

Université de Montréal

**Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone:
propriétés, réversibilité et applications dans le domaine de
l'électronique**

par

Janie Cabana

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Ph. D.
en chimie

Avril 2010

© Janie Cabana, 2010

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

**Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone:
propriétés, réversibilité et applications dans le domaine de
l'électronique**

présentée par :
Janie Cabana

est évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Michel Lafleur, président-rapporteur
Richard Martel, directeur de recherche
Matthias Ernzerhof, membre du jury
Stanislaus S. Wong, examinateur externe

Résumé

Le sujet général de cette thèse est l'étude de la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone (CNT) et son application en électronique. Premièrement, une introduction au sujet est présentée. Elle discute des propriétés des CNT, des différentes sortes de fonctionnalisation covalente ainsi que des principales techniques de caractérisation utilisées au cours de la thèse. Deuxièmement, les répercussions de la fonctionnalisation covalente sur les propriétés des nanotubes de carbone monoparoi (SWNT) sont étudiées. Deux types de fonctionnalisation sont regardés, soit le greffage de groupements phényles et le greffage de groupements dichlorométhylènes. Une diminution de l'absorption optique des SWNT dans le domaine du visible-proche infrarouge est observée ainsi qu'une modification de leur spectre Raman. De plus, pour les dérivés phényles, une importante diminution de la conductance des nanotubes est enregistrée. Troisièmement, la réversibilité de ces deux fonctionnalisations est examinée. Il est montré qu'un recuit permet de résorber les modifications structurales et retrouver, en majorité, les propriétés originales des SWNT. La température de défonctionnalisation varie selon le type de greffons, mais ne semble pas affectée par le diamètre des nanotubes (diamètre examinés : dérivés phényles, $\varnothing_{\text{moyen}} = 0,81 \text{ nm}, 0,93 \text{ nm}$ et $1,3 \text{ nm}$; dérivés dichlorométhylènes, $\varnothing_{\text{moyen}} = 0,81 \text{ nm}$ et $0,93 \text{ nm}$). Quatrièmement, la polyvalence et la réversibilité de la fonctionnalisation covalente par des unités phényles sont exploitées afin de développer une méthode d'assemblage de réseaux de SWNT. Celle-ci, basée sur l'établissement de forces électrostatiques entre les greffons des SWNT et le substrat, est à la fois efficace et sélective quant à l'emplacement des SWNT sur le substrat. Son application à la fabrication de dispositifs électroniques est réalisée. Finalement, la fonctionnalisation covalente par des groupements phényles est appliquée aux nanotubes de carbone à double paroi (DWNT). Une étude spectroscopique montre que cette dernière s'effectue exclusivement sur la paroi externe. De plus, il est démontré

que la signature électrique des DWNT avant et après la fonctionnalisation par des groupements phényles est caractéristique de l'agencement *nanotube interne@ nanotube externe*.

Mots clés : Nanotube de carbone, Fonctionnalisation covalente, Réversibilité, Assemblage, Spectroscopie Raman, Absorption optique, Conductivité, Stabilité thermique, Défonctionnalisation

Abstract

The general subject of this thesis is the covalent functionalization of carbon nanotubes and its applications in electronics. First, the properties of the carbon nanotubes, their functionalization, and the principal techniques used to characterize them are presented. Second, the repercussions of the grafting of phenyl addends and dichloromethylene addends on the properties of single-wall carbon nanotubes (SWNT) are investigated. A decrease of light absorption and a modification of the Raman spectra of the nanotubes are observed as well as, for the phenyl derivatives, an important loss of their electrical conductivity. Third, the reversibility of the functionalization is examined. The study shows that the addends are detached from the sidewall upon annealing, leading to the reconstruction of the graphene structure. Most of the original properties of the SWNT are then recovered. In addition, it is observed that the temperature of defunctionalization depends on the nature of the addends, but it is not influenced by the diameter of the SWNT (Range studied: phenyl derivatives, $\varnothing_{\text{moyen}} = 0,81 \text{ nm}, 0,93 \text{ nm et } 1,3 \text{ nm}$; dichlorométhylènes derivatives, $\varnothing_{\text{moyen}} = 0,81 \text{ nm et } 0,93 \text{ nm}$). Fourth, a new method to reliably self-assemble networks of dense SWNT onto patterned substrates is presented. The method is based on covalent functionalization and electrostatic interactions. Its suitability for making electronic devices is demonstrated. Last, this thesis investigated the covalent functionalization of double-wall carbon nanotubes (DWNT). A spectroscopic study revealed that the grafting of the phenyl addends occurs exclusively on the outer wall. Furthermore, the identification of the metallic or semiconductor character of each wall of the DWNT is realized using electrical measurements taken before and after the functionalization.

Key words: Carbon nanotube, Covalent functionalization, Reversibility, Self-assembly, Spectroscopy Raman, Conductivity, Thermal stability

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	v
Liste des Figures	v
Liste des sigles et des abréviations	xiii
Remerciements	xiv
Chapitre 1 Problématique	1
1.1 Contexte	1
1.2 Objectifs et approche scientifique	5
1.3 Références	7
Chapitre 2 Introduction aux nanotubes de carbone et à leur caractérisation	9
2.1 Structure des nanotubes de carbone	9
2.2 Influence de l'hélicité sur la structure électronique et les propriétés optiques	12
2.3 Caractérisation des SWNT et de leurs dérivés	19
2.3.1 <i>Spectroscopie d'absorption</i>	19
2.3.2 <i>Spectroscopie Raman de résonance</i>	21
2.3.3 <i>Spectroscopie de photoélectrons X</i>	25
2.3.4 <i>Transistor à effet de champ</i>	26
2.4 Références	31
Chapitre 3 Introduction à la fonctionnalisation covalente	33
3.1 Réactivité des nanotubes de carbone	33
3.2 Classement des fonctionnalisations covalentes	39
3.3 Fonctionnalisation par des unités phényles	42
3.3.1 <i>Modifications des propriétés électriques et optiques des nanotubes de carbone associées au greffage d'unité phényles</i>	46
3.3.2 <i>Réversibilité de la fonctionnalisation par des unités phényles</i>	54

3.4 Fonctionnalisation par des unités méthylènes	57
3.4.1 Revue des études théoriques	57
3.4.2 Revue des études expérimentales	61
3.5 Références	61
Chapitre 4 Répercussions de la fonctionnalisation covalente sur la conductance des SWNT	64
4.1 Méthodologie	64
4.2 Article «Probing the Reversibility of Sidewall Functionalization Using Carbon Nanotube Transistors»	69
4.3 Conclusion	78
Chapitre 5 Défonctionnalisation des nanotubes de carbone liés à des groupes phényles et dichlorométhylènes	80
5.1 Objectifs et Méthodologie	80
5.2 Article « Thermal Chemistry of Methylene- and Phenyl-Functionalized Carbon Nanotubes »	82
5.3 Conclusion	101
Chapitre 6 Application dans le domaine de l'électronique : défis et axes de recherche	103
6.1 Obtention de dispositifs aux propriétés électriques comparables	103
6.2 Contrôle de l'assemblage des CNT sur un substrat	104
6.3 Références	106
Chapitre 7 Assemblage sélectif de réseaux de SWNT à l'aide d'interactions électrostatiques et son application dans la fabrication de transistors à effet de champ	107
7.1 Méthodologie	107
7.2 Article «Directed Assembly of SWNT by Electrostatic Interactions and its Application for Making Network Transistors»	109
7.3 Conclusion	130

Chapitre 8 Fonctionnalisation covalente des DWNT par des groupements phényles: ses répercussions et leurs applications.	133
8.1 Introduction	133
8.2 Caractéristiques des DWNT utilisés	134
8.3 Fonctionnalisation covalente des DWNT par des unités phényles	135
8.3.1 <i>Sélectivité de la fonctionnalisation envers la paroi externe</i>	136
8.3.2 <i>Modification des propriétés électriques</i>	139
8.4 Section expérimentale	143
8.5 Conclusion	148
8.6 Références	150
Chapitre 9 Conclusion générale	152
9.1 Sommaire des résultats	152
9.2 Perspectives de travaux futurs	154
9.3 Pertinence des résultats dans le contexte des nouvelles technologies	156
9.4 Références	157
Annexe I Contribution de l'auteur pour les articles présentés aux Chapitres 4, 5 et 7	i
I.I Contribution de l'auteur à l'article «Probing the Reversibility of Sidewall Functionalization Using Carbon Nanotube Transistors»	i
I.II Contribution de l'auteur à l'article «Thermal Chemistry of Methylene- and Phenyl-Functionalized Carbon Nanotubes»	i
I.III Contribution de l'auteur à l'article «Directed Assembly of SWNT by Electrostatic Interactions and its Application for Making Network Transistors»	ii
Annexe II Contribution des différents chercheurs ayant participé aux travaux du Chapitre 8	iii
Annexe III Informations supplémentaires pour l'article «Probing the Reversibility of Sidewall Functionalization Using Carbon Nanotube Transistors»	v
Annexe IV Informations supplémentaires de l'article « Thermal Chemistry of Methylene- and Phenyl-Functionalized Carbon Nanotubes »	xi

Annexe V	Informations supplémentaires pour l'article «Directed assembly of SWNT by electrostatic interactions and its application for making network transistors»	xix
Annexe VI	Guide pour l'étude de la fonctionnalisation covalente	xxii

Liste des Figures

- Figure 1–1. Illustration d'un nanotube de carbone.* _____ 2
- Figure 1–2. Illustration de la fonctionnalisation non covalente d'un nanotube de carbone par des molécules de dodécylsulfate de sodium, un surfactant anionique.* _____ 3
- Figure 1–3. Illustration de quatre fonctionnalisations covalentes. Les groupements servant de points d'ancrage sur la paroi du nanotube sont : A) des groupements amides B) des groupement phényles et des groupements pyrrolidines.* _____ 4
- Figure 2–1. Illustration de différents types de nanotubes de carbone : A) nanotube monoparoi et B) nanotube multiparoi, composé de quatre parois.* _____ 9
- Figure 2–2. A) Réseau hexagonal d'une feuille de graphène et ses vecteurs primitifs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 . B) La structure d'un SWNT illustrée par projection sur une feuille de graphène et son vecteur chiral (en bleu), lequel peut être décomposé en vecteurs unitaires. C) SWNT formé par l'enroulement de la feuille de graphène. Il est défini par un indice d'hélicité (n,m) . Le SWNT illustré est le $(5,5)$ puisque le vecteur chiral est formé de cinq vecteurs \mathbf{a}_1 et cinq vecteurs \mathbf{a}_2 .* _____ 10
- Figure 2–3. L'angle entre le vecteur primitif (\mathbf{a}_1) du réseau de graphène et le vecteur chiral (\mathbf{C}_h) définit l'angle chiral du nanotube (θ).* _____ 11
- Figure 2–4. Illustration des trois familles de SWNT : un SWNT armchair (A), zigzag (B) et chiral (C). Figure reproduite de <http://www.nano-enhanced-wholesale-technologies.com/faq/carbon-forms.htm>, consulté le 17/03/2010.* _____ 12
- Figure 2–5. Densité d'état d'un nanotube de carbone monoparoi $(7,7)$ et d'un nanotube de carbone $(6,8)$. Le nanotube $(7,7)$ est métallique et possède un diamètre de 0,95 nm. Sa densité d'états électroniques est non nulle au niveau de Fermi. Trois singularités de Van Hove sont visibles dans la bande de valence (énergie négative) et trois autres dans*

la bande de conduction (énergie positive). Elles sont situées de manière symétrique autour du niveau de Fermi. Le nanotube (6,8) est quant à lui un semi-conducteur ayant un diamètre de 0,95nm. Il possède une bande interdite entre la singularité E_v^1 et E_c^1 . En tout, douze singularités de Van Hove sont visibles dans la gamme d'énergie présentée.

14

Figure 2–6. Densité d'états de quatre SWNT : le semi-conducteur (8,10) ayant un diamètre de 1,24 nm (panneau A), le semi-conducteur (5,7) ayant un diamètre de 0,83 nm (panneau B), le métallique (11,11) ayant un diamètre est de 1,51 nm (panneau C) et le métallique (8,8) ayant un diamètre est de 1,10 nm (panneau D). On observe que pour un même type électrique, plus le diamètre est petit, plus les énergies des singularités de Van Hove sont grandes.

16

Figure 2–7. Illustration des transitions optiques permises d'un nanotube de carbone. Les transitions optiques s'effectuent entre deux singularités de Van Hove de même indice. Celle se déroulant entre les premières singularités de la bande la valence et de la bande de conduction se nomme E_{11} , celle entre les deuxièmes singularités de la bande la valence et de la bande de conduction se nomme E_{22} , etc.

17

Figure 2–8. Diagramme de Kataura, illustrant la différence énergétique entre deux singularités de Van Hove de même indice. Ces énergies sont associées à l'énergie des transitions optiques E_{xx} , en fonction du diamètre du nanotube pour les métalliques (rouge) et les semi-conducteurs (noir). Figure reproduite de <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>, consulté le 18/03/10.

18

Figure 2–9. Spectres d'absorption de nanotubes de carbone monoparoï provenant de deux sources différentes. La source A est composée de nanotubes ayant un diamètre moyen de 0,8 nm et la source B de nanotubes ayant un diamètre moyen de 1,3 nm. Les nanotubes sont dispersés dans une solution de cholate de sodium 1%. Les spectres ont été normalisés à 3 eV, puis ils ont été décalés afin d'améliorer la clarté de l'image.

21

Figure 2–10. Spectre Raman d'une poudre de nanotube de carbone à double paroï à une longueur d'onde d'excitation de 514 nm. Plusieurs bandes sont visibles: les modes

de respiration radiale (RBM), la bande G, la bande D, la bande 2D (ou G'), la bande D+D' et la bande 2G. _____ 22

Figure 2–11. Diagramme de Kataura montrant la relation entre la fréquence du mode de respiration radiale, le diamètre du nanotube de carbone et l'énergie des transitions optiques. Les points rouges représentent les nanotubes métalliques et les points noirs, les nanotubes semi-conducteurs. Figure reproduite de <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>, consulté le 15/03/10. _____ 24

Figure 2–12. Spectre XPS d'une poudre de SWNT. Le pic le plus intense (à 285 eV) est causé par l'ionisation de l'orbitale 1s des atomes de carbone alors que le second (à 533 eV) vient de la photoémission des électrons de l'orbitale 1s des atomes d'oxygène. __ 26

Figure 2–13. Illustration d'un transistor à effet de champ à base de nanotube de carbone. _____ 27

Figure 2–14. Illustration de la densité d'état (DOS) d'un nanotube de carbone subissant un dopage p (à gauche) et un dopage n (à droite). Le dopage p et le dopage n sont respectivement causés par un voltage à la grille négatif et positif. _____ 28

Figure 2–15. Droite: images MEB de deux SWNT FET (A et B). Gauche: courbes de transfert des FET A (rouge) et B (bleu) enregistrées dans l'air. Le potentiel à la grille a été balayé de -15 V à +15 V, puis en sens inverse. Le FET A (rouge) est composé de SWNT métalliques. Le courant au drain varie peu lorsque le potentiel à la grille est balayé. Le FET B (bleu) est composé de SWNT semi-conducteurs. Le courant au drain varie de plusieurs ordres de grandeur et un courant minime circule dans le dispositif lorsque le voltage à la grille est positif. _____ 30

Figure 3–1. Représentation de la géométrie d'un carbone sp^2 dans un système plan (gauche) et dans un système courbé (droite), tel un nanotube de carbone. Dans une parfaite hybridation sp^2 , l'orbitale p est orthogonale aux trois orbitales sp^2 . Lorsque la structure est courbée, un certain caractère s est mélangé à l'orbitale p_z , formant une orbitale ayant un angle $\theta_{\pi\sigma} > 90^\circ$. _____ 34

- Figure 3–2. Illustration du désalignement des orbitales p_z (exprimé par l'angle ϕ) se produisant dans la structure du nanotube de carbone. Selon l'orientation du lien carbone-carbone par rapport à l'axe du nanotube, les orbitales π peuvent être plus ou moins désalignées. Adapté de Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1105, avec la permission de l'American Chemical Society. _____ 35
- Figure 3–3. Diagramme des orbitales moléculaires du cyclobutadiène (gauche) et du benzène (droite). _____ 36
- Figure 3–4. Illustration de l'énergie de l'orbitale de plus haute énergie occupée (HOMO) et de l'orbitale de plus basse énergie vacante (LUMO) dans la structure électronique d'un nanotube de carbone semi-conducteur (gauche) et métallique (droite). _____ 37
- Figure 3–5. Illustration des points faibles dans la structure des nanotubes de carbone : A) défauts structuraux, B) bout d'un nanotube. Les figures sont adaptées de Balasubramanian, K.; Burghard, M. *Small.* **2005**, 2, 180, avec permission. Copyright 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. _____ 39
- Figure 3–6. Oxydation douce des CNT menant à la formation d'acides carboxyliques à la surface des nanotubes de carbone. À reflux, l'acide nitrique dilué n'attaque que les défauts structuraux et les bouts des CNT. Figure reproduite de Balasubramanian, K.; Burghard, M. *Small.* **2005**, 2, 180, avec permission. Copyright 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. _____ 40
- Figure 3–7. Réactions de fonctionnalisations covalentes. _____ 41
- Figure 3–8. Mécanisme de la réaction entre les phényldiazonium et les SWNT proposé par Schmidt et al. _____ 44
- Figure 3–9. Illustration de la configuration la plus stable de deux groupements phényles sur la paroi du nanotube de carbone. Les sites d'attache sont formés de carbones sp^3 et constituent des points où aucun électron ne peut être délocalisé. _____ 45

Figure 3–10. Spectres d'absorption visible-proche infrarouge de SWNT en solution dans le DMF. Les SWNT avant la fonctionnalisation (spectre a) présentent d'importantes bandes d'absorption entre 550 et 1500 nm, lesquelles sont fortement diminuées après fonctionnalisation par des groupes benzoates de méthyle (spectre b). Figure reproduite de Bahr, J. L.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3823, avec permission. Copyright 2001 American Chemical Society. _____ 47

Figure 3–11. Spectres Raman de SWNT bruts (spectres A) et de SWNT fonctionnalisés avec des groupes phényles (spectres B) réalisés à une longueur d'onde d'excitation de 633 nm. La région RBM a été normalisée à 183 cm^{-1} , la région TM à 1595 cm^{-1} et la région du deuxième ordre à 2474 cm^{-1} . Les SWNT ont été fabriqués par ablation laser à l'Institut Steacie des sciences moléculaires (Conseil national de recherches du Canada). Leur diamètre varie entre 1,1 et 1,5 nm. _____ 48

Figure 3–12. Spectres Raman de SWNT non fonctionnalisés (A), fonctionnalisés par des groupes 4-chlorophényles avec une densité de greffage de 1,9% (B) et fonctionnalisés par des groupes 4-chlorophényles avec une densité de greffage de 2,9% (C). La longueur d'onde d'excitation est de 633 nm. Figure reproduite de Strano, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16148, avec permission. Copyright 2001 American Chemical Society. _____ 50

Figure 3–13. Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de SWNT ayant différentes densités de greffons. Figure reproduite de Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E. *Science.* **2003**, 301, 1519 avec la permission de l'AAAS. _____ 51

Figure 3–14. Modification de la conductance des SWNT composant un transistor à effet de champ suite au greffage de groupements 4-bromophényles. Les courbes sont identifiées selon la concentration de la solution de 4-bromophényldiazonium dans laquelle le dispositif a été submergé pendant 10 min. À $5\text{ }\mu\text{M}$, le courant provenant des SWNT métalliques a été supprimé, alors que celui provenant des semi-conducteurs n'a que très peu varié. Figure reproduite de Wang, C.; Cao, Q.; Ozel, T.; Gaur, A.; Rogers,

J. A. J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127,11460, avec permission. Copyright 2005 American Chemical Society. _____ 53

Figure 3–15. Analyse thermogravimétrique de SWNT fonctionnalisés par des groupes 4-chlorophényles. La perte de masse de 49% est associée à la désorption des greffons. L'analyse a été effectuée sous argon avec un taux de chauffage de 10 °C/ min. Figure reproduite de Dyke, C. A.; Tour, J. M. Nano Lett. **2003**, 3, 1215, avec permission. Copyright 2003 American Chemical Society. _____ 55

Figure 3–16. Spectres Raman de SWNT fonctionnalisés par des groupes 4-iodophényles (B) et défonctionnalisés (A) réalisés à une longueur d'onde d'excitation de 633 nm. Les spectres ont été décalés afin d'augmenter la clarté. _____ 56

Figure 3–17. Spectre d'absorption de SWNT fonctionnalisés avec des groupes 4-(hydroxy-12-oxydodécanamide) phényles (spectre noir), puis ayant été recuits à 600 °C sous azote (spectre gris). Après le recuit, une bande d'absorption est visible vers 1650 nm. Cette figure est reproduite de Klinke, C.; Hannon, J. B.; Afzali, A.; Avouris, P. Nano Lett. **2006**, 6, 906, avec permission. Copyright 2006 American Chemical Society. _____ 57

Figure 3–18: Le greffon méthylène peut adopter une configuration fermée ou ouverte. _____ 58

Figure 3–19. Le 1,6-méthano[10]annulène est en équilibre avec son tautomère de valence, le bisnorcaradiène. _____ 58

Figure 3–20. Énergie potentielle de 11,11-disubstitués 1,6-méthano[10]annulènes en fonction de la distance entre les carbones 1 et 6. Figure reproduite de Lee, Y.; Marzari, N. Phys. Rev. Lett. **2006**, 97, 116801, avec permission. Copyright 2006 American Physical Society. _____ 59

Figure 3–21. Illustration de deux liens non équivalents dans la structure d'un nanotube zigzag. _____ 60

Figure 4–1. Courbe de transfert d'un SWNT FET. Lorsque le voltage à la grille, V_G , est de +20 V, les SWNT semi-conducteurs ne conduisent pas d'électricité. Par conséquent, le courant enregistré à ce voltage provient seulement des SWNT métalliques. Par contre, lorsque le voltage à la grille est de -20 V, les SWNT semi-conducteurs sont ouverts et participent au transport électrique, avec les SWNT métalliques. Le voltage de la grille a tout d'abord été balayée de -20 V à + 20 V, puis en en sens inverse. _____ 66

Figure 4–2. A) Image AFM de la topographie d'un SWNT FET utilisée lors des travaux présentés dans l'article 4.2. Un faisceau de nanotubes connecte les électrodes visibles en haut et en base de l'image. B) Schéma du SWNT FET. _____ 68

Figure 5–1. Structures probables du greffon phényle (gauche) et du greffon dichlorométhylène (droite) à la surface du nanotube de carbone. _____ 81

Figure 6–1. Assemblage positionnel des nanotubes de carbone sur un substrat modifié par des monocouches moléculaires auto assemblées (SAMs). Les nanotubes s'adsorbent préférentiellement sur la SAM 1. _____ 105

*Figure 8–1. Histogramme de fréquence des diamètres des nanotubes internes et des nanotubes externes composant les DWNT utilisés dans ce chapitre. Figure reproduite de Flahaut, E.; Bacsá, R.; Peigney, A.; Laurent, C. Chem. Commun. **2003**, 1442, avec permission. Copyright 2003 Royal Society of Chemistry.* _____ 135

Figure 8–2. Spectre d'absorption d'un film de DWNT à l'état bruts (spectre A) et après fonctionnalisation par des unités bromophényles (spectre B) dans le proche infrarouge. _____ 137

Figure 8–3. Spectres Raman à une longueur d'onde d'excitation de 633 nm d'un DWNT M@Sc à l'état brut (spectre A) et de ce dernier fonctionnalisé par des groupements bromophényles (spectre B). Les spectres ont été normalisés à partir de l'intensité du RBM du nanotube interne. Ils sont décalés sur la figure afin d'augmenter la clarté. _____ 138

Figure 8–4. Image AFM d'un transistor à effet de champ composé d'un DWNT individuel. _____ 139

Figure 8–5. Histogrammes de fréquence du ratio de courant circulant à l'état brut sur celui circulant après le greffage d'unités phényles dans des transistors FET composés de SWNT (gauche) ou de DWNT (droite). Les mesures de courant ont été effectuées avec un potentiel drain-source de 1 V et un potentiel de grille de -15 V. _____ 140

Figure 8–6 Courbes de transfert de trois DWNT FET individuels mesurées avant (noir) et après un greffage d'unités phényles (gris) présentant un comportement électrique distinct. La catégorie A est associée aux DWNT FET Sc@M (interne@externe), la catégorie B aux DWNT FET M@Sc et possiblement aux DWNT FET M@M et la catégorie C aux DWNT FET Sc@Sc. _____ 142

Figure 8–7 Schéma du montage utilisé pour déposer une couche d'aminopropylsiloxane à la surface des substrats de silicium. _____ 146

Liste des sigles et des abréviations

AFM	microscopie à force atomique
°C	degré Celcius
C_h	vecteur chiral
CNT	nanotube de carbone
DOS	densité d'état
DWNT	nanotube de carbone à double paroi
HOMO	orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée
FET	transistor à effet de champ
K	degré Kelvin
LUMO	orbitale moléculaire de plus basse énergie vacante
MEB	microscopie à balayage électronique
M@M	nanotube métallique interne et nanotube métallique externe
M@Sc	nanotube métallique interne et nanotube semi-conducteur externe
MWNT	nanotube de carbone multi paroi
NIR	proche infrarouge
nm	nanomètre
RBM	mode de respiration radiale
SWNT	nanotube de carbone à simple paroi
Sc@M	nanotube semi-conducteur interne et nanotube métallique externe
Sc@Sc	nanotube semi-conducteur interne et nanotube semi-conducteur externe
TGA	analyse thermogravimétrique
XPS	spectroscopie de photoélectron X

Remerciements

L'obtention de mon doctorat met fin à une extraordinaire aventure. Plusieurs personnes ont contribué à cette réussite. Permettez-moi de prendre quelques lignes pour les remercier.

