nano.com/news/archives/press_releases_and_articles/000082.html).
- <sup>58</sup> Demande de brevet US 20060263255 du 14/02/2006, "Nanoelectronic sensor system and hydrogen-sensitive functionalization" ; T.R. Han, A. Star, J.C.P. Gabriel, S. Skarupo, J.L. Passmore, P.G. Collins, K. Bradley, D. Olson.
- <sup>59</sup> Demande de brevet US 20080021339 du 26/10/2006 "Anesthesia monitor, capacitance nanosensors and dynamic sensor sampling method" ; J.C.P. Gabriel ; V. Joshi, J.L. Passmore, S. Skarupo, A. Star, C. Valcke.
- <sup>60</sup> Demande de brevet US 20060078468 du 27/05/2005, "Modification of selectivity for sensing for nanostructure sensing device arrays".
- <sup>61</sup> "Gas Sensor Array Based on Metal-Decorated Carbon Nanotubes" ; A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J.C.P. Gabriel : *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 21014 (2006).

- <sup>48</sup> "Nanotube optoelectronic memory devices" ; A. Star, Y. Lu, K. Bradley, G. Grüner : *Nano Letters* **4**, 1587 (2004).
- <sup>49</sup> "Chemical vapor detection using single-walled carbon nanotubes" ; E.S. Snow, F.K. Perkins, J.A. Robinson : *Chemical Society Reviews* **35**, 790 (2006).
- <sup>50</sup> "Carbon Nanotubes for Electronic and Electrochemical Detection of Biomolecules" ; S.N. Kim, J.F. Rusling, F. Papadimitrakopoulos : *Advanced Materials* **19**, 3214 (2007).
- <sup>51</sup> "Label-free detection of DNA hybridization using carbon nanotube network field-effect transistors" ; A. Star, E. Tu, J. Niemann, J.C.P. Gabriel, C.S. Joiner, C. Valcke : *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103**, 921 (2006).
- <sup>52</sup> "Charge transfer from adsorbed proteins" ; K. Bradley, M. Briman, A. Star, G. Grüner : *Nano Letters* **4**, 253 (2004).
- <sup>53</sup> "Interaction of Aromatic Compounds with Carbon Nanotubes: Correlation to the Hammett Parameter of the Substituent and Measured Carbon Nanotube FET Response" ; A. Star, T.R. Han, J.C.P. Gabriel, K. Bradley, G. Grüner : *Nano Letters* **3**, 1421 (2003).
- <sup>54</sup> "Carbon nanotube sensors for exhaled breath components" ; O. Kuzmich, B.L. Allen, A. Star : *Nanotechnology* **18**, 375502 (2007).
- <sup>55</sup> Brevet US 7138832 du 21/11/2006, "Nanotube-based switching elements and logic circuits" ; C.L. Bertin, T. Rueckes, B.M. Segal (Nantero). Brevet US 6,706,402 du 16/04/2004 "Nanotube films and articles" ; T. Rueckes, B.M. Segal (Nantero). (<http://en.wikipedia.org/wiki/Nano-RAM>). ([http://nantero.com/pdf/Release\\_0406.pdf](http://nantero.com/pdf/Release_0406.pdf)).
- <sup>56</sup> ([http://nantero.com/pdf/Release\\_0406.pdf](http://nantero.com/pdf/Release_0406.pdf)).
- <sup>57</sup> G. Grüner, communication personnelle, Sept. 2007.
- <sup>58</sup> "Organic Light-Emitting Diodes Having Carbon Nanotube Anodes" ; J. Li, L. Hu, L. Wang, Y. Zhou, G. Grüner, T.J. Marks : *Nano Letters* **6**, 2472 (2006).
- <sup>59</sup> "Carbon nanotubes: a multi-functional material for organic optoelectronics" ; R.A. Hatton, A.J. Miller, S.R.P. Silva : *Journal of Materials Chemistry* **18**, 1183 (2008).
- <sup>60</sup> "Patternable transparent carbon nanotube films for electrochromic devices" ; L. Hu, G. Grüner, D. Li, R.B. Kaner, J. Chech : *Journal of Applied Physics* **101**, 016102 (2007). ([http://nantero.com/pdf/Press\\_ReleaseC7F35.pdf](http://nantero.com/pdf/Press_ReleaseC7F35.pdf))
- <sup>61</sup> ([http://nantero.com/pdf/Press\\_ReleaseC7F35.pdf](http://nantero.com/pdf/Press_ReleaseC7F35.pdf))
- <sup>62</sup> "Carbon nanotube based battery architecture" ; A. Kiebele, G. Gruner : *Applied Physics Letters* **91**, 144104 (2007)
- <sup>63</sup> Carbon Nanotubes – Global Strategic Business Report, Publisher: Global Industry Analysts, Inc. USA ([www.StrategyR.com](http://www.StrategyR.com)), Juillet 2007.