Premièrement, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Richard Martel. Dès mon arrivée dans son groupe, il m'a donné une grande liberté d'action, tout en m'apportant un soutien scientifique constant. D'ailleurs, je n'oublierai jamais la fois où il s'est donné la peine de descendre avec moi au laboratoire afin de monter une installation de spectroscopie de thermodésorption. Ce sont les petits détails comme celui-ci qui font la différence au quotient. J'aimerais également ajouter que sa vision de la recherche et son enthousiasme vis-à-vis de la science m'ont fortement touchés, m'amenant jour après jour à réfléchir non seulement aux aspects scientifiques de ma recherche, mais également à son aspect social et à son contexte mondial. Je crois pouvoir dire aujourd'hui que je suis beaucoup plus ouverte sur le monde et beaucoup plus consciente du rôle que les scientifiques peuvent jouer dans le développement de notre société. Je lui suis reconnaissante de m'avoir encouragé dans ce cheminement.

Deuxièmement, j'aimerais remercier tous les membres du groupe Martel, passés et présents. Avec vous, la recherche a été un échange constant de connaissances, d'opinions et de sourires. Vous côtoyer à tous les jours a été une expérience formidable.

Je remercie également les professeurs du département de chimie de l'Université de Montréal. Ils m'ont fait aimer la chimie et je ne serais pas là sans eux.

Je souhaite aussi remercier Joël Bouchard, technicien au département de génie physique de l'École polytechnique de Montréal. J'ai travaillé sur beaucoup d'appareils au cours de mes études graduées et évidemment, ils avaient la fâcheuse tendance à rencontrer des problèmes au moment exacte où j'allais obtenir des résultats décisifs. Sans son support

technique, mon doctorat aurait été nettement moins productif et mes nerfs nettement plus à vif! Je remercie de même Suzie Poulin du laboratoire d'analyse de surfaces des matériaux de l'École Polytechnique de Montréal, Sylvain Essiembre et Samir Elouatik du laboratoire de caractérisation des matériaux de l'Université de Montréal, Phillippe Vasseur du laboratoire de microfabrication de l'École Polytechnique de Montréal ainsi que Lyne Laurin du secrétariat du département de chimie de l'Université de Montréal. Ils m'ont tous rendu de précieux services.

Par ailleurs, j'aimerais exprimer ma reconnaissance envers le professeur Alex Adronov qui m'a accueillie dans son groupe de recherche au début de mon doctorat. Le stage que j'ai effectué chez eux a été des plus agréables et a beaucoup facilité mon travail de doctorat.

Pour terminer, je tiens à remercier mon entourage immédiat. Premièrement, ma famille. Elle m'a toujours poussé à aller plus loin, me donnant confiance en mes capacités et me soutenant lors des moments plus difficiles. Deuxièmement, mes amis. S'il est bon de persévérer et de travailler, il est également nécessaire de relâcher la pression et de s'amuser. Leur amitié m'a permis de passer au travers de ces longues années d'études. Finalement, mon époux Eric. À chaque jour, sa présence m'a donné de la joie, de la motivation et de l'énergie. Il a su m'encourager à foncer lorsque j'en avais envie, mais à prendre du recul lorsque j'en avais de besoin.

Merci à tous.

Chapitre 1 Problématique

1.1 Contexte

Ces dernières années, on assiste à l'inondation du marché par des produits de consommation issus de la nanotechnologie. En effet, l'inventaire de ces produits, compilés par le *Project on Emerging Nanotechnologies* (PEN), est passé de 212 en 2006 à plus de mille en 2009.¹ L'expansion ne semble d'ailleurs pas finie. L'étude de marché «Nanotechnology Market Forecast to 2013», réalisée par la firme *RNCOS*, prévoit une augmentation de 20% du marché global de la nanotechnologie d'ici 2013.² L'impact économique de ce secteur sera donc de plus en plus important. De ce point de vue, les progrès réalisés en nanoscience sont décisifs puisqu'ils facilitent l'intégration des nanostructures aux technologies actuelles, élargissent leur champ d'application et contribuent grandement à stimuler l'innovation nanotechnologique.

Par définition, la nanoscience est l'étude de la matière et des phénomènes à l'échelle du milliardième de mètre (nm). L'une des nanostructures les plus fameuses est sans nul doute le nanotube de carbone (CNT) dont la structure est présentée à la Figure 1–1. Dès sa découverte par Ijima en 1991, les propriétés de ces nanotubes ont épaté la communauté scientifique et ils ont rapidement été considérés comme prometteurs dans la fabrication de dispositifs électroniques^{3,4}, de nanovecteurs⁵, de sondes moléculaires⁶ ou encore comme un composant dans les nanocomposites.^{7,8} Non seulement leur conductance est extrêmement élevée, avec une mobilité de charge ~ 70 fois supérieure à celle du silicium⁹ présentement utilisé dans l'industrie de l'électronique, mais ils possèdent également des propriétés physiques uniques,^{10,11} comme une haute flexibilité structurale et une grande stabilité thermique. De plus, selon leur structure, les CNT sont

des métaux ou semi-conducteurs intrinsèques, multipliant ainsi leurs applications éventuelles.

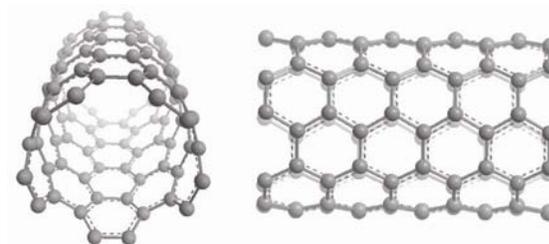


Figure 1–1. Illustration d'un nanotube de carbone.

Certaines difficultés doivent toutefois être résolues afin d'exploiter tout le potentiel de cette molécule d'exception. Leur manipulation en solution et le contrôle de leur assemblage sur substrat sont deux défis particulièrement notoires. Ces difficultés sont causées par les interactions peu spécifiques de la paroi de graphène avec son environnement, soient des interactions de van der Waals. Lorsqu'ils sont mis en solution, les nanotubes s'agglomèrent les uns aux autres, formant de larges faisceaux insolubles. La force de van der Waals liant deux nanotubes ensemble dans un cristal est estimée à 0.8 eV par nm de contact,^{12,13} ce qui est énorme si l'on considère qu'un nanotube mesure couramment quelques micromètres. Il est par conséquent laborieux de briser ces faisceaux et d'individualiser les CNT. D'autre part, même individuel, leur masse moléculaire élevée combinée à leur hydrophobicité rendent difficile leur solubilisation.^{14,15}

La principale méthode pour augmenter la solubilité des CNT consiste à fonctionnaliser leur paroi afin de modifier les forces intermoléculaires présentes dans la solution. Il existe deux types de fonctionnalisation, soit l'adsorption non covalente et le greffage covalent.

La méthode non covalente utilise généralement des molécules amphiphiles pour former une suspension colloïdale. Il peut s'agir de surfactants, de polymères, de composés aromatiques, etc.¹⁶ La fonctionnalisation non covalente d'un CNT par des molécules de

dodécylsulfate de sodium est illustrée à la Figure 1–2. L'idée est que la partie hydrophobe des agents stabilisants s'adsorbe sur la paroi du tube alors que la partie hydrophile interagit favorablement avec le solvant, formant des micelles stables. Ce type de procédé permet d'obtenir des suspensions stables pouvant atteindre des concentrations de 20 mg/ml.¹⁷ La présence des agents stabilisants influence les propriétés des nanotubes,^{18,19} mais cet effet est habituellement faible. L'un des points négatifs de la méthode non covalente est sa stabilité. En effet, l'adsorption est affectée par tous les facteurs venant perturber l'équilibre solution/adsorbant/nanotube.

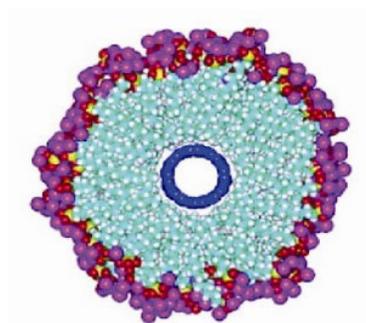


Figure 1–2. Illustration de la fonctionnalisation non covalente d'un nanotube de carbone par des molécules de dodécylsulfate de sodium, un surfactant anionique. Figure reproduite de O'Connell, M. J.; Bachilo, S. M.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B.; Smalley, R. E. *Science*. **2002**, 297, 593 avec la permission de l'AAAS.

La fonctionnalisation covalente, quant à elle, permet de s'affranchir des délicates questions d'équilibre. Elle regroupe toutes les réactions impliquant la modification du squelette carboné de la paroi. À cause de la stabilité des nanotubes, ces réactions impliquent un réactif hautement énergétique, par exemple un radical. Les greffons utilisés pour augmenter la solubilité des CNT sont souvent de longues chaînes alkyles ou des groupements très hydrophiles comme des acides carboxyliques. Des exemples de groupements pouvant être greffés à la surface des CNT sont présentés à la Figure 1–3. Le principal désavantage de cette méthode est qu'elle perturbe considérablement les propriétés électroniques du CNT.^{20,21}

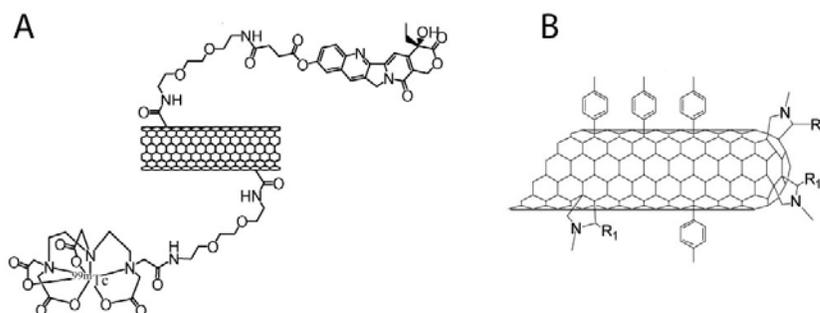


Figure 1–3. Illustration de quatre fonctionnalisations covalentes. Les groupements servant de points d’ancrage sur la paroi du nanotube sont : A) des groupements amides B) des groupement phényles et des groupements pyrrolidines. Figures reproduites avec permission de : A) Wu, W.; Li, R.; Bian, X.; Zhu, Z.; Ding, D.; Li, X.; Jia, Z.; Jiang, X.; Hu, Y. *ACS Nano*. **2009**, 3, 2740.; B) Vázquez, E.; Prato, M. *ACS Nano*. **2009**, 3, 3819. Copyright 2009 American Chemical Society.

Par ailleurs, le rôle de la fonctionnalisation covalente ne s’arrête pas à l’augmentation de la solubilité. En choisissant bien les greffons, il est possible de contrôler les interactions intermoléculaires du CNT avec son environnement. Cela peut être mis à profit pour diriger l’auto assemblage des CNT sur un substrat, pour améliorer la qualité des composites polymère/CNT²² ou encore pour fabriquer des nanovecteurs spécifiques.²³ De plus, le greffage n’est pas irréversible, mais peut être renversé par un traitement thermique.²²

1.2 Objectifs et approche scientifique

L'objectif général de cette thèse sera l'étude de la fonctionnalisation covalente. Comme mentionné ci haut, il s'agit d'une technique très prometteuse pour faciliter l'intégration des CNT aux nouvelles technologies. Étant un sujet relativement jeune (environ une dizaine d'année), plusieurs aspects de la fonctionnalisation covalente demeurent nébuleux. Une meilleure compréhension des processus impliqués lors de la fonctionnalisation et de leurs répercussions sur la structure électronique du nanotube est essentielle afin d'être en mesure d'optimiser son usage. En effet, s'il a été démontré qu'elle affecte l'absorption optique des nanotubes,²⁴ leur luminescence²⁵ et leur conductance,²⁶ le détail de ces modifications et des différents facteurs qui les influencent demeurent imprécis. De plus, la réversibilité des greffages et les réactions de défonctionnalisation qui y sont associées sont des sujets particulièrement négligés dans la littérature.

Le sujet de cette thèse se situe au centre de ces problématiques. Il vise d'une part à augmenter notre connaissance fondamentale sur la modification chimique de la structure des nanotubes et d'autre part à développer l'application de la fonctionnalisation covalente dans le domaine de l'électronique moléculaire. De manière plus spécifique, le premier objectif de ce travail sera d'identifier et d'étudier les effets de la fonctionnalisation covalente sur les propriétés optiques et électriques des nanotubes de carbone. L'influence de la nature du greffon et de sa densité sur la paroi sera entre autre clarifiée. Pour réaliser cette étude, plusieurs techniques de caractérisation seront utilisées. Tout d'abord, le rendement des réactions de fonctionnalisation sera estimé par spectroscopie de photoélectrons X. Ensuite, les propriétés optiques des CNT fonctionnalisés seront sondées par spectroscopie d'absorption et par spectroscopie Raman. D'autre part, la fabrication de transistor à effet de champ à partir des CNT permettra de suivre l'évolution de leur conductance. L'objectif suivant est de mieux comprendre la réversibilité du greffage, c'est-à-dire le détachement des greffons de la paroi, et ses répercussions sur les propriétés optiques et

électriques des nanotubes. La méthode de défonctionnalisation utilisée sera le recuit thermique. Les techniques de caractérisation utilisées comprennent la spectroscopie de thermodésorption, en plus de celles mentionnées ci haut. Par la suite, le troisième objectif de cette thèse sera d'utiliser la fonctionnalisation covalente afin d'optimiser l'assemblage de dispositifs électroniques. Pour ce faire, le design de fonctionnalisations complémentaires entre le substrat et les CNT devra être effectué. L'optimisation sera conduite en utilisant des tests d'adsorption, des techniques d'imagerie et par la fabrication de transistors à effet de champ. Finalement, le quatrième objectif de la thèse est d'utiliser la fonctionnalisation covalente pour étudier les nanotubes de carbone à double paroi (DWNT). Les buts sont entre autres de déterminer si le courant électrique circule dans les deux parois ou seulement dans la paroi externe et d'identifier la nature électrique des parois. L'approche comprendra l'utilisation de la spectroscopie d'absorption, de la spectroscopie Raman, de microscopie à force atomique et de transistors à effet de champ formés de nanotubes individuels. Ce travail est divisé en sept chapitres, dont trois intègrent des articles publiés entre 2007 et 2009, inclusivement.

Tout d'abord, le chapitre deux introduit le nanotube de carbone et ses caractéristiques. Il présente également un sommaire des techniques utilisées.

Ensuite, le chapitre trois se dévoue entièrement à l'étude de la fonctionnalisation covalente des nanotubes monoparoi (SWNT) par des groupements phényles. Plus précisément, elle introduit les caractéristiques de la fonctionnalisation par unités phényles ou méthylène ainsi que leurs signatures optiques et électriques.

Le quatrième chapitre reproduit quant à lui une communication publiée dans la revue *J. Am. Chem. Soc.*, en 2007, intitulée «Probing the Reversibility of Sidewall Functionalization Using Carbon Nanotube Transistors» traitant de la modification de la conductance suite à la fonctionnalisation et explorant la réversibilité du greffage.

Par la suite, le chapitre cinq continue la discussion sur la défonctionnalisation thermique, c'est-à-dire le détachement des greffons lors d'un recuit. Un article publié dans la revue *J. Am. Chem. Soc.* en 2009 y est présenté. Ce dernier est intitulé «Thermal Chemistry of Methylene- and Phenyl-Functionalized Carbon Nanotubes».

Le thème des chapitres six et sept est quant à lui l'utilisation de la fonctionnalisation covalente comme outil pour améliorer l'assemblage de dispositifs électroniques. Le corps du chapitre est constitué de l'article «Directed Assembly of SWNT by Electrostatic Interactions and its Application for Making Network Transistors», publié dans la revue *Langmuir* en 2009. Cet article présente une méthode pour diriger l'adsorption des CNT sur un substrat et l'utilise pour fabriquer des transistors à effet de champ (FET) composés de réseaux de SWNT.

Le chapitre huit présente ensuite l'application du greffage de groupements phényles aux nanotubes de carbone à double paroi (DWNT). Ce sujet de recherche a été élaboré à partir des découvertes présentées aux chapitres précédents. Par conséquent, il revient sur les principaux thèmes abordés, soient l'effet de la fonctionnalisation et de la défonctionnalisation thermique sur les propriétés optiques et électriques. De plus, il montre l'utilité de la fonctionnalisation pour l'identification de la nature électrique des deux parois du nanotube.

Finalement, le chapitre neuf résume les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse et présente les perspectives de recherche qui en découlent.

1.3 Références

¹ <http://www.nanotechproject.org/news/archive/8277/>

² <http://www.rncos.com/Report/IM185.htm>

³ Avouris, P.; Appenzeller, J.; Martel, R.; Wind, S. *Proceedings of the IEEE*. **2003**, *91*, 1772.

⁴ Dekker, C. *Physic Today*. **1999**, *52*, 22

- ⁵ Klumpp, C.; Kostarelos, K.; Prato, M.; Bianco, A. *Biochim. Biophys. Acta.* **2006**, *1758*, 404.
- ⁶ Chen, M. T.; Gomez, L. M.; Ishikawa, F. N.; Vernier, P. T.; Zhou, C.; Gunderson, M. A. *Nanotechnology.* **2009**, *20*, 295101.
- ⁷ Xie, L.; Xu, F.; Qiu, F.; Lu, H.; Yang, Y. *Macromolecules.* **2007**, *40*, 3296.
- ⁸ Yang, K.; Gu, M.; Guo, Y.; Pan, X.; Mu, G. *Carbon.* **2009**, *47*, 1723.
- ⁹ Getty, S. A.; Cobas, E.; Fuhrer, M. S. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2.
- ¹⁰ Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*; Imperial College Press: London, 2007; p. 259.
- ¹¹ Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M. *Science*, **1997**, *277*, 1971.
- ¹² Tersoff, J.; Ruoff, R. S. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 676.
- ¹³ L. A. Girifalco, M. Hodak and R. S. Lee, *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*, 13104.
- ¹⁴ Giordani, S.; Bergin, S. D.; Nicolosi, V.; Lebedkin, S.; Kappes, M. M.; Blau, W. J.; Coleman, J. N. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 15708.
- ¹⁵ Bergin, S. D.; Sun, Z.; Rickard, D.; Streich, P. V.; Hamilton, J. P. *ACS Nano.* **2009**, *3*, 2340.
- ¹⁶ Britz, D. a.; Khlobystov, A. N. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 637.
- ¹⁷ Islam, M. F.; Rojas, E.; Bergey, D. M.; Johnson, A. T.; Yodh, A. G. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 269.
- ¹⁸ Poncharal, P.; Berger, C.; Yi, Y.; Wang, Z. L.; Heer, W. A. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 12104.
- ¹⁹ Fantini, C.; Cassimiro, J.; Peressinotto, V.; Plentz, F.; Souza Filho, A.; Furtado, C.; Santos, A. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *473*, 96.
- ²⁰ Bahr, J. L.; Tour, J. M. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1952.
- ²¹ Kanungo, M.; Lu, H.; Malliaras, G. G.; Blanchet, G. B. *Science.* **2009**, *323*, 234.
- ²² Sun, Y.; Fu, K.; Lin, Y.; Huang, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1096.
- ²³ Heister, E.; Neves, V.; Tilmaciu, C.; Lipert, K.; Beltrán, V. S.; Coley, H. M.; Silva, S. R.; McFadden, J. *Carbon.* **2009**, *47*, 2152.
- ²⁴ Dyke, C. A.; Tour, J. M. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 812.
- ²⁵ O'Connell, M. J.; Bachilo, S. M.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B.; Smalley, R. E. *Science.* **2002**, *297*, 593.
- ²⁶ Wang, C.; Cao, Q.; Ozel, T.; Gaur, A.; Rogers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11460.

Chapitre 2 Introduction aux nanotubes de carbone et à leur caractérisation

2.1 Structure des nanotubes de carbone

Le diamètre typique d'un CNT est de l'ordre du nanomètre pour une longueur allant habituellement de quelques micromètres à quelques millimètres.¹ Ce sont donc des objets quasi-unidimensionnels. La structure atomique des nanotubes de carbone peut être visualisée comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même de manière à former un cylindre. Il existe des nanotubes de carbone monoparoi (SWNT) ou multiparoi (MWNT) lesquels sont respectivement composés d'un seul cylindre ou de plusieurs cylindres coaxiaux de graphène, tel qu'illustré à la Figure 2-1. Par ailleurs, il existe une panoplie de structures, donc de SWNT, pouvant être formées en enroulant une feuille de graphène. Les dimensions et l'orientation de celle-ci doivent donc être précisées afin d'identifier le nanotube formé.

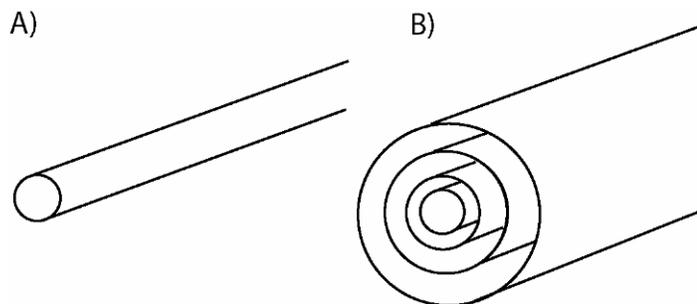


Figure 2-1. Illustration de différents types de nanotubes de carbone : A) nanotube monoparoi et B) nanotube multiparoi, composé de quatre parois.

Les vecteurs primitifs du réseau hexagonal d'une feuille de graphène sont illustrés à la Figure 2-2A. Ils sont nommés \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 et leur norme est de $2,49 \text{ \AA}$.² Les Figures 2-2B et 2-2C montrent, quant à elles, la relation qui existe entre ces vecteurs primitifs et la

circonférence d'un SWNT : chaque SWNT est associé à un vecteur chiral

$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, où n et m sont des nombres entiers. Le nanotube est formé en reliant les deux bouts du vecteur chiral, la longueur de C_h correspondant alors à la circonférence du nanotube. Par exemple, le nanotube représenté à la Figure 2–2 possède un vecteur chiral $C_h = 5\mathbf{a}_1 + 5\mathbf{a}_2$, ce qui donne une circonférence de 2,16 nm.^{*,3} Les différentes structures de SWNT sont décrites par leur indice d'hélicité (n,m) , c'est-à-dire le nombre de vecteurs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 composant leur vecteur chiral. Le nanotube illustré à la Figure 2–2 est donc appelé le (5,5).

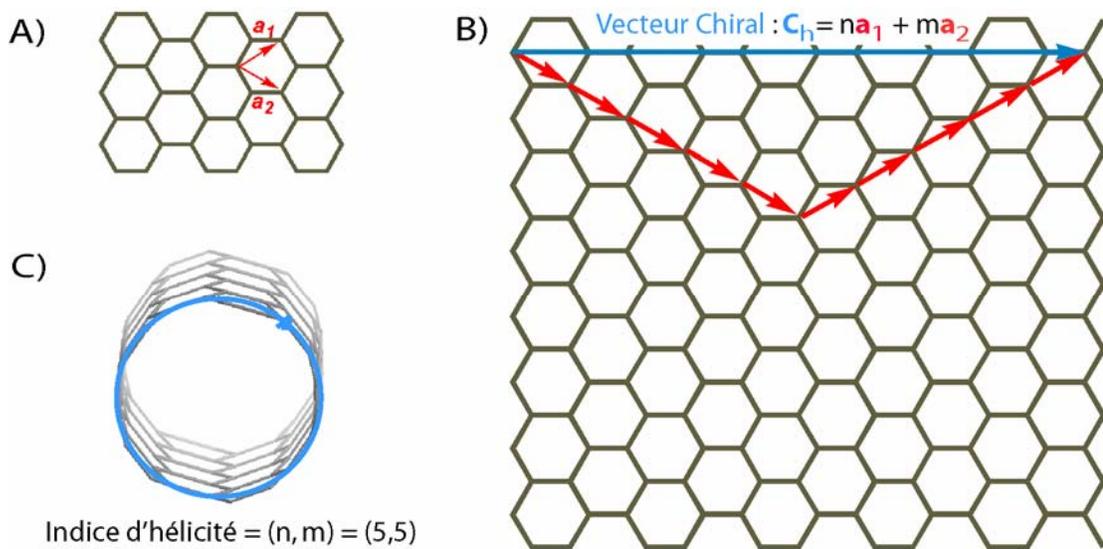


Figure 2–2. A) Réseau hexagonal d'une feuille de graphène et ses vecteurs primitifs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 . B) La structure d'un SWNT illustrée par projection sur une feuille de graphène et son vecteur chiral (en bleu), lequel peut être décomposé en vecteurs unitaires. C) SWNT formé par l'enroulement de la feuille de graphène. Il est défini par un indice d'hélicité (n,m) . Le SWNT illustré est le (5,5) puisque le vecteur chiral est formé de cinq vecteurs \mathbf{a}_1 et cinq vecteurs \mathbf{a}_2 .

L'angle entre le vecteur \mathbf{a}_1 et C_h définit l'angle chiral du nanotube (θ) (voir Figure 2–3). La variation de θ peut être vu comme un changement dans l'orientation de la feuille de

* $C_h = 2,46 \text{ \AA} \times \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$

graphène lors de l'enroulement. Selon l'angle θ , on définit trois grandes familles de nanotubes : ceux dont $\theta = 0^\circ$ sont appelés «zigzags» et possèdent un indice $(n,0)$; ceux dont $\theta = 30^\circ$ sont appelés «armchairs» et possèdent un indice (n,n) ; tous les autres sont appelés «chiraux». * Un SWNT de chaque famille est illustré à la Figure 2–4.

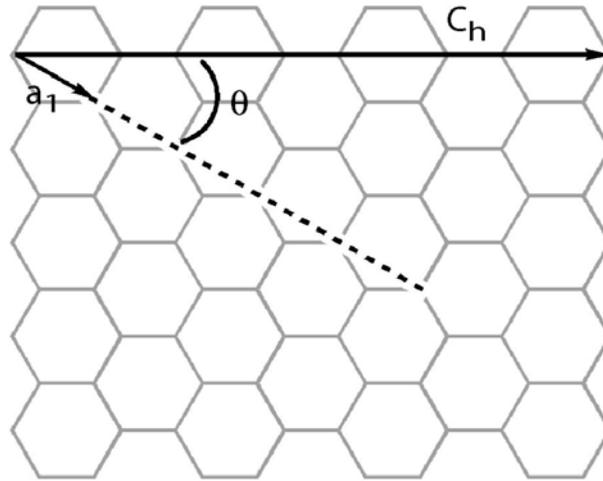


Figure 2–3. L'angle entre le vecteur primitif (a_1) du réseau de graphène et le vecteur chiral (C_h) définit l'angle chiral du nanotube (θ).

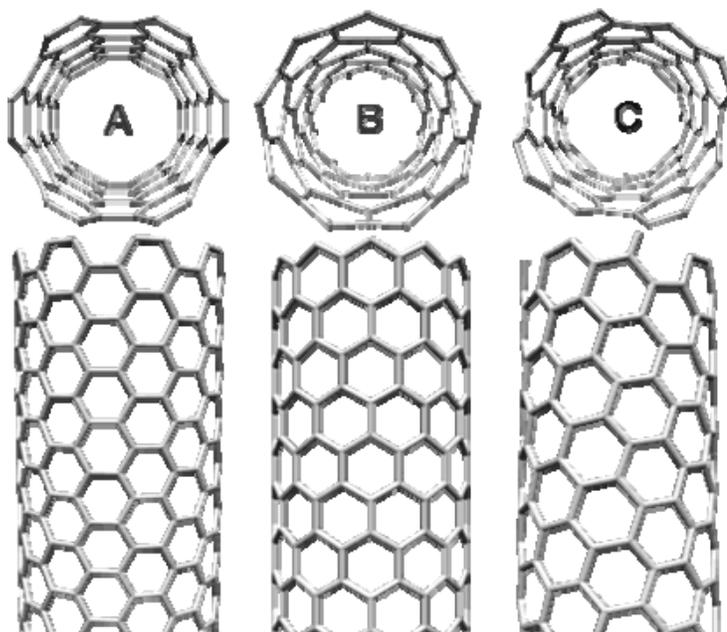


Figure 2–4. Illustration des trois familles de SWNT : un SWNT armchair (A), zigzag (B) et chiral (C). Figure reproduite de <http://www.nano-enhanced-wholesale-technologies.com/faq/carbon-forms.htm>, consulté le 17/03/2010.

Les techniques de synthèse actuelles permettent de bien contrôler le nombre de paroi des nanotubes créés.⁴ Cependant, un mélange de plusieurs hélicités est obtenu. Par conséquent, un échantillon de CNT n'est pas constitué d'un seul type de molécules, mais de plusieurs molécules ayant une structure similaire. De plus, chaque «source» de nanotubes, c'est-à-dire chaque échantillon de CNT produit par une méthode différente, présente une distribution d'hélicité distincte.

2.2 Influence de l'hélicité sur la structure électronique et les propriétés optiques

Une caractéristique importante des nanotubes de carbone est l'extrême sensibilité de leurs propriétés électroniques à l'hélicité de leur structure. Cela s'explique par leur aspect unidimensionnel et la délocalisation de leurs électrons π . En effet, les atomes de carbone de la paroi sont tous hybridés sp^2 , ce qui implique qu'ils possèdent tous une

orbitale 2p et que, par conséquent, leurs électrons π sont délocalisés sur l'ensemble de la molécule. La structure de cette dernière est régulière et les électrons π sont soumis à un potentiel périodique, comme dans un cristal. Étant donné le grand nombre d'atomes impliqués dans la formation des orbitales moléculaires, les niveaux d'énergie permis ne sont plus exprimés sous forme de valeur discrète, mais plutôt sous forme de bande d'énergie. Par ailleurs, les fonctions d'onde sont considérées comme délocalisées à l'infinie dans l'axe du nanotube, mais sont restreintes sur la circonférence. Plus précisément, la condition périodique sur la circonférence entraîne la quantification du vecteur d'onde \mathbf{k} selon $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{q}/C_h$, où q est un nombre entier et C_h est la norme du vecteur chiral du nanotube.⁵ Cette condition varie par conséquent selon l'hélicité du SWNT, entraînant des différences notables dans la structure électronique des SWNT.

La densité d'états (DOS) de différents nanotubes sera présentée tout au long de ce chapitre afin d'analyser ces différences. Celle-ci est obtenue en faisant la somme des états électroniques permis à une énergie donnée. La modélisation des DOS présentées ci-bas a été effectuée selon un modèle de liaison forte des électrons π , avec des corrections tenant compte de l'effet de courbure et de chiralité telles que développées par Ding et al.⁶ Le facteur de recouvrement orbitalaire utilisé est de 2,634 eV.⁷ Les DOS sont présentées de manière graphique en fonction de l'énergie, tel qu'illustré à la Figure 2–5. Le niveau de Fermi, c'est-à-dire le niveau d'énergie maximale occupé par les électrons du système à la température de 0 K, correspond à $E=0$. Des pics étroits de haute densité répartis symétriquement de part et d'autre du niveau de Fermi attirent l'attention. Ces pics sont des niveaux électroniques quasi-discrets nommés «singularités de Van Hove» et sont caractéristiques d'un objet unidimensionnel.⁸ Ces singularités sont nommées E_c^1 , E_c^2 , E_c^3 , etc. dans la bande de conduction (énergie positive) et E_v^1 , E_v^2 , E_v^3 , etc. dans la bande de valence (énergie négative), à partir du niveau de Fermi.

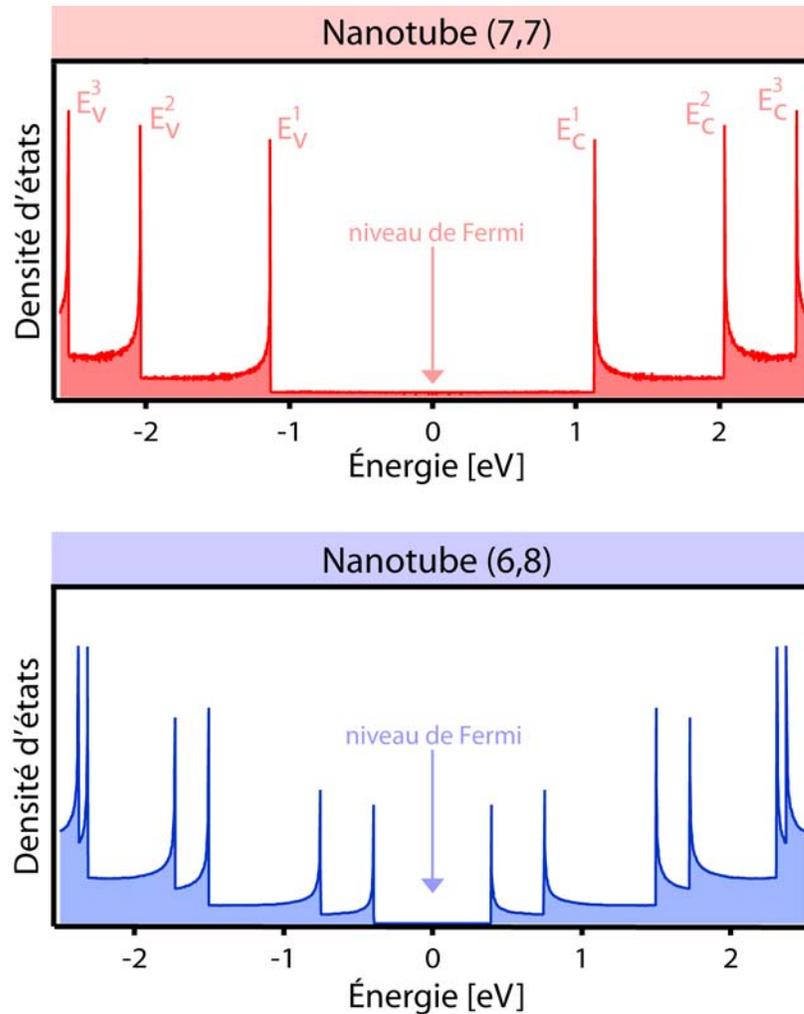


Figure 2–5. Densité d'état d'un nanotube de carbone monoparoï (7,7) et d'un nanotube de carbone (6,8). Le nanotube (7,7) est métallique et possède un diamètre de 0,95 nm. Sa densité d'états électroniques est non nulle au niveau de Fermi. Trois singularités de Van Hove sont visibles dans la bande de valence (énergie négative) et trois autres dans la bande de conduction (énergie positive). Elles sont situées de manière symétrique autour du niveau de Fermi. Le nanotube (6,8) est quant à lui un semi-conducteur ayant un diamètre de 0,95nm. Il possède une bande interdite entre la singularité E_v^1 et E_c^1 . En tout, douze singularités de Van Hove sont visibles dans la gamme d'énergie présentée.

L'effet le plus flagrant de la sensibilité des propriétés électroniques à l'hélicité est l'existence de SWNT métalliques et semi-conducteurs. Les SWNT pour lesquels $n-m=3q$, où n et m sont l'indice d'hélicité du nanotube et q est un nombre entier,

possèdent une densité d'état non nulle au niveau de Fermi. Ils sont donc des métaux. Le SWNT (7,7) présenté à la Figure 2-5 (panneau du haut), en est un exemple. Les autres nanotubes ($n-m \neq 3q$) ne possèdent aucun état permis au niveau de Fermi. Il y a donc présence d'une bande d'énergie interdite qui procure un comportement semi-conducteur au nanotube. Cette propriété est visible dans la densité d'états de ces nanotubes. La Figure 2-6 (panneau du bas) montre la DOS du SWNT (6,8), un semi-conducteur. Aucun état électronique n'existe entre $-0,4$ eV et $0,4$ eV. Statistiquement, il y a deux tiers des SWNT qui sont semi-conducteurs et un tiers qui sont métalliques.

Les énergies des singularités de Van Hove dépendent de l'hélicité du nanotube. Elles sont donc différentes pour des SWNT ayant un type électrique (semi-conducteur ou métallique) différents et/ou un diamètre différent. La tendance peut être généralisée comme suit : 1) pour un même diamètre, un SWNT métallique possède des singularités de Van Hove plus énergétiques qu'un SWNT semi-conducteur; 2) plus le diamètre du SWNT est petit, plus ses singularités de Van Hove apparaissent à haute énergie. La différence de densité d'état entre un nanotube métallique et semi-conducteur de même diamètre peut être observée en comparant le métal (7,7) et le semi-conducteur (6,8) de la Figure 2-5. Les singularités sont clairement observées à plus haute énergie chez le métallique. D'autre part, l'effet du diamètre sur les énergies des singularités de Van Hove des SWNT semi-conducteurs peut être évalué en comparant la densité d'état du (8,10), dont le diamètre est de $1,24$ nm, avec celle du (5,7), dont le diamètre est de $0,83$ nm. Ces DOS sont présentées à la Figure 2-6 (panneau A et B). On observe que le SWNT le plus petit, soit le (5,7), possède des singularités de Van Hove de plus haute énergie que le SWNT (8,10). La même dépendance est observée si l'on compare la densité d'état de deux SWNT métalliques. Par exemple, on peut voir à la Figure 2-6 (panneaux C et D) que les énergies des singularités de Van Hove sont plus grandes chez le (8,8) que chez le (11,11). Leur diamètre respectif est de $1,10$ nm et $1,51$ nm.

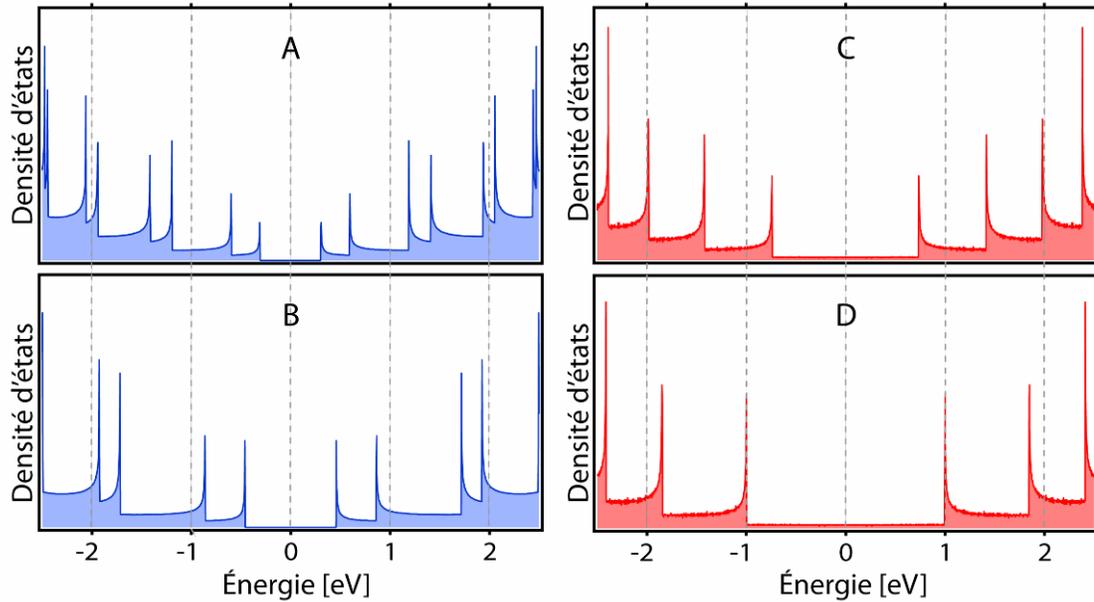


Figure 2–6. Densité d'états de quatre SWNT : le semi-conducteur (8,10) ayant un diamètre de 1,24 nm (panneau A), le semi-conducteur (5,7) ayant un diamètre de 0,83 nm (panneau B), le métallique (11,11) ayant un diamètre est de 1,51 nm (panneau C) et le métallique (8,8) ayant un diamètre est de 1,10 nm (panneau D). On observe que pour un même type électrique, plus le diamètre est petit, plus les énergies des singularités de Van Hove sont grandes.

Le déplacement en énergie des singularités de Van Hove a un effet direct sur les propriétés optiques des CNT. En effet, selon les règles de symétrie, les transitions optiques s'effectuent entre les singularités de même indice,⁹ par exemple entre la 1ère singularité de la bande de valence et la 1ère de la bande de conduction. Ces transitions sont nommées E_{11} , E_{22} , E_{33} etc. (voir Figure 2–7) .

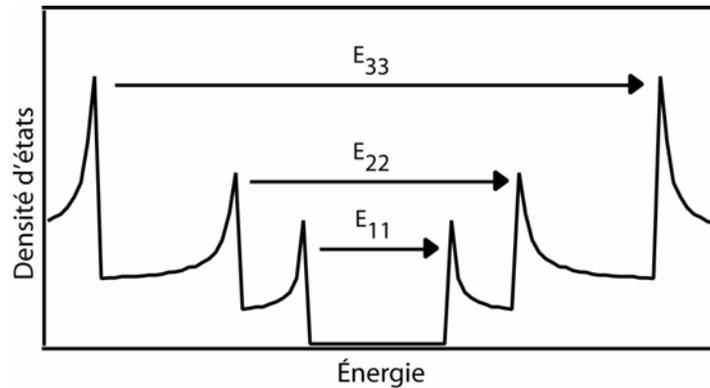


Figure 2–7. Illustration des transitions optiques permises d'un nanotube de carbone. Les transitions optiques s'effectuent entre deux singularités de Van Hove de même indice. Celle se déroulant entre les premières singularités de la bande la valence et de la bande de conduction se nomme E_{11} , celle entre les deuxièmes singularités de la bande la valence et de la bande de conduction se nomme E_{22} , etc.

Les énergies de transition de tous les SWNT en fonction de leur diamètre sont répertoriées dans des diagrammes dits de «Kataura».¹⁰ Un tel diagramme est reproduit à la Figure 2–8. Les points noirs représentent les énergies de transition des nanotubes semi-conducteurs alors que les rouges représentent celles des métalliques. La dépendance, déjà visible dans les densités d'état présentées à la Figure 2–6, est évidente : pour un même type de SWNT, plus le diamètre du nanotube est petit, plus ses transitions optiques sont énergétiques.

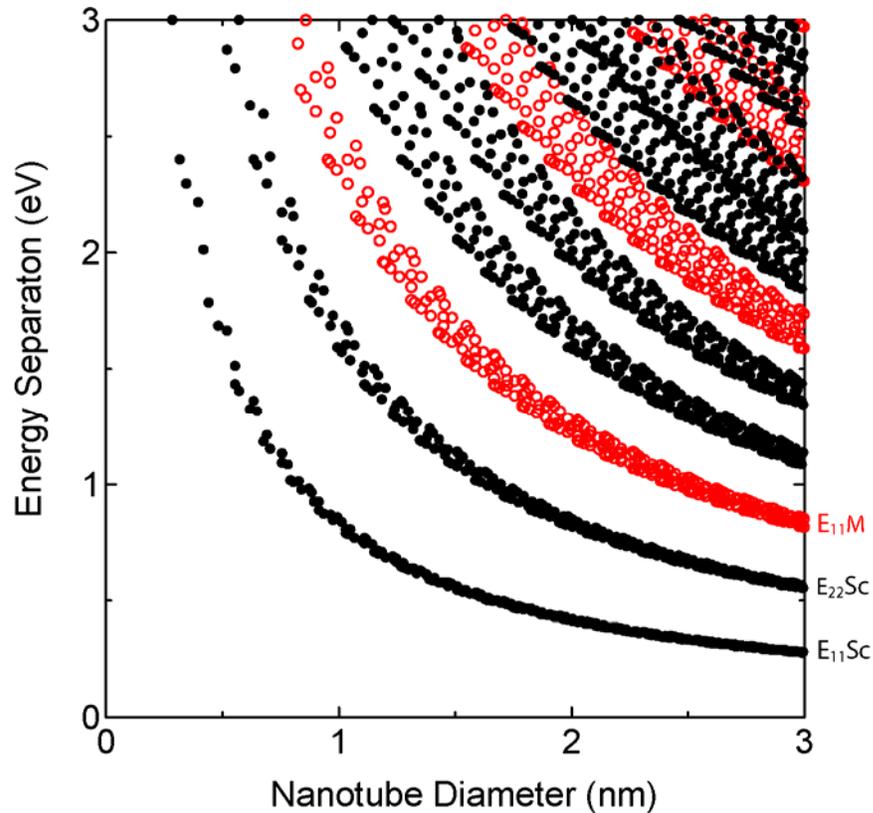


Figure 2–8. Diagramme de Kataura, illustrant la différence énergétique entre deux singularités de Van Hove de même indice. Ces énergies sont associées à l'énergie des transitions optiques E_{xx} , en fonction du diamètre du nanotube pour les métalliques (rouge) et les semi-conducteurs (noir). Figure reproduite de <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>, consulté le 18/03/10.

La structure électronique des nanotubes de carbone multiparois est plus complexe que celle des nanotubes de carbone monoparois en ce sens que chaque nanotube coaxial formant le nanotube de carbone multiparois apporte une contribution supplémentaire à la fonction d'onde du système. Celle-ci provient de sa propre fonction d'onde et de son interaction avec les autres couches.¹¹ Par ailleurs, comme il y a statistiquement 33% de chance qu'une paroi soit métallique, les MWNT purement semi-conducteurs sont rares. Pour cette raison et dans le but de simplifier l'étude, on se concentrera au cours de cette thèse sur les SWNT. Les nanotubes de carbone à double paroi (DWNT) seront toutefois discutés au chapitre six.

2.3 Caractérisation des SWNT et de leurs dérivés

Avant d'entreprendre la fonctionnalisation covalente d'un échantillon, il est primordial de bien caractériser les CNT qui seront utilisés. Au cours de cette thèse, plusieurs sources de CNT ont été étudiées, chacune ayant une distribution d'hélicité et un degré de pureté qui lui est propre. Ces paramètres influencent parfois l'analyse de la fonctionnalisation et il est donc important de les définir. D'autre part, l'étude de l'effet de la fonctionnalisation covalente sur les propriétés des CNT est un sujet complexe qui demande l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation. Par exemple, la modification des propriétés optiques sera ici suivie par spectroscopie d'absorption dans le domaine du visible et du proche infrarouge ou par spectroscopie Raman de résonance. La composition chimique des échantillons de CNT sera quant à elle évaluée par spectroscopie de photoélectron X (XPS) et la modification des propriétés électriques sera observée via l'utilisation de transistor à effet de champ (FET). La signature des CNT obtenue par ces différentes techniques et les informations qu'il est possible d'en tirer sont brièvement présentées dans ce chapitre. De plus, l'Annexe VI présente un tableau résumant les informations que l'on peut obtenir à l'aide des différentes techniques de caractérisation ainsi que leurs avantages et leurs désavantages respectifs.

2.3.1 Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption consiste à irradier un échantillon avec de la lumière et à analyser l'énergie absorbée par celui-ci. Typiquement, le spectre d'absorption des CNT dans le visible et du proche infrarouge est composé de bandes discrètes provenant des transitions électroniques entre deux singularités d'un même indice.¹² À l'aide du diagramme de Kataura (Figure 2–8), une caractérisation de la distribution en diamètre d'un échantillon est possible par une simple analyse de l'énergie des transitions.

Les spectres d'absorption de deux différentes sources de SWNT sont présentés à la Figure 2–9. Dans les deux cas, les transitions électroniques E_{11} et E_{22} des semi-

conducteurs sont visibles. De plus, dans le spectre de l'échantillon B, on distingue la transition E_{11} des CNT métalliques. L'énergie de ces transitions varie d'un spectre à l'autre à cause de la différence de population des nanotubes composant les deux échantillons. En effet, les SWNT de l'échantillon A ont un diamètre moyen de 0,8 nm alors que ceux de l'échantillon B ont un diamètre moyen de 1,3 nm. Par ailleurs, la largeur des bandes reflète la distribution en diamètre de l'échantillon. Par exemple, l'échantillon A de la Figure 2-9 possède des bandes d'absorption plus fines que celles de l'échantillon B, indiquant une distribution de diamètres plus étroite. D'autre part, la ligne de base présente une forte inclinaison. Celle-ci est causée par l'excitation du plasmon π , dont le maximum se situe vers 5 eV. Aucune information n'est ici tirée de ce signal.

En ce qui concerne l'intensité des bandes d'absorption, elle est, selon la loi de Beer-Lambert, proportionnelle à la concentration de CNT dans l'échantillon.¹³ Les phénomènes venant perturber la structure électronique des nanotubes vont également l'influencer. Grâce à cette sensibilité, l'absorption dans le visible et le proche infrarouge est utilisée pour suivre les processus de transfert de charge et de fonctionnalisation covalente.^{14,15}

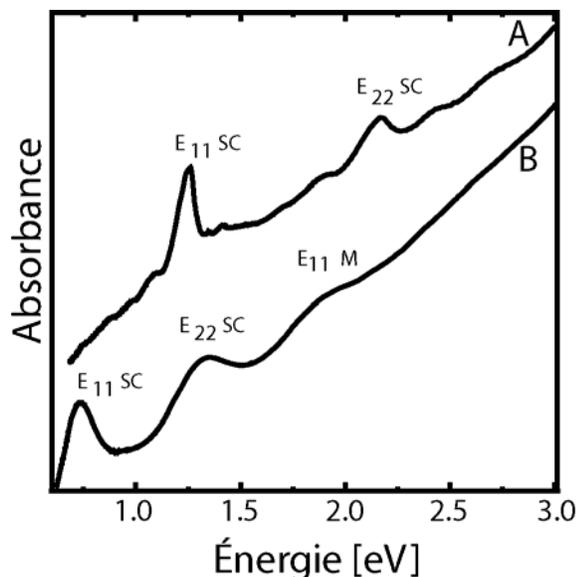


Figure 2–9. Spectres d’absorption de nanotubes de carbone monoparoï provenant de deux sources différentes. La source A est composée de nanotubes ayant un diamètre moyen de 0,8 nm et la source B de nanotubes ayant un diamètre moyen de 1,3 nm. Les nanotubes sont dispersés dans une solution de cholate de sodium 1%. Les spectres ont été normalisés à 3 eV, puis ils ont été décalés afin d’améliorer la clarté de l’image.

2.3.2 Spectroscopie Raman de résonance

La spectroscopie Raman permet d’obtenir des informations structurales qui sont complémentaires à la spectroscopie d’absorption. Elle permet d’évaluer la qualité de la paroi de graphène d’un SWNT et peut servir à déterminer son hélicité. Elle consiste à étudier la diffusion inélastique de photons par un objet. Elle est dite résonante lorsque l’énergie du laser est proche ou égale à l’énergie d’une transition électronique. La résonance occasionne un signal très intense, ce qui permet d’enregistrer le spectre Raman d’un nanotube individuel. De plus, elle permet de sonder spécifiquement un type de SWNT. Par exemple, si le diamètre des nanotubes étudiés est compris entre 1,2 nm et 1,4 nm et que l’énergie des photons incidents est de 2 eV, le diagramme de Kataura (Figure 2–8) indique que seul les nanotubes métalliques sont en résonance. Il y a alors

une exaltation spécifique du signal Raman de ces nanotubes et ce sont eux qui sont observés.

Le processus Raman de résonance se déroule comme suit : 1) un photon est absorbé par le CNT, excitant un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, 2) l'électron excité est diffusé en absorbant ou en émettant des phonons (il gagne ou perd des niveaux vibrationnels) et 3) l'électron excité est relaxé vers la bande de valence via l'émission d'un photon. L'énergie de ce photon est alors mesurée par un spectromètre et procure des informations sur les propriétés vibrationnelles de l'échantillon. Lorsque le photon gagne de l'énergie, la diffusion est nommée « anti-Stokes » alors que lorsqu'elle en perd, elle est appelée « Stokes ». Au cours de cette thèse, seule la diffusion Stokes (plus intense) est regardée. De plus, la diffusion Raman s'effectue en résonance dans tous les cas.

Un spectre typique de SWNT est présenté à la Figure 2–10. Les principales bandes d'intérêts sont, par ordre croissant de fréquence : les modes de respiration radiale (RBM), la bande D, les bandes G, la bande 2D, la bande D+D' et la bande 2G.^{3,16}

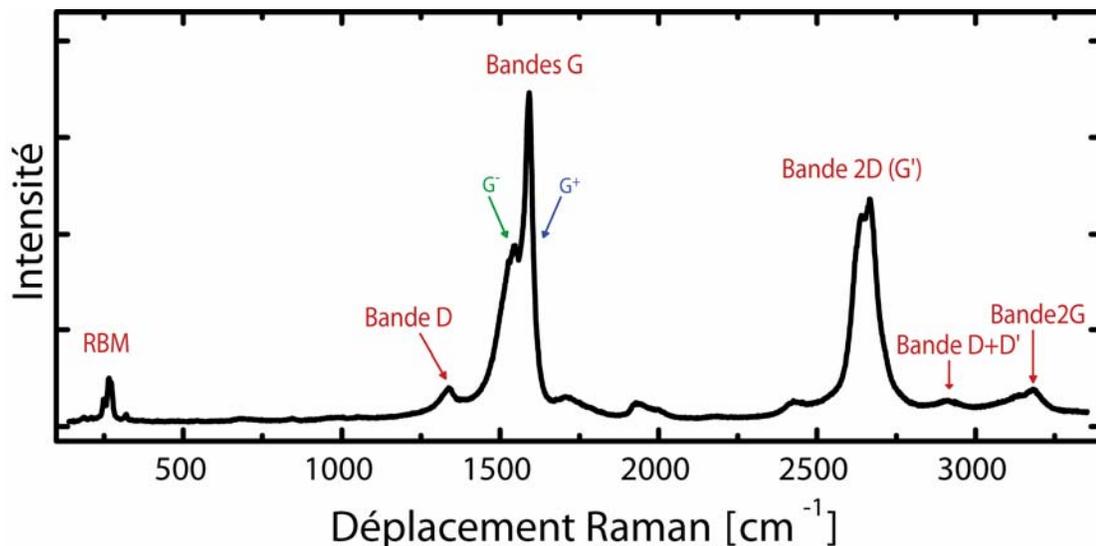


Figure 2–10. Spectre Raman d'une poudre de nanotube de carbone à double paroi à une longueur d'onde d'excitation de 514 nm. Plusieurs bandes sont visibles: les modes de

respiration radiale (RBM), la bande G, la bande D, la bande 2D (ou G'), la bande D+D' et la bande 2G.

Le mode de respiration radiale (RBM) est une vibration symétrique de basse fréquence où tous les atomes se déplacent selon l'axe radial du nanotube. Son énergie est inversement proportionnelle au diamètre du nanotube.¹⁷ La relation qui existe entre la fréquence du RBM et le diamètre du nanotube peut être ajoutée au diagramme de Kataura, telle qu'illustrée à la Figure 2–11. Par conséquent, l'analyse de la fréquence du RBM et de l'énergie d'excitation permet d'identifier rapidement si le CNT résonant est métallique ou semi-conducteur. En réalité, une analyse détaillée de ces deux paramètres permet même l'identification de l'indice d'hélicité (n,m) d'un nanotube, lorsqu'il est mesuré individuellement.*

Les bandes G sont, quant à elles, causées par le déplacement hors phase de deux atomes voisins, parallèlement à la paroi de graphène. Elles sont habituellement les plus intenses du spectre Raman. La bande G+, la composante à plus haute énergie, est causée par les vibrations s'effectuant selon l'axe du tube. Son énergie est indépendante du diamètre du nanotube, mais elle est influencée par les processus de transfert de charge.¹⁸ La bande G-, quant à elle, est causée par les vibrations s'effectuant le long de la circonférence du nanotube et son énergie dépend, par conséquent, du diamètre du CNT. Par ailleurs, la forme de cette bande varie selon le type électrique du nanotube. Dans le cas d'un nanotube semi-conducteur, son profil est de type Lorentz (fin et symétrique) alors que dans le cas d'un nanotube métallique, il est de type Breit-Wigner-Fano, c'est-à-dire large et asymétrique. Cette asymétrie vient d'une interaction électron-phonon forte promue par une anomalie de Kohn.^{3,19}

On peut aussi observer la bande D et son harmonique, la bande 2D (aussi appelée G'). Elles résultent d'un processus de double résonance. La bande 2D est la plus intense des

* Ce type d'analyse dépasse le cadre de cette thèse et ne sera donc pas expliqué en détail. La méthode peut toutefois être trouvée à la référence 17.

deux, puisqu'elle est permise par les règles de sélection alors que la bande D est interdite.¹⁹ En fait, l'intensité de la bande D est causée par les défauts structuraux qui viennent briser la symétrie de la structure, comme des molécules greffées ou des lacunes.³ Son intensité, comparée à celle d'une bande indépendante aux défauts, fournit donc un indice de la « qualité » de la structure de graphène de la paroi. Cet indice est souvent rapporté sous la forme d'un ratio des bandes D et G. Il n'existe toutefois pas de relation quantitative entre l'intensité relative de la bande D et la quantité de défauts.

À plus haute fréquence, on observe la bande D+D' et la bande 2G. La première est un mode de combinaison dont l'intensité croît avec la densité de défauts structuraux et la seconde est l'harmonique de la bande G.¹⁶

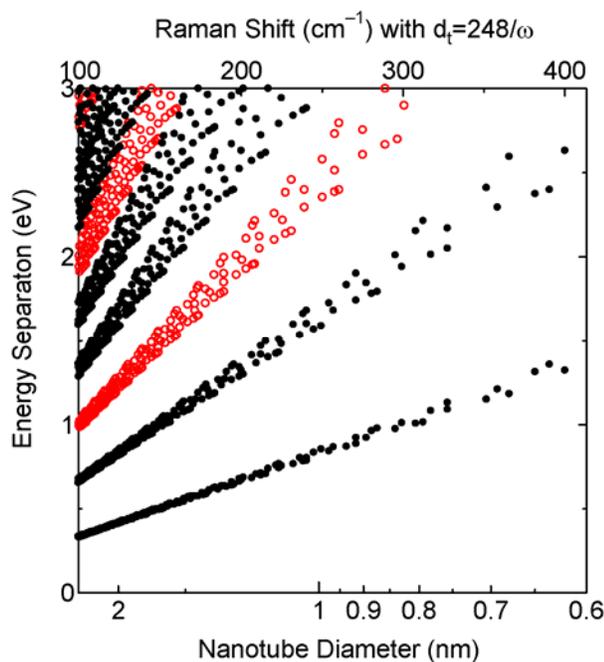


Figure 2–11. Diagramme de Kataura montrant la relation entre la fréquence du mode de respiration radiale, le diamètre du nanotube de carbone et l'énergie des transitions optiques. Les points rouges représentent les nanotubes métalliques et les points noirs, les nanotubes semi-conducteurs. Figure reproduite de <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>, consulté le 15/03/10.

2.3.3 Spectroscopie de photoélectrons X

Cette technique est utilisée afin d'analyser la composition chimique d'un échantillon. Elle permet d'identifier et de doser les molécules physisorbées ou chimisorbées sur la paroi des CNT. Elle consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau de photons X monochromatiques. Les atomes présents dans l'échantillon sont alors ionisés par effet photoélectrique et les électrons émis dans le vide sont analysés selon leur nombre et leur énergie cinétique (KE). Cette dernière est donnée par l'équation 2-1 où $h\nu$ est l'énergie du photon, BE est l'énergie de liaison de l'électron dans les différentes orbitales et ϕ_s est le travail de sortie du spectromètre.²⁰

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad 2-1$$

En XPS, l'énergie du photon incident est relativement proche de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur. C'est donc ceux-ci qui sont ionisés, donnant lieu à des photoélectrons dont l'énergie est caractéristique de la nature de l'atome. De plus, l'intensité de l'émission est directement proportionnelle à la concentration de cet élément dans l'échantillon. Il est donc possible, à partir d'un spectre XPS, de déterminer quantitativement la concentration relative de chaque atome présent dans l'échantillon.⁵²

Par ailleurs, l'environnement chimique de l'élément influence l'énergie de liaison de l'orbitale de cœur, causant un léger déplacement en énergie des pics XPS.⁵²

L'acquisition d'un spectre à haute résolution, suivie d'une modélisation appropriée, permet par conséquent d'obtenir des informations sur l'état électronique des éléments irradiés. Étant donné la multitude d'hélicités possibles et la présence d'impuretés graphitiques, ce type d'analyse est toutefois difficile à appliquer au signal du carbone provenant d'un échantillon de CNT.

Le spectre typique d'un échantillon de SWNT bruts est présenté à la Figure 2–12. Il présente le nombre d'électrons détectés en fonction de leur énergie de liaison. Le pic le plus intense est bien sûr celui du carbone à 285 eV (orbitale 1s), mais on détecte aussi de l'oxygène à 532 eV (orbitale 1s). Les intensités relatives de ces deux pics indiquent que 80% de l'échantillon est composé de carbone et 20% d'oxygène. La résolution de ce spectre ne permet pas de déterminer sous quelle forme se trouve l'oxygène.

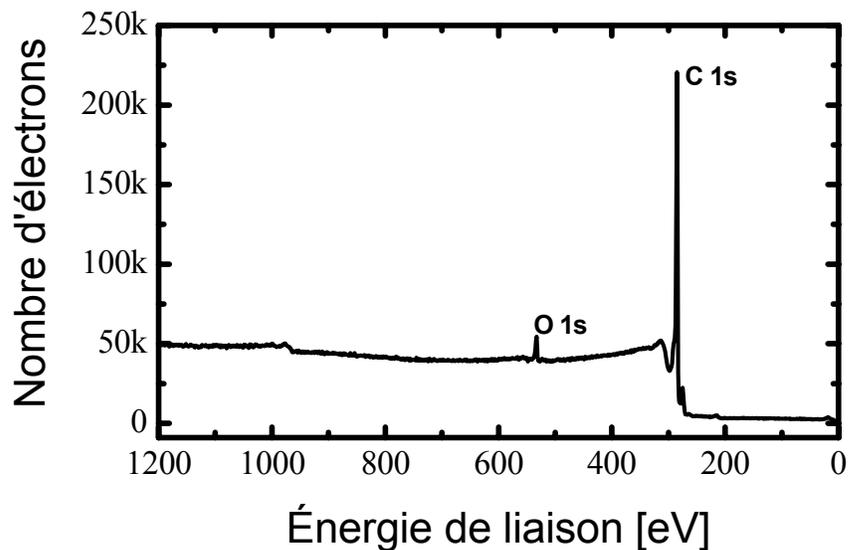


Figure 2–12. Spectre XPS d'une poudre de SWNT. Le pic le plus intense (à 285 eV) est causé par l'ionisation de l'orbitale 1s des atomes de carbone alors que le second (à 533 eV) vient de la photoémission des électrons de l'orbitale 1s des atomes d'oxygène.

2.3.4 Transistor à effet de champ

La conductance des CNT peut être sondée en fabriquant des dispositifs électroniques et en mesurant leurs caractéristiques électriques. Le transport d'électricité au sein d'un nanotube est extrêmement sensible au désordre. Ce dernier cause en effet une réduction du libre parcours moyen ce qui implique une diminution de la conductance.²¹ Par conséquent, la mesure de la conductance des nanotubes permet de suivre la formation de défauts sur leur paroi.

Le dispositif électronique choisi lors de cette thèse est le transistor à effet de champ (FET).²² Ce dernier est intéressant, car il permet d'étudier les CNT semi-conducteurs et métalliques, assemblés sous forme de réseaux ou de manière individuelle. Il est composé de trois électrodes : la source, le drain et la grille. La source et le drain sont reliés par un canal au sein duquel circule le courant d'électrons ou de trous alors que la grille sert à enrichir ou à appauvrir en électron le canal.

La géométrie typique des CNT FET utilisée dans cette thèse est illustrée à la Figure 2–13. Les SWNT sont déposés sur un substrat de silicium dopé, un conducteur, recouvert d'une mince couche d'oxyde de silicium (SiO_2), un diélectrique. Le substrat conducteur sert d'électrode de « grille ». Le drain et la source sont pour leur part constitués de métaux divers et sont situés à la surface du SiO_2 . Au cours de cette thèse, la différence de potentiel entre le drain et la source sera maintenue à 1 V. Dans ces conditions, le transport d'électricité s'effectue sous régime diffusif.^{23,24} Le canal des dispositifs sera constitué d'un ou de plusieurs CNTs et sa longueur variera entre 0,9 et 2 μm , sauf lors de l'étude des réseaux de CNT, pour laquelle la longueur des canaux atteindra 10 μm .

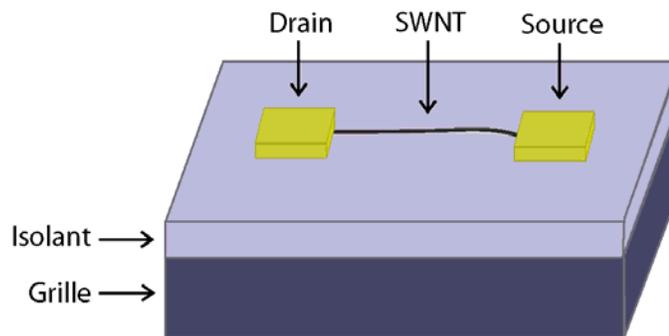


Figure 2–13. Illustration d'un transistor à effet de champ à base de nanotube de carbone.

Le comportement électrique des nanotubes métalliques et semi-conducteurs est bien distinct. En effet, lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre la source et le drain, les nanotubes métalliques transportent un courant appréciable, indépendamment du potentiel appliqué à la grille. Le cas est différent pour les semi-conducteurs. Lorsque

aucun potentiel n'est appliqué à la grille, leur bande interdite forme une barrière et empêche le passage du courant électrique. Ils ne deviennent conducteurs que lorsque qu'ils sont dopés, c'est-à-dire lorsqu'il subissent une accumulation ou un appauvrissement en électron, nommés respectivement dopage n et dopage p. Ces phénomènes de dopage, illustrés à la Figure 2–14, se produisent lors de l'application d'un potentiel à la grille. En effet, le champ électrostatique qui est alors créé polarise le SiO_2 et induit une accumulation de charge aux interfaces Si/SiO_2 et SiO_2/CNT . Plus précisément, un potentiel positif à la grille induit une accumulation d'électron dans le nanotube. Ce dopage n permet alors la circulation d'électrons. À l'inverse, un potentiel de grille négatif engendre un dopage p et permet le transport de trous.²⁵ Le dopage n est toutefois beaucoup plus difficile à observer expérimentalement que la que le dopage p, dû à des réactions d'oxydoréduction ayant lieu à l'interface substrat/CNT.²⁶ En général, on observe dans un dispositif opérant dans l'air un courant nul pour un voltage de grille positif.

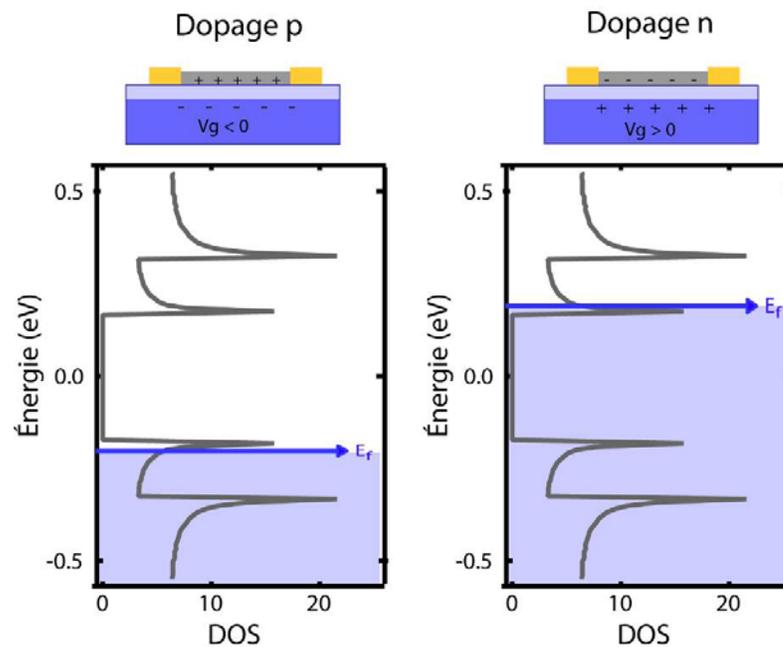


Figure 2–14. Illustration de la densité d'état (DOS) d'un nanotube de carbone subissant un dopage p (à gauche) et un dopage n (à droite). Le dopage p et le dopage n sont respectivement causés par un voltage à la grille négatif et positif.

De manière analytique, la charge totale dans le CNT (Q) peut être estimée par le produit de la capacitance du nanotube (C) et du voltage de grille au seuil de la conduction ($V_{G,T}$) (équation 2-2). La capacitance du nanotube peut quant à elle être évaluée à l'aide de l'équation 2-3, où ε et h sont respectivement la permittivité moyenne et l'épaisseur du diélectrique et où r et L sont respectivement le rayon et la longueur du nanotube.²⁴

$$Q = C \cdot V_{G,T} \quad 2-2$$

$$C \approx \frac{2\pi\varepsilon\varepsilon_0}{\ln(2h/r)} \cdot L \quad 2-3$$

La géométrie de deux SWNT FET fabriqués dans nos laboratoires et leurs courbes de transfert* respectives sont présentées à la Figure 2–15. Les images obtenues par microscopie à balayage électronique (MEB) montrent une géométrie similaire pour les deux FET : les électrodes sont espacées d'environ 1 micromètre et sont reliées par un SWNT individuel ou un petit faisceau de SWNT. La distinction entre un petit faisceau et un tube individuel n'est pas possible en MEB. Le microscope à force atomique (AFM) donne davantage de précision, puisqu'il permet de déterminer la hauteur du faisceau de CNT. Toutefois, même ce type de microscope ne peut pas déterminer avec certitude s'il agit d'un, de deux ou même de trois tubes en parallèles.²⁷ La courbe de transfert du FET B (Figure 2–15, courbe bleu) montre un courant nul lorsque la grille est positive. Il atteint plusieurs nanoampères lorsque la grille est négative. Ce comportement est la signature des SWNT semi-conducteurs (branche p).²⁴ Dans le cas du FET A (Figure 2–15, courbe rouge), un courant quasi constant est observé, peu importe le potentiel à la grille. Cette signature est celle des SWNT métalliques.²⁴ Dans les deux cas, le courant observé à $V_g < 0$ est limité par la résistance des contacts métalliques au drain et à la source.²⁴

* Graphique montrant le courant drain-source en fonction du voltage de la grille pour une différence de potentiel constante entre la source et le drain.

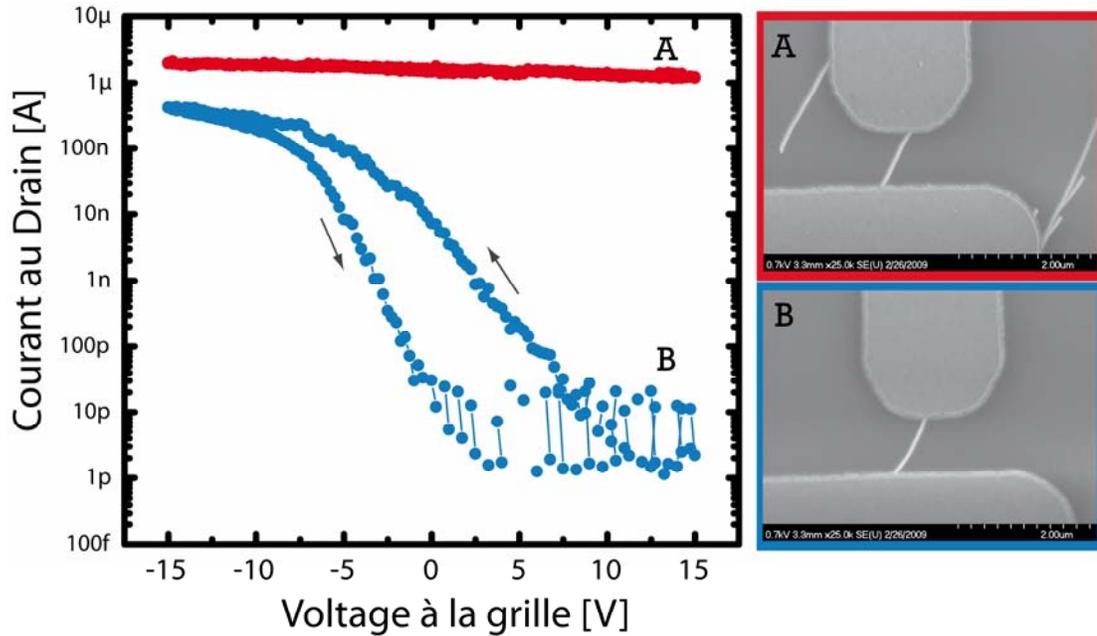


Figure 2–15. Droite: images MEB de deux SWNT FET (A et B). Gauche: courbes de transfert des FET A (rouge) et B (bleu) enregistrées dans l’air. Le potentiel à la grille a été balayé de -15 V à +15 V, puis en sens inverse. Le FET A (rouge) est composé de SWNT métalliques. Le courant au drain varie peu lorsque le potentiel à la grille est balayé. Le FET B (bleu) est composé de SWNT semi-conducteurs. Le courant au drain varie de plusieurs ordres de grandeur et un courant minime circule dans le dispositif lorsque le voltage à la grille est positif.

2.4 Références

- ¹Zheng, L. X. ; O'Connell, M. J.; Doorn, S. K; Liao, X. Z; Zhao, Y.H.; Akhado, E. A.; Hoffbauer, M. A.; Roop, B. J.; Jia, Q. X.; Dye, R. C.; Peterson, D. E.; Huang, S. M.; Liu, J.; Zhu, Y. T. *Nature Mater.* **2004**, *3*, 673.
- ² Saito, R.; Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*; Imperial College Press: London, 1998, p.38.
- ³ Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. *Phys. Rep.* **2005**, *409*, 47.
- ⁴ Joselevich, E.; Dai, H.; Liu, J.; Hata, K.; Windle, A. H. In *Carbon Nanotubes Topics in Applied Physics*; Jorio, A.; Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G. ; Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 2008; Vol. 111, pp. 101-164.
- ⁵ Joselevich, E. *ChemPhysChem.* **2004**, *5*, 619.
- ⁶ Ding, J.; Yan, X.; Cao, J. *Phys. Rev. B.* **2002**, *66*, 2.
- ⁷ Hagen, A.; Hertel, T. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 383.
- ⁸ Anantram, M. P.; Léonard, F. *Rep. Prog. Phys.* **2006**, *69*, 507.
- ⁹ Saito, R.; Gruneis, A.; Samsonidze, G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.; Jorio, A.; Cancado, L.; Pimenta, M.; Souza Filho, A. *Appl. Phys. A.* **2004**, *78*, 1099.
- ¹⁰ Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezumi, I.; Susuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2555.
- ¹¹ Pfeiffer, R.; Pichler, T.; Kim, Y. A.; Kuzmany, H. In *Carbon Nanotubes, Topics in Applied Physics*; Jorio, A.; Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G. ; Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 2008; Vol. 530, pp. 495.
- ¹² Minami, N.; Kazaoui, S.; Jacquemin, R.; Yamawaki, H.; Aoki, K.; Kataura, H.; Achiba, Y. *Synth. Met.* **2001**, *116*, 405.
- ¹³ Jeong, S.; Kim, K.; An, K.; Lee, S.; Lee, Y. *Synth. Met.* **2007**, *157*, 570.
- ¹⁴ Minami, N.; Kazaoui, S.; Jacquemin, R.; Yamawaki, H.; Aoki, K.; Kataura, H.; Achiba, Y. *Synth. Met.* **2001**, *116*, 405.
- ¹⁵ Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536.
- ¹⁶ Fantini, C.; Pimenta, M. A.; Strano, M. S. *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*, 13150.
- ¹⁷ Jorio, A.; Saito, R.; Hafner, J. H.; Lieber, C. M.; Hunter, M.; McClure, T.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1118.
- ¹⁸ Grigorian, L.; Williams, K. A.; Fang, S.; Sumanasekera, G. U.; Loper, A. L.; Dickey, E. C.; Pennycook, S. J.; Eklund, P. C. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 5560.

- ¹⁹ Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G.; Hofmann, M. *Vib. Spectrosc.* **2007**, *45*, 71.
- ²⁰ Wagner, C.; Riggs, W.; Davis, L.; Moulder, J. *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*; Mullerberg, G. ; Perkin-Elmer Corp.: Eden Prairie, MN, 1979.
- ²¹ Charlier, J.; Blase, X.; Roche, S. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79*, 677.
- ²² Streetman, B. G.; Banrjee, S. *Solid State Electronic Devices*; Horton, M. 5 ed.; Prentice Hall: New Jersey, 2000; pp. 241-315.
- ²³ Fischer, J. E.; Dai, H.; Thess, A.; Lee, R.; Hanjani, N. M.; Dehaas, D. L.; Smalley, R. E. *Phys. Rev. B.* **1997**, *55*, R4921-R4924.
- ²⁴ Martel, R.; Schmidt, T.; Shea, H.; Hertel, T.; Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2447.
- ²⁵ Martel, R.; Derycke, V.; Lavoie, C.; Appenzeller, J.; Chan, K. K.; Tersoff, J. *Phy. Rev.Lett.* **2001**, *87*, 17.
- ²⁶ Aguirre, C. M.; Levesque, P. L.; Paillet, M.; Lapointe, F.; St-Antoine, B. C.; Desjardins, P.; Martel, R. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3087.
- ²⁷ Wong, S. S.; Woolley, A. T.; Odom, T. W.; Huang, J.; Kim, P.; Vezenov, D. V.; Lieber, C. M. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3465.

Chapitre 3 Introduction à la fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation covalente consiste à greffer des molécules sur la paroi de graphène des CNT. Les réactions chimiques utilisées induisent donc une modification chimique de la structure des CNT. Ces modifications ne se produisent pas de manière homogène dans les échantillons de nanotubes. En effet, certains nanotubes, et certaines régions des nanotubes, sont plus réactives que d'autres et sont donc davantage fonctionnalisées.

3.1 Réactivité des nanotubes de carbone

Le CNT est reconnu pour sa grande stabilité, tant thermique que chimique. Cette stabilité est directement reliée à sa structure. Tel que décrit à la section 2.1, il s'agit d'une macromolécule complètement composée de lien carbone-carbone dans une hybridation de type sp^2 . Ce lien possède une énergie d'environ de 6,29 eV, ce qui le rend particulièrement stable.¹ De plus, étant donné que ses orbitales π sont entièrement conjuguées, une énergie de résonance vient grandement stabiliser la structure.²

Le CNT est cependant plus réactif que la feuille de graphène.³ Il y a deux principales raisons expliquant ce phénomène. Premièrement, le fait de courber la feuille de graphène augmente la tension imposée au lien C-C et force les atomes de carbone sp^2 à adopter une géométrie non-idéale pour ce type d'hybridation. En effet, dans une parfaite géométrie sp^2 , il y a trois orbitales sp^2 co-planaires permettant de former trois liens sigma et une liaison π formée de l'orbitale p qui est orthogonale aux orbitales sp^2 . De plus, l'orbitale p est distribuée symétriquement de part et d'autre du noyau. Cette géométrie est représentée à la Figure 3-1. Le graphène plan respecte cette géométrie, mais une déviation à celle-ci est inévitable lors de son enroulement pour former un nanotube. Tel qu'illustré à la Figure 3-1, les liens sigma ne sont plus tout à fait co-planaires et les

orbitales π deviennent alors davantage délocalisées sur le côté extérieur du nanotube, c'est-à-dire sur la surface convexe, que sur le côté intérieur.⁴ Cette déviation à la géométrie sp^2 , ou réhybridation⁵, permet un meilleur recouvrement orbitalaire avec les réactifs approchant la surface extérieure des CNT et favorise les réactions d'additions.⁶ Deuxièmement, la courbure de la feuille de graphène cause un désalignement des orbitales p des atomes de carbone voisins, comme illustré à la Figure 3–2. Ce type de désalignement dans les systèmes conjugués est connu pour causer une grande tension dans le système et augmenter la réactivité chimique. Bien sûr, l'importance de la déviation à la co-planarité et du désalignement des orbitales p varie selon l'hélicité du nanotube, causant une légère différence de réactivité.³

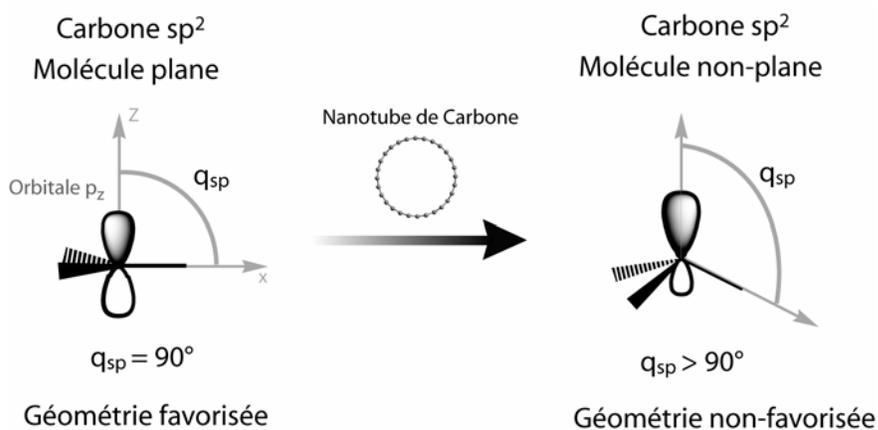


Figure 3–1. Représentation de la géométrie d'un carbone sp^2 dans un système plan (gauche) et dans un système courbé (droite), tel un nanotube de carbone. Dans une parfaite hybridation sp^2 , l'orbitale p est orthogonale aux trois orbitales sp^2 . Lorsque la structure est courbée, un certain caractère s est mélangé à l'orbitale p_z , formant une orbitale ayant un angle $\theta_{\pi\sigma} > 90^\circ$.

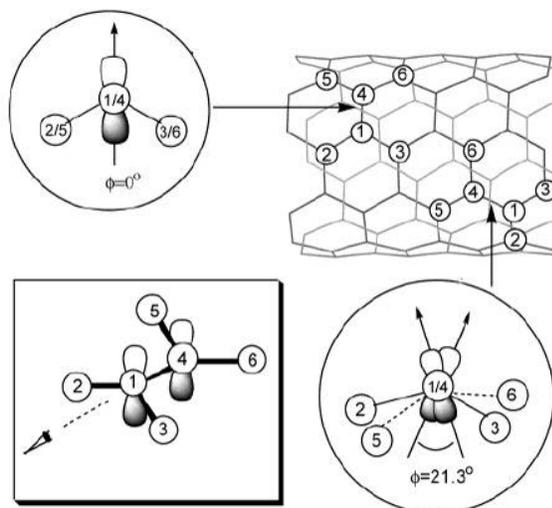


Figure 3–2. Illustration du désalignement des orbitales p_z (exprimé par l'angle ϕ) se produisant dans la structure du nanotube de carbone. Selon l'orientation du lien carbone-carbone par rapport à l'axe du nanotube, les orbitales π peuvent être plus ou moins désalignées. Adapté de Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1105, avec la permission de l'*American Chemical Society*.

Par ailleurs, la réactivité des CNT dépend également de leur type électrique. Par exemple, des travaux ont montré que les réactions d'osmylation⁷, d'addition de phényldiazonium⁸ et d'organolithiens⁹ se font préférentiellement sur les CNT métalliques. La plus grande réactivité des métalliques semble reliée à la présence d'états électroniques au niveau Fermi. Pour justifier cela, il est intéressant de faire un parallèle entre les CNT et les annulènes.* Selon la règle de Huckel¹⁰, les annulènes ayant $[4n+2]$ électrons π conjugués (n étant un nombre entier) sont aromatiques. Le diagramme des orbitales moléculaires du $[4+2]$ annulène, le benzène, est représenté à Figure 3–3. Dans ce type de molécules, toutes les orbitales liantes sont remplies alors que toutes les orbitales anti-liantes sont vides. La différence d'énergie entre l'orbitale de plus haute énergie occupée (HOMO) et de l'orbitale de plus basse énergie vacante (LUMO) est importante, rendant difficile l'ajout ou le retrait d'un électron π . Les structures

* Les annulènes sont des hydrocarbures cycliques entièrement conjugués.

aromatiques sont, par conséquent, très stables. À l’opposé, les annulènes ayant $[4n]$ électrons π conjugués (n étant un nombre entier) sont dites anti-aromatiques. Elles présentent des orbitales non-liantes dégénérées, lesquelles sont à moitié remplies. Ces caractéristiques sont visibles à la Figure 3–3 illustrant les orbitales moléculaires du [4]annulène, le cyclobutadiène. Cette configuration est cependant peu stable et en réalité, une légère distorsion de type Jahn-Teller¹¹ a lieu afin de lever la dégénérescence des orbitales non-liantes. La différence d’énergie entre leur HOMO et leur LUMO demeure toutefois faible. Il est donc beaucoup plus facile d’ajouter ou d’extraire un électron à ce type de système. De ce fait, les structures anti-aromatiques sont plus réactives que les structures aromatiques.

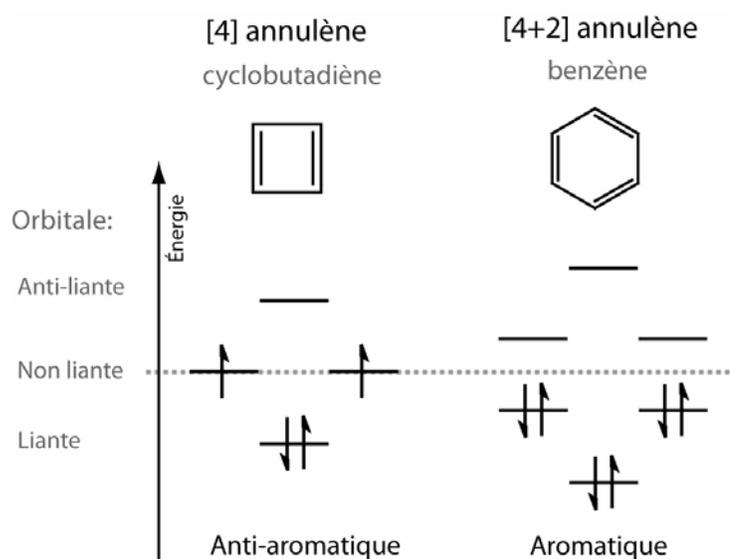


Figure 3–3. Diagramme des orbitales moléculaires du cyclobutadiène (gauche) et du benzène (droite).

L’application de la règle de Huckel aux CNT ne peut être formellement effectuée dû à l’unidimensionnalité et à la taille de la structure. Il est toutefois possible de l’extrapoler, tel que suggéré par E. Joselevich.¹² En effet, les CNT semi-conducteurs possèdent une bande de valence complètement remplie, une bande de conduction complètement vide et une différence d’énergie entre les deux non-négligeables (voir Figure 3–4). Ils peuvent donc être associés à un système aromatique. D’autre part, les CNT métalliques possèdent des états électroniques au niveau de Fermi (voir Figure 3–4) que l’on pourrait

associer à des orbitales non-liantes. Contrairement aux petites molécules organiques, la distorsion du squelette* est ici négligeable étant donné la rigidité du réseau de graphène. La différence d'énergie entre leur HOMO et LUMO peut donc être considérée comme nulle. Ces caractéristiques sont associées à un système anti-aromatique. Ce raisonnement simpliste supporte donc le fait que les CNT métalliques sont plus réactifs que les semi-conducteurs. Il faut toutefois être prudent avec une telle analogie. La différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO est surtout reconnue pour affecter la stabilité cinétique d'une structure.¹³ Il n'en demeure pas moins que tous les CNT sont extrêmement stables thermodynamiquement à cause de la très grande délocalisation des électrons dans le système.

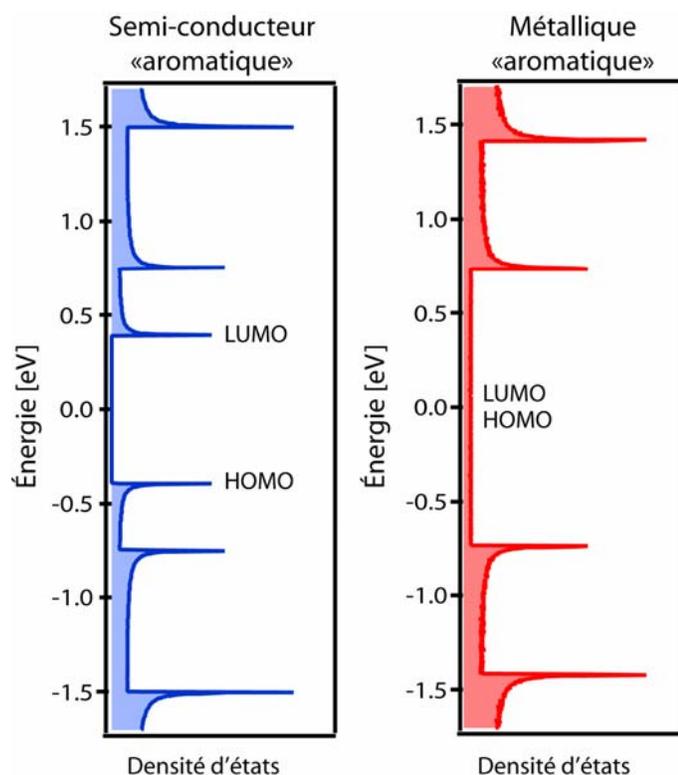


Figure 3–4. Illustration de l'énergie de l'orbitale de plus haute énergie occupée (HOMO) et de l'orbitale de plus basse énergie vacante (LUMO) dans la structure électronique d'un nanotube de carbone semi-conducteur (gauche) et métallique (droite).

* Il s'agirait ici d'une distorsion de Peierls.

D'autre part, il existe deux zones particulièrement réactives chez les CNT, qu'ils soient métalliques ou semi-conducteurs : les défauts structuraux et les bouts du nanotube. Des exemples de ceux-ci sont présentés à la Figure 3–5. Les défauts structuraux se forment généralement lors de la croissance du nanotube.¹⁴ Bien que ces défauts soient difficiles à quantifier, il a été établi que leur densité sur la paroi dépend beaucoup des conditions de synthèse.^{15,16} Ils consistent en une irrégularité dans la structure de graphène de la paroi formant une lacune ou encore des reconstructions impliquant des cycles à cinq et à sept carbones associés entre eux. Ces défauts brisent la périodicité de la structure et causent une déformation du réseau carboné. Les carbones faisant partie de ces défauts structuraux sont plus stressés que ceux faisant partie de la structure «nid d'abeille» de la paroi de graphène. Ils sont par conséquent attaqués préférentiellement lors des réactions chimiques. Leur importance au niveau de la réactivité générale des CNT est cependant limitée. En effet, leur densité varie beaucoup d'un échantillon à l'autre et peut être négligeable dans certains cas. Par exemple, la densité de défauts sur un échantillon de SWNT synthétisés par CVD a été évaluée à seulement 1 défaut par 4µm.¹⁷ En ce qui concerne les bouts du nanotube, leur structure habituelle est représentée à la Figure 3–5 B. Ils ressemblent à des demi fullerènes constitués d'un arrangement de pentagones. La déviation à la co-planarité y est beaucoup plus prononcée que dans le reste de la paroi. La tension imposée au réseau de carbone est énorme et l'énergie de réhybridation des atomes vers une configuration sp^3 favorise les réactions chimiques à ces sites.^{3,18}

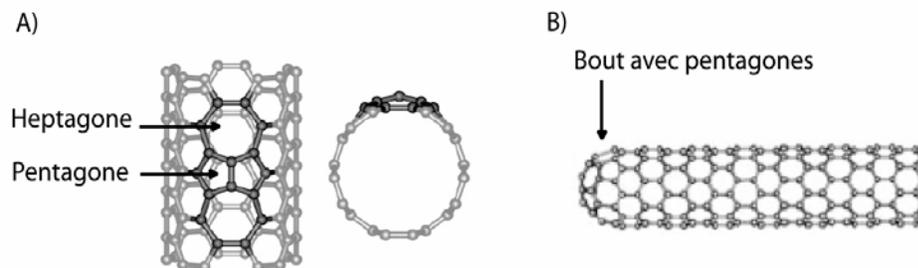


Figure 3–5. Illustration des points faibles dans la structure des nanotubes de carbone : A) défauts structuraux, B) bout d'un nanotube. Les figures sont adaptées de Balasubramanian, K.; Burghard, M. *Small*. **2005**, 2, 180, avec permission. Copyright 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

3.2 Classement des fonctionnalisations covalentes

Il est possible de classer les réactions de fonctionnalisation covalente en deux groupes, soient les réactions douces, n'affectant que les points faibles des CNT, et les réactions agressives, attaquant l'ensemble de la paroi.

Les fonctionnalisations douces mettent à profit la plus grande réactivité des bouts du nanotube et des défauts structuraux. Elles n'affectent que ces régions, laissant le reste de la paroi intact. L'oxydation des CNT lors d'un reflux dans l'acide nitrique dilué en est un exemple.¹⁹ Comme illustré à la Figure 3–6, elle laisse derrière elle des groupements oxygénés greffés sur les carbones formant les défauts structuraux et les bouts du CNT. L'avantage de ce type de fonctionnalisation est qu'il perturbe peu la structure et les propriétés des nanotubes. Cependant, peu de groupements sont greffés au nanotube ce qui implique que les interactions entre le CNT et son environnement sont peu modifiées.

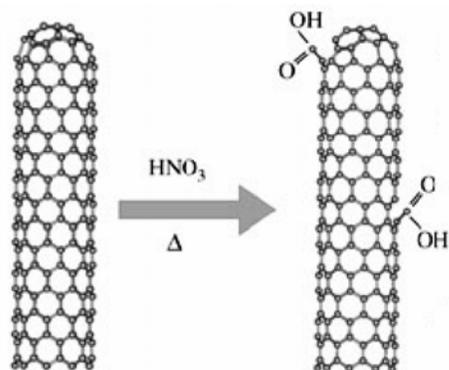


Figure 3–6. Oxydation douce des CNT menant à la formation d’acides carboxyliques à la surface des nanotubes de carbone. À reflux, l’acide nitrique dilué n’attaque que les défauts structuraux et les bouts des CNT. Figure reproduite de Balasubramanian, K.; Burghard, M. *Small*. **2005**, 2, 180, avec permission. Copyright 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

D’autre part, les réactions agressives permettent de fonctionnaliser non seulement les défauts structuraux et les bouts du nanotube, mais aussi le reste de sa paroi. La Figure 3–7 en représente quelques unes.^{20,21} Étant donné la grande stabilité des CNT, ces réactions passent toutes par un intermédiaire très réactif, par exemple un radical,^{22,23,24} un carbène,²⁵ un nitrène²⁶ ou un ylure d’azométhane.²⁷ Les greffons sont soit monovalents (Figure 3–7, réactions de gauche), soit bivalents (Figure 3–7, réactions de droite), c’est-à-dire qu’ils forment respectivement une ou deux liaisons avec le nanotubes.

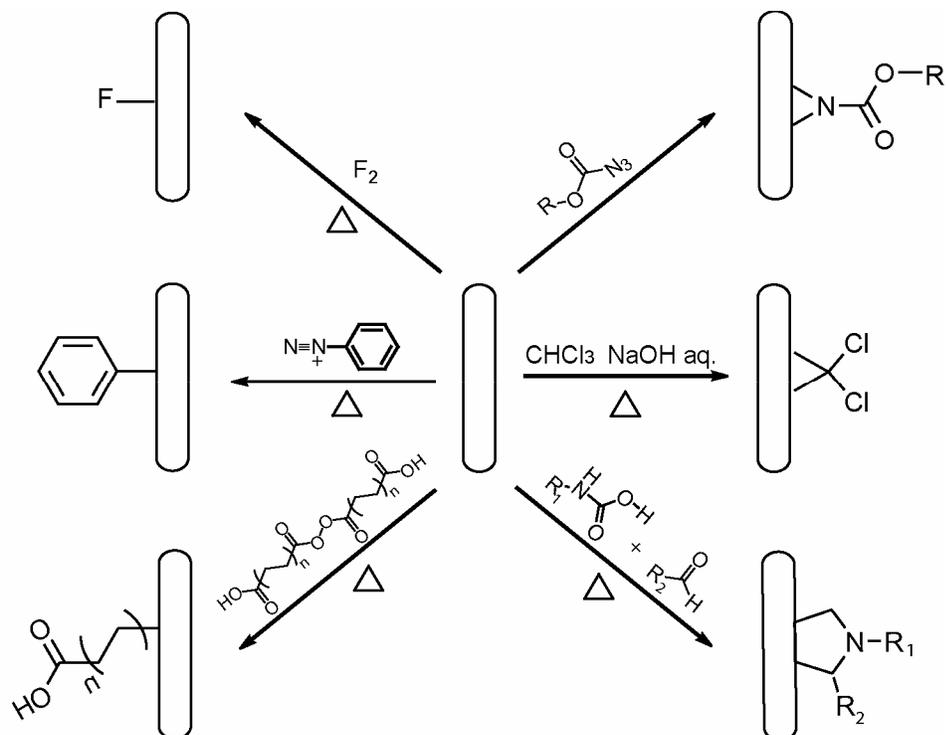


Figure 3–7. Réactions de fonctionnalisations covalentes.

Lorsqu'un greffon vient s'attacher à la paroi d'un CNT, il modifie localement la structure «en nid d'abeille» de la paroi, ce qui crée un point de défaut et perturbe la fonction d'onde du SWNT. Lors des fonctionnalisations douces, le nombre de défauts n'augmente pas, ou presque, puisque la réaction affecte surtout les défauts déjà présents sur la paroi. Par contre, lors des réactions agressives, la création de défauts est importante. La périodicité du réseau est alors fortement diminuée, ce qui modifie de manière non négligeable les propriétés optiques et électroniques des CNT. Ces modifications ont été particulièrement étudiées pour le greffage d'unités phényles. Elles sont expliquées en détail dans la section suivante.

3.3 Fonctionnalisation par des unités phényles

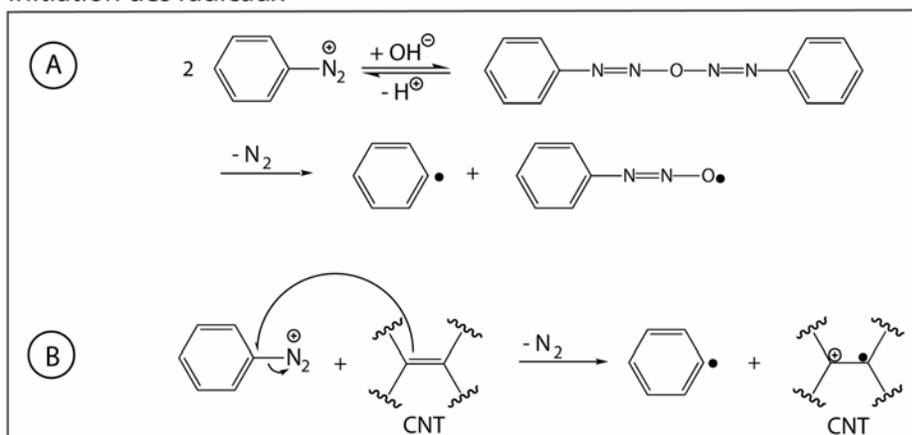
L'addition d'un sel de phényldiazonium sur les CNT est une réaction de fonctionnalisation très prisée. Développée par J.M. Tour et *al.*²³ en 2001, elle permet de greffer des groupements phényles sur la paroi des nanotubes. Sa popularité est reliée à son haut rendement et au fait que la chimie du phényle est riche et bien connue. Ainsi, après avoir greffé des groupements phényles sur la paroi du CNT, il est possible de les modifier et de les coupler à une panoplie de molécules. Cette polyvalence procure un contrôle sur les propriétés de surfaces des CNT fonctionnalisés. Ce sera la principale fonctionnalisation étudiée au cours de cette thèse.

L'addition des phényldiazoniums sur les CNT peut s'effectuer en milieu aqueux,²⁸ en milieu organique²⁹ ou encore sans solvant.³⁰ Cette dernière méthode est habituellement employée lorsqu'une haute densité de greffon est désirée et/ou que la réaction s'effectue sur une grande quantité de CNT. Les deux autres méthodes sont par contre préférées lorsque l'on désire un taux de greffage plus faible. En effet, un bon contrôle de la densité de greffons peut être atteint en ajustant la concentration du phényldiazonium et des CNT dans le mélange réactionnel. De plus, il est probable que l'utilisation de CNT individualisés dans une suspension aqueuse ou organique permet d'obtenir un greffage plus uniforme au sein de l'échantillon.

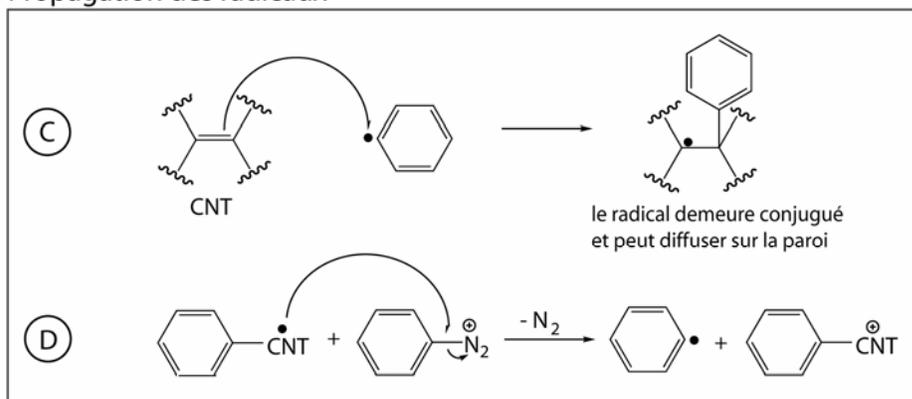
Le mécanisme de cette réaction de fonctionnalisation, tel que proposé par Schmidt et *al.*,³¹ est présenté à la Figure 3–8. Premièrement, le phényldiazonium se décompose pour former un phényle radicalaire, soit via la formation d'un intermédiaire diazoanhydride (étape A), soit via un transfert d'électron à partir d'un SWNT (étape B). Deuxièmement, le radical peut s'ajouter avec un SWNT pour former un radical SWNT-phényle (étape C). Comme discuté au chapitre 2, il est à noter que les radicaux SWNT(métallique)-phényles sont plus facilement formés que les radicaux SWNT(semi-conducteur)-phényles, puisque qu'ils possèdent des états électroniques au voisinage du niveau de Fermi. Troisièmement, les radicaux SWNT-phényles peuvent réduire des

phényldiazoniums, régénérant alors des radicaux phényles (étape D) et stimulant du même coup l'étape C. Finalement, il y a trois processus de terminaison, lesquels sont présentés aux étapes E, F et G de la Figure 3–8. Respectivement, un radical phényle peut se coupler avec un autre radical phényle, avec un SWNT déjà oxydé, ou avec un radical SWNT-phényle. Cette réaction permet d'obtenir un taux de greffage pouvant atteindre 11% (11/100 carbones de la paroi sont liés à un greffon).²⁸

Initiation des radicaux



Propagation des radicaux



Terminaison des radicaux

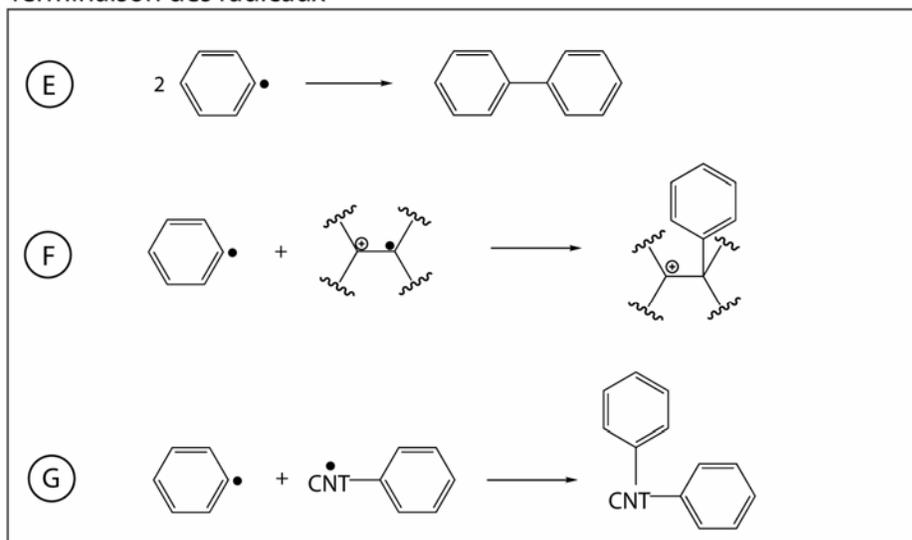


Figure 3–8. Mécanisme de la réaction entre les phényldiazonium et les SWNT proposé par Schmidt et *al.*³¹

Le groupe de X. Blase a étudié, d'un point de vue théorique, la configuration des unités phényles sur la paroi des CNT.³² Il a montré que celles-ci doivent être paarées pour être stables à la température ambiante (voir Figure 3–9). La position *para* semble être la plus stable, suivie de la position *ortho*. Ainsi, une liaison π entre deux atomes de carbone du CNT est transformée lors de la réaction en deux liens sigma CNT-phényle. L'attache d'un greffon sur la paroi entraîne par conséquent la formation de deux carbonnes sp^3 dans la structure de graphène, brisant ainsi la délocalisation des électrons π à ces endroits.

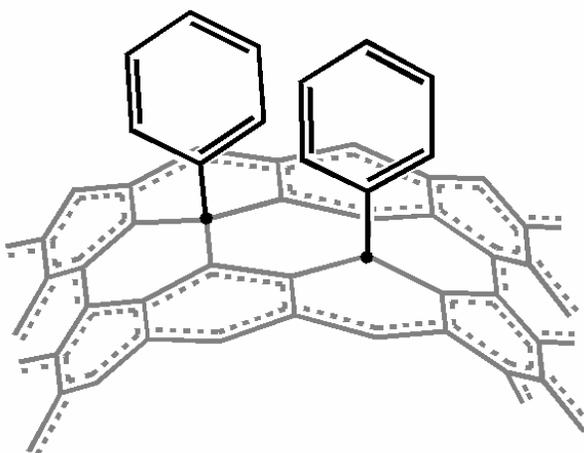


Figure 3–9. Illustration de la configuration la plus stable de deux groupements phényles sur la paroi du nanotube de carbone. Les sites d'attache sont formés de carbonnes sp^3 et constituent des points où aucun électron ne peut être délocalisé.

3.3.1 Modifications des propriétés électriques et optiques des nanotubes de carbone associées au greffage d'unité phényles

Les sites sp^3 , également nommés «défauts structuraux», diminuent la périodicité du réseau de carbone et agissent comme point de diffusion.³³ La conductance des CNT est particulièrement sensible à ce phénomène. En effet, il a été calculé que la présence d'une seule paire de phényle est suffisante pour induire une diminution de la conductance.³⁴ Par ailleurs, plus le nombre de greffons est important, plus la conductance est réduite. Ce phénomène a été montré de manière théorique^{33,34} et expérimentale.^{35,36,37,38}

La diminution de la périodicité du réseau carboné occasionnée par la présence de carbones sp^3 cause l'élargissement des singularités de Van Hove ainsi que la diminution de leur intensité.³⁹ Ces modifications des états électroniques se répercutent sur les propriétés optiques des nanotubes et causent entre autres l'affaiblissement des bandes d'absorption. Les spectres présentés à la Figure 3–10 illustre bien ce phénomène. Avant la fonctionnalisation avec des groupes phényles (spectre a), des bandes d'absorption, sont clairement visibles entre 550 et 1500 nm. Après la fonctionnalisation (spectre b), l'absorbance de ces régions chute drastiquement et la structure des bandes d'absorption n'est plus perceptible.

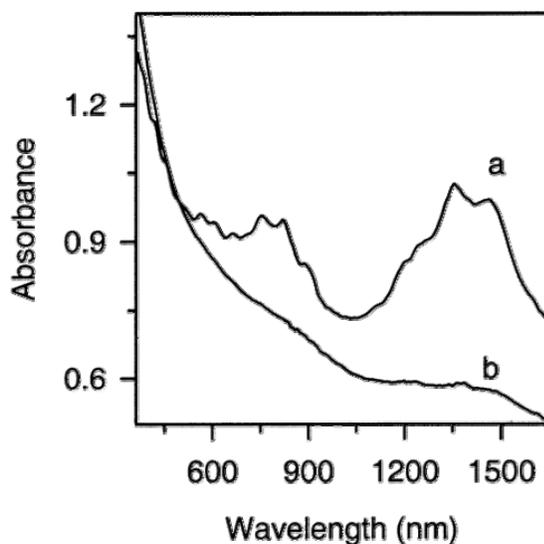


Figure 3–10. Spectres d’absorption visible-proche infrarouge de SWNT en solution dans le DMF. Les SWNT avant la fonctionnalisation (spectre a) présentent d’importantes bandes d’absorption entre 550 et 1500 nm, lesquelles sont fortement diminuées après fonctionnalisation par des groupes benzoates de méthyle (spectre b). Figure reproduite de Bahr, J. L.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823, avec permission. Copyright 2001 *American Chemical Society*.

En spectroscopie Raman de résonance, cette perte d’absorptivité engendre une diminution globale de l’intensité des spectres. Les défauts structuraux créés par l’attachement des greffons induisent également d’autres modifications. Elles sont visibles dans les spectres présentés à la Figure 3–11. On observe l’augmentation de l’intensité de la bande D par rapport à l’intensité des bande G (ratio D/G), l’augmentation de l’intensité de la bande D+D’ par rapport à l’intensité de la bande 2D (ratio D+D’/2D) ainsi qu’un faible élargissement des bandes G et D. Afin de faciliter la comparaison, la région RBM a été normalisée à 183 cm^{-1} , la région TM à 1595 cm^{-1} et la région du deuxième ordre à 2474 cm^{-1} . La normalisation est une pratique très répandue car l’intensité des spectres est sensible à plusieurs facteurs, comme le degré de focalisation du laser sur l’échantillon et la structure de l’échantillon (porosité du film de CNT ou densité du dépôt de CNT). Ainsi, la perte d’intensité Raman causée par une fonctionnalisation est difficile à quantifier de manière précise.

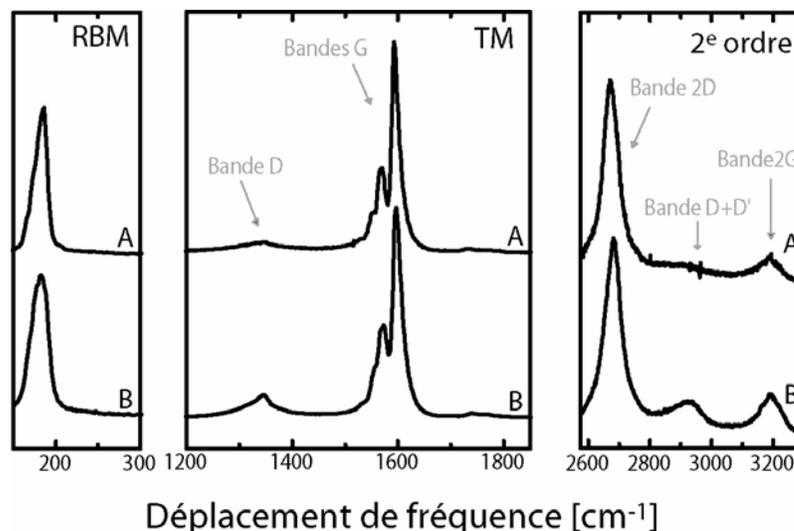


Figure 3–11. Spectres Raman de SWNT bruts (spectres A) et de SWNT fonctionnalisés avec des groupes phényles (spectres B) réalisés à une longueur d’onde d’excitation de 633 nm. La région RBM a été normalisée à 183 cm^{-1} , la région TM à 1595 cm^{-1} et la région du deuxième ordre à 2474 cm^{-1} . Les SWNT ont été fabriqués par ablation laser à l’*Institut Steacie des sciences moléculaires (Conseil national de recherches du Canada)*. Leur diamètre varie entre 1,1 et 1,5 nm.

Par ailleurs, la spectroscopie Raman est également utilisée afin d’étudier la sélectivité de l’addition d’un phényldiazonium vis-à-vis de l’hélicité et du type électrique des SWNT.⁴⁰ D’une part, comme mentionné à la section 2.3.2, l’énergie d’une bande RBM, pour une énergie d’excitation définie, est caractéristique de l’hélicité du SWNT qui l’engendre. D’autre part, la fonctionnalisation diminue l’intensité générale du spectre Raman, et donc des bandes RBM. Par conséquent, l’analyse de la modification des intensités relatives des bandes RBM permet de déterminer la sélectivité de la réaction de fonctionnalisation. Ce type d’analyse ne peut toutefois pas être fait à partir des spectres présentés à la Figure 3–11 à cause de la faible distribution en diamètre (1,1-1,5 nm⁴¹) de l’échantillon. En effet, des sources de SWNT présentant une large distribution en diamètre doivent être utilisées afin de pouvoir déconvoluer les différentes bandes RBM. De plus, les conditions expérimentales de la fonctionnalisation doivent ajuster de manière à obtenir de faible de taux de fonctionnalisation.

Un exemple de ce type d'étude spectrale, réalisée par M.S. Strano⁴², est reproduit à la Figure 3–12. L'hélicité de chaque SWNT associée à chaque bande RBM a été identifiée sur le spectre A. Ce dernier a été enregistré sur les SWNT non fonctionnalisés. Les spectres B et C ont été enregistrés sur des SWNT fonctionnalisés en milieu aqueux par des groupes 4-chlorophényles. Ils ont respectivement une densité de greffage de 1,9% (1,9/100 carbones de la paroi sont liés à un greffon) et 2,9%. On peut observer que pour les deux taux de greffage, l'intensité des bandes RBM associées aux SWNT métalliques est fortement diminuée par rapport à celles des semi-conducteurs. Ceci implique que les SWNT métalliques ont davantage réagi. D'autres études Raman de sélectivité ont été effectuées et confirment ce résultat.^{8,37}

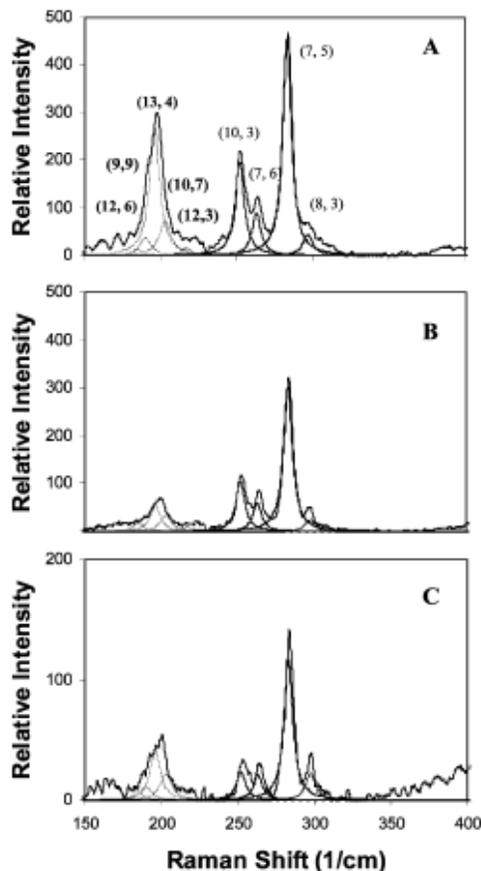


Figure 3–12. Spectres Raman de SWNT non fonctionnalisés (A), fonctionnalisés par des groupes 4-chlorophényles avec une densité de greffage de 1,9% (B) et fonctionnalisés par des groupes 4-chlorophényles avec une densité de greffage de 2,9% (C). La longueur d’onde d’excitation est de 633 nm. Figure reproduite de Strano, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16148, avec permission. Copyright 2001 *American Chemical Society*.

La plus grande réactivité des SWNT métalliques par rapport aux SWNT semi-conducteurs a aussi été démontrée par absorption optique dans le visible et le proche infrarouge. La première étude de ce type a été réalisée par Strano et al.⁸ La réaction de fonctionnalisation a été effectuée directement sur une suspension SDS/SWNT. Les spectres d’absorption qu’ils ont publiés sont reproduits à la Figure 3–13. Chaque spectre provient d’une même source de SWNT, mais les échantillons ont été préparés avec différents taux de greffage d’unités phényles. Plusieurs bandes d’absorption, chacune associée à une transition électronique entre deux singularités de Van Hove dans un

SWNT défini, sont visibles. On observe les transitions E_{11} des SWNT semi-conducteurs entre 830 et 1600 nm, les transitions E_{22} des SWNT semi-conducteurs entre 600 et 800 nm et les transitions E_{11} des SWNT métalliques entre 440 et 645 nm. En comparant les différents spectres, on voit l'intensité des transitions associées aux SWNT métalliques diminuée graduellement avec l'augmentation de la densité des greffons alors que l'intensité des bandes d'absorption des semi-conducteurs ne varie presque pas. Ces résultats corroborent ceux obtenus en spectroscopie Raman.

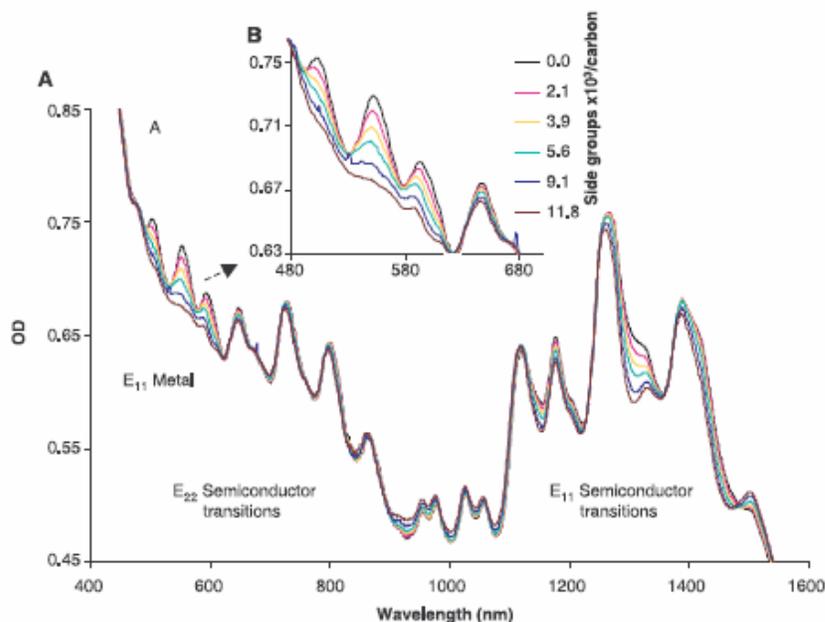


Figure 3–13. Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de SWNT ayant différentes densités de greffons. Figure reproduite de Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E. *Science*. **2003**, *301*, 1519 avec la permission de l'AAAS.

Par ailleurs, le degré de sélectivité de l'addition d'un phényldiazonium vis-à-vis les SWNT métalliques est influencé par le substituant en para du groupement phényle. Par exemple, le 4-nitrophényldiazonium permet d'obtenir une meilleure sélectivité que le 4-chlorophényle.^{31,43}

En ce qui concerne les applications en électronique moléculaire, la sélectivité métallique versus semi-conducteur est intéressante puisqu'elle pourrait permettre d'éliminer la composante métallique souvent présente dans les dispositifs électroniques assemblés à partir de SWNT. Ce résultat serait bénéfique pour les transistors à nanotubes puisqu'un courant résiduel à l'état OFF provenant des courts-circuits par des nanotubes métalliques diminue les performances des dispositifs. À cet égard, les travaux réalisés par An et al.³⁶ et Wang et al.³⁷ dans ce domaine sont particulièrement prometteurs. Ils ont montré que l'ajout contrôlé de phényldiazonium, en solution aqueuse, sur des transistors à effet de champ FET composés de SWNT permet d'éliminer le passage de courant électrique dans les SWNT métalliques tout en préservant la conductance des semi-conducteurs. La Figure 3–14 reproduit les résultats obtenus par Wang et *al.* Au cours de la fonctionnalisation, le courant circulant exclusivement dans les SWNT métalliques (voltage à la grille, $V_G = -15\text{V}$) passe de $2\ \mu\text{A}$ à moins de $100\ \text{nA}$. La chute de conductance est donc très importante. Lorsqu'on regarde le courant qui circule à la fois dans les SWNT semi-conducteurs et les SWNT métalliques (c'est-à-dire à l'état ON quand $V_G = 15\ \text{V}$), la chute de courant demeure proche de $2\ \mu\text{A}$. Cela implique que la conductance des SWNT semi-conducteurs n'a pas diminuée de manière significative par la fonctionnalisation.

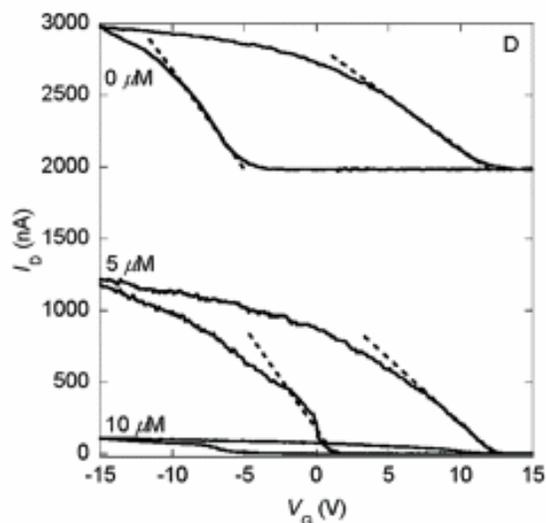


Figure 3–14. Modification de la conductance des SWNT composant un transistor à effet de champ suite au greffage de groupements 4-bromophényles. Les courbes sont identifiées selon la concentration de la solution de 4-bromophényldiazonium dans laquelle le dispositif a été submergé pendant 10 min. À 5 μ M, le courant provenant des SWNT métalliques a été supprimé, alors que celui provenant des semi-conducteurs n'a que très peu varié. Figure reproduite de Wang, C.; Cao, Q.; Ozel, T.; Gaur, A.; Rogers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*,11460, avec permission. Copyright 2005 *American Chemical Society*.

En résumé, la plus grande réactivité des métalliques par rapport aux semi-conducteurs lors de l'addition d'un phényldiazonium a été démontrée à plusieurs reprises avec plusieurs techniques différentes. Ce phénomène n'est donc plus un sujet de controverse. Il n'en va pas de même pour l'effet du diamètre des SWNT semi-conducteurs sur leur réactivité. Ce sujet a été traité à quelques reprises dans la littérature, avec des conclusions divergentes. En effet, Fantini et *al.*⁴³ ont conclu que les nanotubes de petit diamètre réagissaient plus rapidement que les gros, alors que Nair et *al.*⁴⁴ et Schmidt et *al.*³¹ ont tiré la conclusion inverse. Ces discordances peuvent être causées par des conditions expérimentales différentes. Doyle et *al.*⁴⁵ ont notamment montré que le pH de la solution ainsi que le surfactant utilisé pour suspendre les SWNT lors de la réaction influencent la sélectivité de l'addition par rapport au diamètre des SWNT semi-conducteurs.

3.3.2 Réversibilité de la fonctionnalisation par des unités phényles

Lorsque la chaleur fournie est suffisante, les liens entre les greffons phényles et la paroi des CNT sont rompus. Ce phénomène est nommé la défonctionnalisation. Il est observable, indirectement, par analyse thermogravimétrique (TGA) sous atmosphère inerte. Durant ce type d'analyse, l'échantillon est chauffé et la variation de sa masse est mesurée en fonction de la température. Un exemple de TGA effectué sur des SWNT fonctionnalisés par des unités phényles est présenté à la Figure 3–15. Puisqu'il n'y a pas d'oxygène, la perte de masse ne peut pas être associée à une combustion. Plutôt, celle-ci est causée par le détachement des greffons, lesquels sont alors entraînés par le gaz porteur. Le pourcentage de perte de masse observé devrait être proportionnel au nombre de greffons détachés de la paroi si l'échantillon est bien sec. Cette technique est d'ailleurs souvent utilisée pour estimer le rendement d'une réaction de fonctionnalisation.⁴⁶

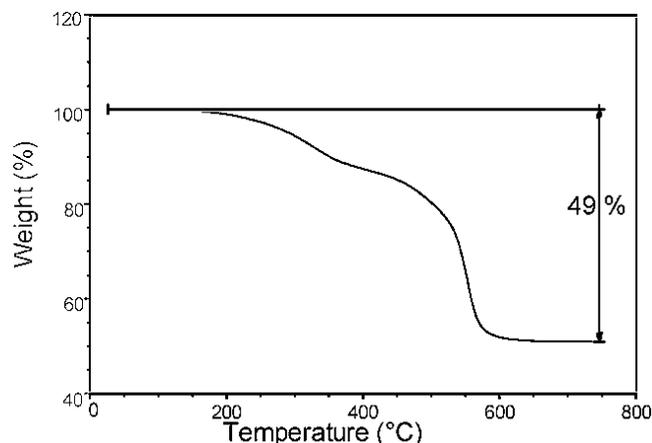


Figure 3–15. Analyse thermogravimétrique de SWNT fonctionnalisés par des groupes 4-chlorophényles. La perte de masse de 49% est associée à la désorption des greffons. L'analyse a été effectuée sous argon avec un taux de chauffage de 10 °C/ min. Figure reproduite de Dyke, C. A.; Tour, J. M. *Nano Lett.* **2003**, 3, 1215, avec permission. Copyright 2003 *American Chemical Society*.

Lors du processus de défonctionnalisation, on suppose que les sites sp^3 ayant été formés sur la paroi durant la fonctionnalisation se réhybrident en sp^2 . Ce phénomène, souvent appelé la reconstruction de la paroi, a été confirmé par spectroscopie Raman.²⁸

Globalement, les changements observés sur le spectre Raman lors de la fonctionnalisation se résorbent. On assiste entre autres à la diminution du ratio de l'intensité des bandes D/G et à l'augmentation de l'intensité du signal. Les spectres Raman présentés à la Figure 3–16 montrent ces modifications. Le spectre A provient d'un échantillon de SWNT fonctionnalisés par des groupes 4-iodophényles. Le spectre B provient également de ce même échantillon, mais après défonctionnalisation par chauffage au laser. L'augmentation d'intensité observée est directement liée à la défonctionnalisation puisque les deux spectres ont été enregistrés subséquentement, sans déplacement de l'échantillon. Le spectre des SWNT défonctionnalisés est semblable à celui des SWNT bruts, quoique quelques différences subsistent. Ces différences, peu discutées dans la littérature, seront analysées en détail au Chapitre quatre.

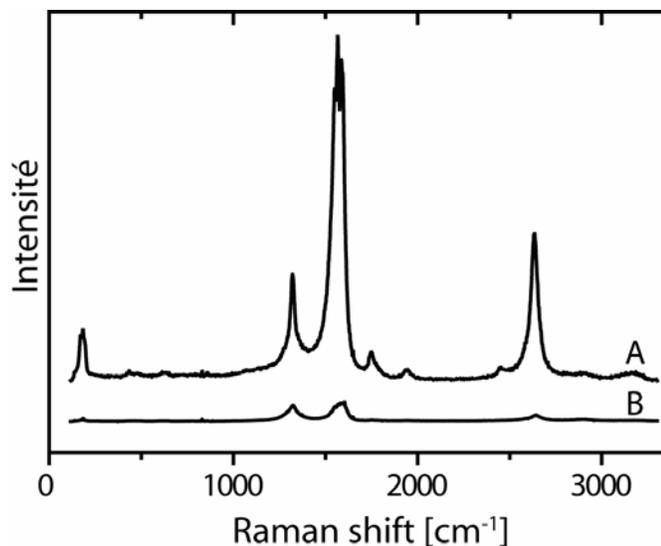


Figure 3–16. Spectres Raman de SWNT fonctionnalisés par des groupes 4-iodophényles (B) et défonctionnalisés (A) réalisés à une longueur d’onde d’excitation de 633 nm. Les spectres ont été décalés afin d’augmenter la clarté.

D’autre part, la reconstruction de la paroi de graphène lors de la défonctionnalisation diminue les défauts sp^3 et devrait donc causer l’augmentation de la conductance des SWNT. L’évolution de la conductance des SWNT fonctionnalisés avec des groupements phényles lors d’un recuit a été étudiée par le groupe de IBM.⁴⁷ Pour y arriver, ils ont premièrement fabriqué des dispositifs à partir de SWNT fonctionnalisés par des groupes 4-(hydroxy-12-oxodécaneamide) phényles, puis ils ont mesuré leur conductance. Les dispositifs ont ensuite été recuits sous ultra-vide afin de les défonctionnaliser. Une forte augmentation de conductivité a été observée. Ils ont également noté l’apparition d’une bande d’absorption vers 1650 nm, auparavant imperceptible, associée à la transition E_{11} des SWNT semi-conducteurs (voir Figure 3–17). Ce résultat est concordant avec l’augmentation du signal Raman discuté ci haut et confirme la diminution des défauts sp^3 présents sur la paroi. Cependant, puisqu’ils ne travaillent pas avec les SWNT bruts (avant fonctionnalisation), aucune comparaison entre les propriétés des SWNT bruts et des SWNT défonctionnalisés ne peut être effectuée. Il est par conséquent impossible de savoir si la reconstruction de la paroi est complète ou si la défonctionnalisation laisse des défauts sur la paroi.

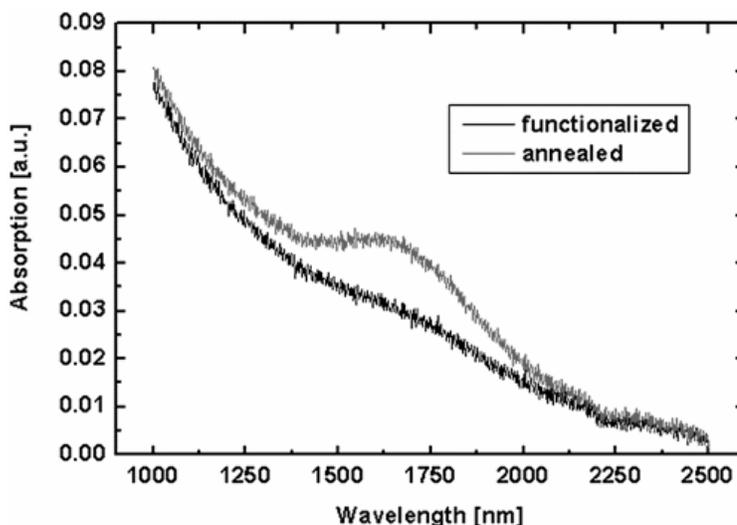


Figure 3–17. Spectre d'absorption de SWNT fonctionnalisés avec des groupes 4-(hydroxy-12-oxydodécanamide) phényles (spectre noir), puis ayant été recuits à 600 °C sous azote (spectre gris). Après le recuit, une bande d'absorption est visible vers 1650 nm. Cette figure est reproduite de Klinke, C.; Hannon, J. B.; Afzali, A.; Avouris, P. *Nano Lett.* **2006**, 6, 906, avec permission. Copyright 2006 *American Chemical Society*.

3.4 Fonctionnalisation par des unités méthylènes

3.4.1 Revue des études théoriques

La fonctionnalisation de SWNT par des groupes méthylènes a été étudiée lors de plusieurs études théoriques.^{48,49,50,51,52,53,54} Toutes les modélisations s'accordent sur le fait que le groupe méthylène s'attache à deux carbones voisins sur la paroi du SWNT (position 1-2). Deux structures sont possibles, soient la configuration fermée et la configuration ouverte. Elles sont représentées à la Figure 3–18. Dans la configuration fermée, le greffon méthylène pontre deux carbones adjacents sur la paroi du nanotube, formant un cyclopropane. Dans la configuration ouverte, le méthylène pontre également deux carbones adjacents, mais le lien covalent entre ces deux carbones est rompu.

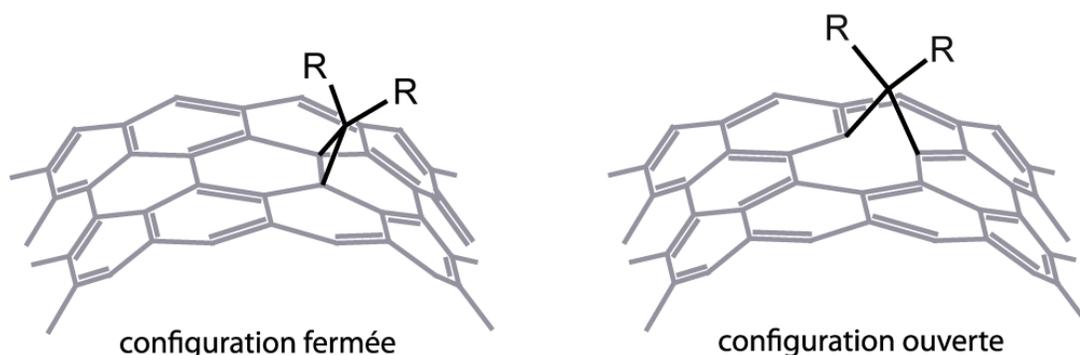


Figure 3–18: Le greffon méthylène peut adopter une configuration fermée ou ouverte.

Cette situation est analogue à la tautomérie de valence qui existe entre le bisnorcaradiène et le 1,6-méthano[10]annulène⁵⁵ illustrée à la Figure 3–19. En effet, le bisnorcaradiène rappelle la configuration fermée du méthylène sur le CNT alors que le 1,6-méthano[10]annulène, dans lequel les carbones 1 et 6 ne sont pas liés, s'apparente à la configuration ouverte.

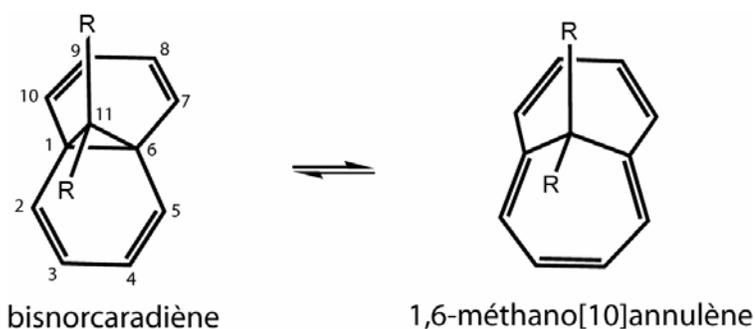


Figure 3–19. Le 1,6-méthano[10]annulène est en équilibre avec son tautomère de valence, le bisnorcaradiène.

Il est connu que l'équilibre entre le bisnorcaradiène et le 1,6-méthano[10]annulène est influencé par les substituants R portés par le carbone 11.⁵⁶ La Figure 3–20 présente ce phénomène. On y observe la variation de l'énergie potentielle du bisnorcaradiène/1,6-méthano[10]annulène, obtenue par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en fonction de la distance entre les carbones 1 et 6 pour différents groupements R. Le creux en énergie autour de 1,5-1,6 Å est associé à la configuration

du bisnorcaradiène et celui à 2,2-2,3 Å à la configuration du 1,6-méthano[10]annulènes. La préférence vers l'une de ces configurations diffère selon des groupements portés par le carbone 11 (carbone pontant). Étant donné la similitude entre l'annulène et le nanotube de carbone, une dépendance semblable est attendue pour les dérivés CNT-méthylènes.⁵¹

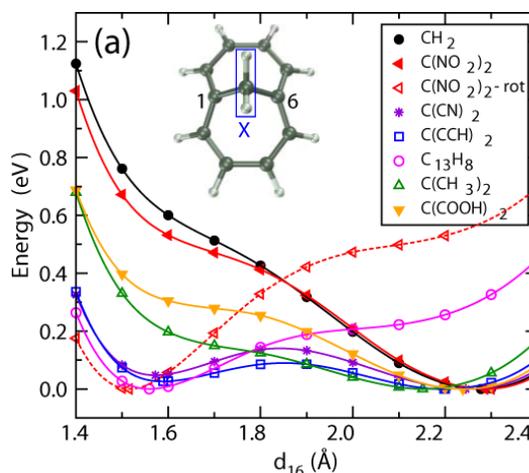


Figure 3–20. Énergie potentielle de 11,11-disubstitués 1,6-méthano[10]annulènes en fonction de la distance entre les carbones 1 et 6. Figure reproduite de Lee, Y.; Marzari, N. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 116801, avec permission. Copyright 2006 *American Physical Society*.

Dans le cas des nanotubes de carbone, un autre paramètre vient également s'ajouter : la courbure du lien carbone-carbone attachant le méthylène. Cette courbure dépend non seulement du diamètre du nanotube, mais également de l'orientation du lien C-C par rapport à l'axe du CNT.⁵² Ainsi, selon sa famille (zigzag, chirale ou amchair), un nanotube comporte deux ou trois sites d'attache qui ne sont pas équivalents. Ceci est illustré à la Figure 3–21, pour un SWNT zigzag. On y montre les deux types de liens C-C non équivalents composant la paroi. Le lien A suit l'axe du nanotube, il n'est donc pas courbé. Par contre, le lien B possède une certaine courbure, laquelle est inversement proportionnelle au diamètre du nanotube. Dans l'ensemble, l'étude de ce paramètre a mené à deux conclusions.^{51,52,54} Premièrement, plus le lien est courbé, plus l'addition

d'un groupe méthylène est énergétiquement favorable. Deuxièmement, plus le lien est courbé, plus la configuration ouverte est préférée par rapport à la configuration fermée.

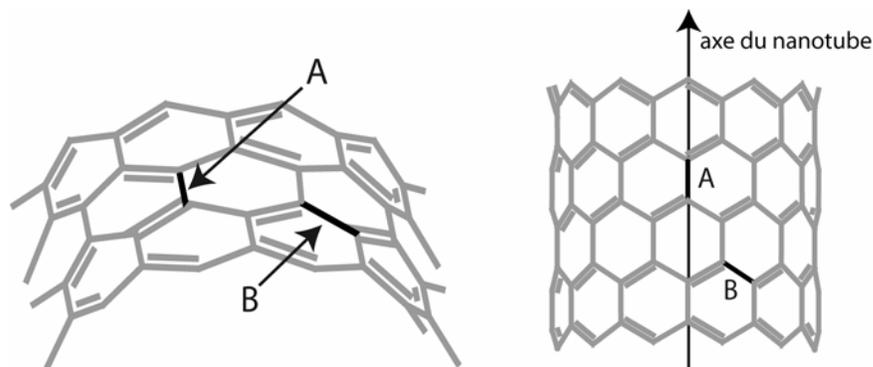


Figure 3–21. Illustration de deux liens non équivalents dans la structure d'un nanotube zigzag.

La fonctionnalisation par des groupes méthylènes en configuration ouverte est particulièrement intéressante puisqu'elle permet de conserver davantage le caractère sp^2 de la paroi. Les sites d'attache des greffons peuvent alors participer à la délocalisation des électrons π , contrairement à ce qui se passe en configuration fermée ou encore lors du greffage de groupes monovalents. Par conséquent, on s'attend à ce que cette fonctionnalisation perturbe moins la structure électronique des SWNT. Il a d'ailleurs été démontré par théorie que la conductance des SWNT serait majoritairement conservée lors du greffage de groupes méthylènes en configuration ouverte.⁵¹

D'autre part, une seule étude traite de la réversibilité de la fonctionnalisation par des groupes méthylènes.³² Celle-ci montre que les SWNT (5,5) fonctionnalisés par des dichlorométhylènes sont stables à 300 K et qu'ils devraient être défonctionnalisés à plus basse température que les SWNT (5,5) fonctionnalisés par des unités des phényles.

3.4.2 Revue des études expérimentales

D'un point de vue expérimental, la synthèse des SWNT fonctionnalisés par des groupements méthylènes a été rapportée dans la littérature selon deux protocoles différents. Tous les deux passent par la formation d'un carbène $:CCl_2$, lequel attaque ensuite la paroi du nanotube. Dans le premier protocole,⁵⁷ le dichlorocarbène est produit par la déprotonation du chloroforme à l'aide d'une base forte et dans le second,⁵⁸ il est généré par la décomposition du $PhHgCCl_2Br$.

Par ailleurs, une modification des propriétés optiques des SWNT suite à cette fonctionnalisation a été constatée. On a notamment remarqué une perte d'absorbance dans le visible et le proche-infrarouge ainsi que l'augmentation de l'intensité de la bande D par rapport à l'intensité des bandes G en spectroscopie Raman.⁵⁸ Il a également été observé que ces changements sont résorbés, en grande partie, par un recuit à $300^\circ C$.⁵⁸

3.5 Références

- ¹ Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry: Structure and mechanisms*; 4 ed.; 2000. p.14.
- ² J. Aihara, T. Yamabe, H. Hosoya, *Synth. Met.* **1994**, *64*, 309.
- ³ Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1105.
- ⁴ Meyyappan, M.; *Carbon nanotube: Science and applications*; Meyyappan, M. ; CRC Press, 2005; p. 2; Haddon, R. C. *J Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3385.
- ⁵ Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 243.
- ⁶ Chen, Z.; Thiel, W.; Hirsch, A. *ChemPhysChem.* **2003**, *4*, 93.
- ⁷ Banerjee, S.; Wong, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2073.

- ⁸ Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E. *Science*. **2003**, *301*, 1519.
- ⁹ Graupner, R.; Abraham, J.; Wunderlich, D.; Vencelová, A.; Lauffer, P.; Röhrli, J.; Hundhausen, M.; Ley, L.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6683.
- ¹⁰ Katritzky, A. R.; Czarnocki, Z.; Ha, G.; Krygowski, T. M.; Cyran, M. K. *Tetrahedron*. **2000**, *56*, 1783.
- ¹¹ Wiberg, K. B. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1317.
- ¹² Joselevich, E. *ChemPhysChem*. **2004**, *5*, 619.
- ¹³ Aihara, J. *J. Phys. Chem. A*. **1999**, 7487.
- ¹⁴ Hirsch, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853.
- ¹⁵ Nozaki, T.; Okazaki, K. *Plasma Process. Polym.* **2008**, *5*, 300.
- ¹⁶ Donato, M.; Messina, G.; Santangelo, S. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2008**, *41*, 237.
- ¹⁷ Fan, Y.; Goldsmith, B. R.; Collins, P. G. *Nat. Mat.* **2005**, *4*, 906.
- ¹⁸ Balasubramanian, K.; Burghard, M. *Small*. **2005**, *2*, 180.
- ¹⁹ Zhang, J.; Zou, H.; Qing, Q.; Yang, Y.; Li, Q.; Liu, Z.; Guo, X.; Du, Z. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, *107*, 3712.
- ²⁰ Lin, T.; Bajpai, V.; Ji, T.; Dai, L. *Aust. J. Chem.* **2003**, *56*, 635.
- ²¹ Peng, X.; Wong, S. S. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 625.
- ²² Mickelson, E. T.; Huffmann, C. B.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *296*, 188.
- ²³ Bahr, J. L.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823.
- ²⁴ Peng, H.; Alemany, L. B.; Margrave, J. L.; Khabashesku, V. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15174.
- ²⁵ Chen, Y.; Haddon, R. C.; Fang, S.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Lee, W. H.; Dickey, E. C.; Grulke, E. A.; Pendergrass, J. C.; Chavan, A.; Haley, B. E.; Smalley, R. E. *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 2423.
- ²⁶ Holzinger, M.; Vostrovsky, O.; Hirsch, A.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Weiss, R.; Jellen, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4002.
- ²⁷ Georgakilas, D.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 760.
- ²⁸ Dyke, C. A.; Tour, J. M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1215.
- ²⁹ Bahr, J. L.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823.
- ³⁰ Dyke, C. A.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1156.
- ³¹ Schmidt, G.; Gallon, S.; Esnouf, S.; Bourgoïn, J.; Chenevier, P. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2101.
- ³² Margine, E. R.; Bocquet, M.; Blase, X. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3315.
- ³³ Lee, Y.; Nardelli, M. B.; Marzari, N. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 076804.
- ³⁴ López-Bezanilla, A.; Triozon, F.; Latil, S.; Blase, X.; Roche, S. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 940.

- ³⁵ Balasubramanian, B. K.; Friedrich, M.; Jiang, C.; Fan, Y.; Mews, A.; Burghard, M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1515.
- ³⁶ An, L.; Fu, Q.; Lu, C.; Liu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10520.
- ³⁷ Wang, C.; Cao, Q.; Ozel, T.; Gaur, A.; Rogers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11460.
- ³⁸ Chakraborty, A. K.; Coleman, K. S.; Dhanak, V. R. *Nanotechnology.* **2009**, *20*, 155704.
- ³⁹ Nemeč, N.; Richter, K.; Cuniberti, G. *New J. Phys.* **2008**, *10*, 065014.
- ⁴⁰ Graupner, R. *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 673.
- ⁴¹ Kingston, C. T.; Jakubek, Z. J.; Denommée, S.; Simard, B. *Carbon.* **2004**, *42*, 1657.
- ⁴² Strano, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16148.
- ⁴³ Fantini, C.; Usrey, M. L.; Strano, M. S. *J. Phys. Chem. C.* **2007**, *111*, 17941.
- ⁴⁴ Nair, N.; Kim, W.; Usrey, M. L.; Strano, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3946.
- ⁴⁵ Doyle, C. D.; Rocha, J. R.; Weisman, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6795.
- ⁴⁶ Singh, P.; Campidelli, S.; Giordani, S.; Bonifazi, D.; Bianco, A.; Prato, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2214.
- ⁴⁷ Klinke, C.; Hannon, J. B.; Afzali, A.; Avouris, P. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 906.
- ⁴⁸ Li, R.; Shang, Z.; Wang, G.; Pan, Y.; Cai, Z.; Zhao, X. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, *583*, 241.
- ⁴⁹ Lu, X.; Tian, F.; Zhang, Q. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 8388.
- ⁵⁰ Bettinger, H. F. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4372.
- ⁵¹ Lee, Y.; Marzari, N. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 116801.
- ⁵² Li, J.; Jia, G.; Zhang, Y.; Chen, Y. *Chem. Mater.* **2006**, 3579.
- ⁵³ Rosi, M.; Bauschlicher Jr., C. W. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *437*, 99.
- ⁵⁴ Wang, Z.; Irlle, S.; Zheng, G.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*, 12697.
- ⁵⁵ Gunther, H.; Schmickler, H.; Bremser, W.; Straube, F. A.; Vogel, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 570.; Gajewski, J. J. *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*; 2 ed.; Academic Press, 2004; p. 382.
- ⁵⁶ Choi, C. H.; Kertesz, M. *J. Phys. Chem. A.* **1998**, *102*, 3429.
- ⁵⁷ Chen, Y.; Haddon, R. C.; Fang, S.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Lee, W. H.; Dickey, E. C.; Grulke, E. A.; Pendergrass, J. C.; Chavan, A.; Haley, B. E.; Smalley, R. E. *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 2423.
- ⁵⁸ Hu, H.; Zhao, B.; Hamon, M. A.; Kamaras, K.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14893.

Chapitre 4 Répercussions de la fonctionnalisation covalente sur la conductance des SWNT

4.1 Méthodologie

L'article présenté à la section suivante introduit une méthodologie permettant de sonder directement l'effet de la fonctionnalisation covalente et de la défonctionnalisation sur la conductance des SWNT. Elle comprend cinq étapes :

1. Caractérisation des dispositifs CNT FET (imagerie, Raman, conductance)
2. Fonctionnalisation des CNT composant les FET
3. Caractérisation des dispositifs CNT FET fonctionnalisés (imagerie, Raman, conductance)
4. Recuit des CNT FET
5. Caractérisation des dispositifs CNT FET défonctionnalisés (imagerie, Raman, conductance)

L'ingéniosité de cette technique est qu'elle permet de faire des mesures sur les mêmes CNT avant la réaction, une fois fonctionnalisés et après la défonctionnalisation. Ainsi, il est possible d'analyser la réversibilité des modifications associées à la fonctionnalisation. De plus, plusieurs cycles (étapes 1 à 5) peuvent être effectués successivement, ce qui présente l'avantage d'amplifier les modifications irréversibles ayant lieu sur le nanotube et de faciliter leur étude. D'autre part, la méthode s'applique aussi bien à l'étude des CNT monoparoï que des CNT multi paroï. Elle sera d'ailleurs utilisée afin d'étudier les CNT à double paroï (DWNT) au Chapitre 6.

Étapes 1, 3, 5 : Caractérisation des FET de nanotubes

Chaque transistor doit être bien caractérisé afin de pouvoir étudier l'effet de la réaction. Premièrement, les CNT FET sont imagés par AFM. Cette technique permet de déterminer le nombre et la grosseur des faisceaux (agrégats) de CNT reliant les électrodes. Elle permet également de vérifier que les CNT ne se déplacent pas sur le substrat lors des fonctionnalisations ou des recuits.

Deuxièmement, la région du canal est sondée par spectroscopie Raman. Cette spectroscopie est utilisée afin de vérifier la fonctionnalisation et la défonctionnalisation. En effet, comme mentionné à la section 2.3.2, la fonctionnalisation induit l'augmentation du ratio d'intensité bande D/bande G et la diminution de l'intensité globale du signal Raman. Inversement, la défonctionnalisation induit une diminution du ratio bande D/bande G ainsi qu'une augmentation de l'intensité du signal Raman. Le système utilisé est un spectromètre Micro-Raman qui permet de travailler sur une zone précise de l'échantillon. La mesure est faite par un laser qui passe au travers de l'objectif d'un microscope et le système analyse la lumière Raman rétrodiffusée dans ce même objectif. Une caméra permet habituellement d'ajuster la position du laser sur l'échantillon de sorte qu'il est possible, en se servant des électrodes comme points de repère, de faire les spectres Raman à la même position avant la fonctionnalisation, après la fonctionnalisation et après la défonctionnalisation.

Troisièmement, les courbes de transfert de plusieurs FET sont enregistrées. Ces courbes servent à quantifier la conductance des CNT FET avant la fonctionnalisation, après la fonctionnalisation et après la défonctionnalisation. L'augmentation ou la diminution relative de la conductance (ΔG_r) est calculée pour chacun des CNT FET testés, selon l'équation 4-1. La compilation des résultats permet ensuite d'obtenir un portrait statistique de la modification de la conductance.

$$\Delta G_r = \frac{G_{final}}{G_{initial}} \quad 4-1$$

Tel qu'illustré à la Figure 4–1, la modification de la conductance des SWNT métalliques est analysée en comparant les courants mesurés lorsque les transistors sont fermés (grille positive). Par contre, lorsque la grille est négative, la modification de courant mesurée représente le comportement globale des deux types de SWNT, soient les métalliques et les semi-conducteurs. Cette analyse est valide lorsque les SWNT sont directement connectés aux deux électrodes (la source et le drain). Il est également possible de travailler avec des réseaux de CNT, mais il faut alors tenir compte des modifications des chemins de percolation et des jonctions nanotubes-nanotubes.

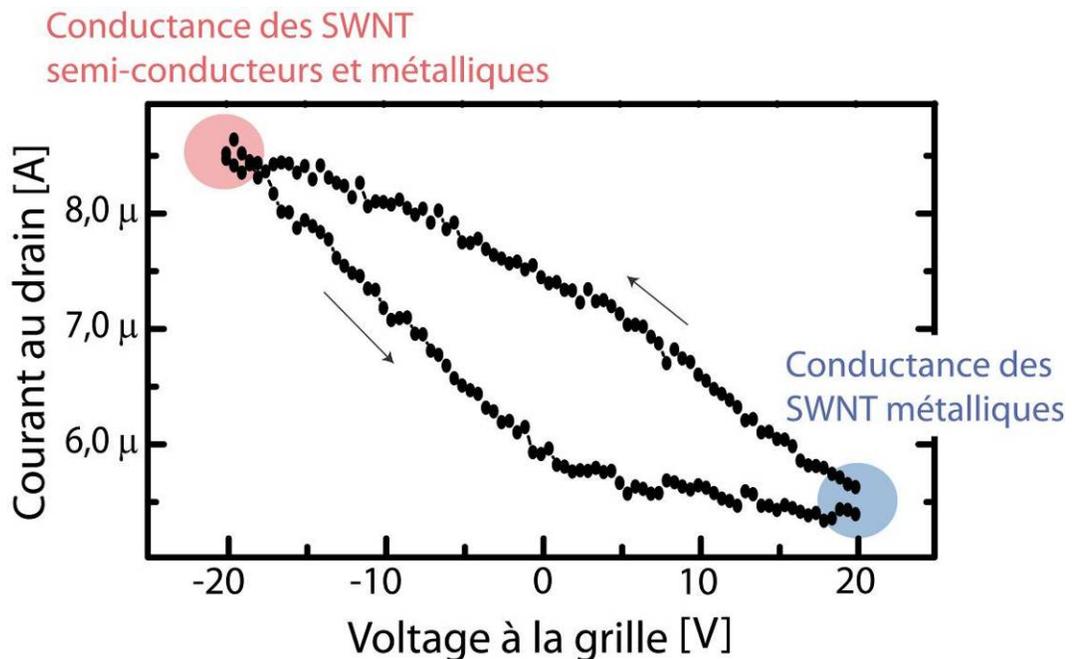


Figure 4–1. Courbe de transfert d'un SWNT FET. Lorsque le voltage à la grille, V_G , est de +20 V, les SWNT semi-conducteurs ne conduisent pas d'électricité. Par conséquent, le courant enregistré à ce voltage provient seulement des SWNT métalliques. Par contre, lorsque le voltage à la grille est de -20 V, les SWNT semi-conducteurs sont ouverts et participent au transport électrique, avec les SWNT métalliques. Le voltage de la grille a tout d'abord été balayée de -20 V à + 20 V, puis en en sens inverse.

Étape 2 : La fonctionnalisation

Les dispositifs sont immergés dans un mélange réactionnel afin de procéder à la fonctionnalisation. Idéalement, les CNT FET se retrouvent tous sur le même substrat et subissent donc en même temps la fonctionnalisation. Après la réaction, les dispositifs sont rincés abondamment afin d'éliminer toutes traces de réactifs.

Deux conditions sont essentielles. Premièrement, la réaction ne doit pas attaquer les électrodes. Ce critère peut souvent être résolu par l'utilisation d'un matériau très résistant lors de la fabrication des électrodes, par exemple du titane ou du carbure de titane. Deuxièmement, le mélange réactionnel ne doit pas laisser de résidus à la surface du dispositif. Ce point est plus restreignant. Il implique habituellement l'absence de catalyseurs métalliques, de bases fortes et de réactifs insolubles.

L'obtention de ces deux critères est vérifiée par microscopie à force atomique et à l'aide de mesures électriques sur des dispositifs de référence.

Étape 4 : La défonctionnalisation

La défonctionnalisation s'effectue sous ultra vide ou sous gaz inerte afin d'empêcher toute oxydation. La température de recuit doit être suffisante pour assurer une défonctionnalisation complète. Elle peut être déterminée par différentes techniques comme la spectroscopie de thermodésorption ou l'analyse thermogravimétrique.

Spécifications expérimentales

Cette méthodologie a été utilisée dans l'article *Probing the Reversibility of Sidewall Functionalization Using Carbon Nanotube Transistors* présenté à la section 4.2 afin d'étudier le greffage de groupements iodophényles sur les SWNT. La réaction a été effectuée sans solvant afin d'obtenir un haut taux de greffage. Trois cycles (étapes 1 à 5) ont été effectués successivement.

Les transistors utilisés sont constitués d'un ou de plusieurs faisceaux de SWNT non purifiés, lesquels sont directement connectés à des électrodes en carbures de titane. Une image AFM d'un SWNT FET de géométrie typique est présentée à la Figure 4–2. Les nanotubes utilisés possèdent un diamètre moyen de 1,4 nm.

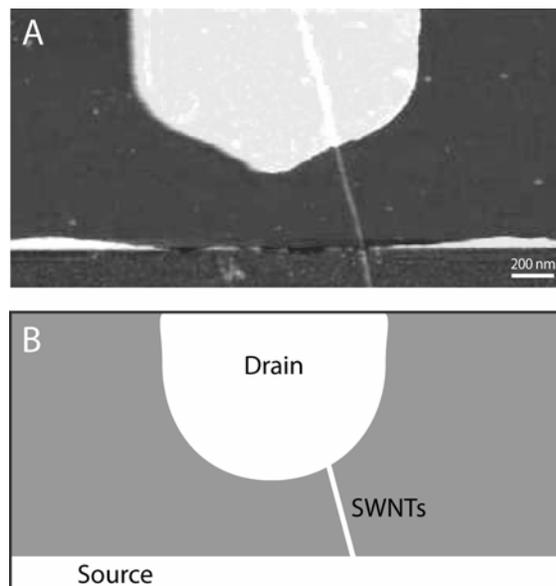


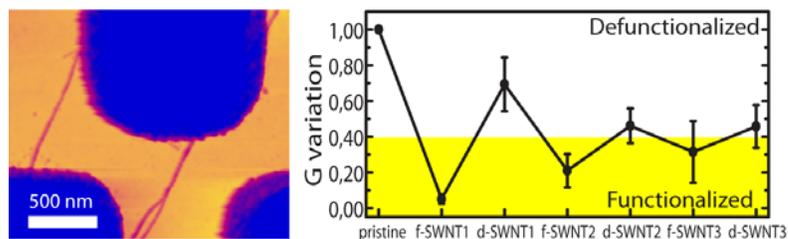
Figure 4–2. A) Image AFM de la topographie d'un SWNT FET utilisée lors des travaux présentés dans l'article 4.2. Un faisceau de nanotubes connecte les électrodes visibles en haut et en base de l'image. B) Schéma du SWNT FET.

4.2 Article «Probing the Reversibility of Sidewall Functionalization Using Carbon Nanotube Transistors»

Auteurs : Janie Cabana et Richard Martel

Affiliations : Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe et département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128 Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3T 1J4, Canada.

Reproduit avec permission de Cabana, J.; Martel, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129* (8), 2244. Copyright 2007 *American Chemical Society*.

Abstract

We present a new approach to probe covalent chemical reactions onto single-wall carbon nanotubes using a combination of conductance measurements of nanotube field-effect transistors and Raman spectroscopy. Statistical data taken for the iodophenyl diazonium reaction are presented for several cycles of reaction and annealing at 500 °C. The study reveals a partial reversibility of the reaction, faster reaction rates for the metallic species and an accumulation of defects onto the SWNT sidewall.

Covalent functionalization of single-wall carbon nanotubes (SWNT) is currently developing as one of the most powerful tools enabling their processing, manipulation, and assembly from solution.¹ SWNT are rather inert, and only harsh chemical or mechanical treatments can activate the highly conjugated C-C bonds. Moreover, the functionalization introduces disorder that disrupts the electrical and optical properties of SWNT. Thus, the covalent SWNT chemistry presents important issues, and more sensitive methods are required in order to gain a better understanding of the reactions. For example, oxidation processes involving hard sonication and strong acids were among the first approaches to functionalize the SWNT sidewalls,² but they are known to introduce irreversible damage.^{1b,3} Recently, new functionalization reactions using radical addition, such as the diazonium, fluorination, and peroxide reactions, have been developed in order to avoid permanent damage. The diazonium reaction, for instance, provides an effective path to anchor new groups onto the sidewalls,⁴ and a large variety of functionalities can then be attached.⁵ This approach is particularly interesting because it is general. Raman studies have also shown evidence that the reaction is reversible. However, the Raman signature is difficult to interpret due to stringent selection rules and complications associated with resonance enhancement process.⁶

Here we present a general and sensitive method to probe the reversibility of SWNT sidewall reactions. The approach is to combine Raman spectroscopy and conductance measurements from a large ensemble of nanotube field-effect transistors (SWNT FET). The data are taken during several functionalization/ defunctionalization cycles and then used to build a good statistic on the evolution of the reactions. We present here the case of the diazonium reaction. The study reveals for the first time that the reaction is partially reversible and leads to a small accumulation of defects onto the SWNT sidewall. The reaction rate is also much faster for the metallic SWNT species.

We fully characterized 22 p-type SWNT FET during several cycles of functionalization (f-SWNT) and defunctionalization (d-SWNT) reactions. The SWNT FET are about 0.5 μm long and consist of 1-3 bundles of 1.5-5 nm of height, as determined by AFM imaging. We functionalized the SWNT FET using a solvent free diazotization and

coupling procedure.⁷ The defunctionalization was conducted by annealing the devices at 500 °C for 1 h under vacuum (4×10^{-5} mbar). A TGA and a thermodesorption analysis confirm that these conditions ensure a complete defunctionalization. A typical desorption spectra is shown in Figure 2 with three main peaks at 100, 330, and 430 °C. The first is simply water desorption, while the peaks at 330-410 °C are associated with the removal of the iodophenyl from the sidewall of the SWNT. No other desorption was observed at a temperature up to 650 °C. Typical transfer characteristics of SWNT devices taken before and after reactions are shown in Figure 1. We observe two types of devices: one is composed of semiconducting SWNT and presents no current in the OFF state, while the other cannot be turned off completely. Such a leaky OFF state is indicative that metallic nanotubes are also present in the bundle. In this case, the conductance in the OFF state probes mainly the metallic SWNT, while both kinds of SWNT are probed using the ON state conductance. In all cases, we observe that the conductance of the SWNT decreases significantly upon functionalization in both the ON and the OFF states. Sampling of the devices in both regions ensures that semiconducting and metallic SWNT are being probed and allows us to identify possible differences between the two species.

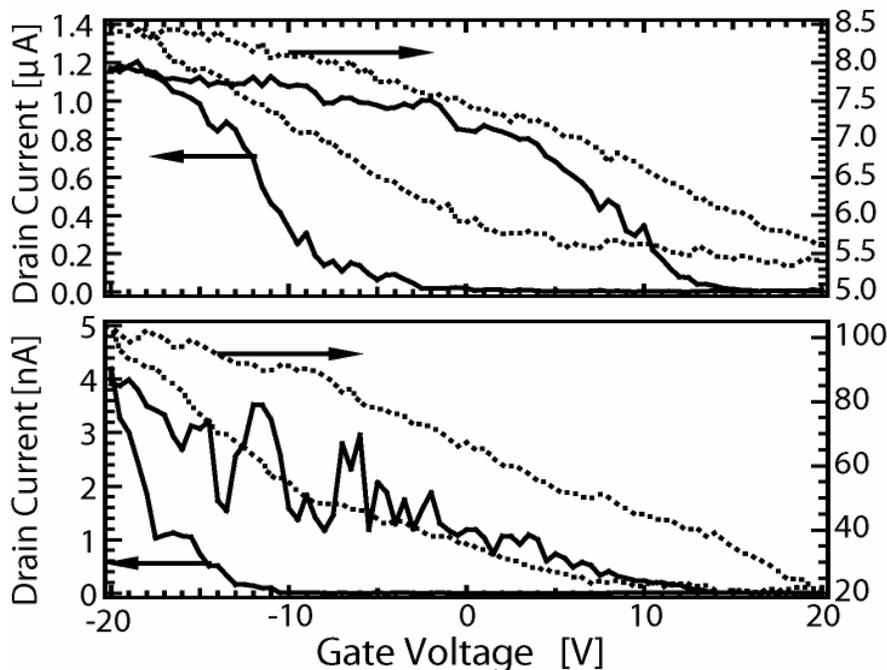


Figure 1. Transfer characteristics of typical nanotube field-effect transistors taken before (pristine-SWNT, top) and after (f-SWNT, bottom) the diazonium reaction. The I-Vs of two SWNT FET are display, one in by a solid line and the other one by a dotted line.

To ensure that the electrical behavior is directly linked to the functionalization, we took Raman spectra at different device locations with a wavelengths of 514.5 nm, which enhances the signal of the semiconducting SWNT. Examples are presented in Figure 2a-c for pristine SWNT, f-SWNT, and d-SWNT devices. Two main features, the D-band at around 1350 cm^{-1} and the G-band at around 1590 cm^{-1} , are observed. Their total intensity decreases upon functionalization.⁸ This indicates a partial loss of the resonance process, which is a clear indication that the reaction took place. Either a loss of resonance due to charge transfer doping or a broadening of the nanotube Van Hove singularity induced by disorder can explain the change in intensity. In fact, the D- and G-bands are difficult to probe for individual f-SWNT. The increase of the D-band/G-band ratio upon the reaction was further confirmed by taking bulk measurements using a large ensemble of nanotubes (see Supporting Information). Because the D-band is mainly related to lattice defects, the changes in the Raman spectra are induced by the

presence of functional groups covalently attached to the nanotube sidewall.^{6,8} Upon thermal treatments, the spectral characteristics return to the original spectral features and intensity.

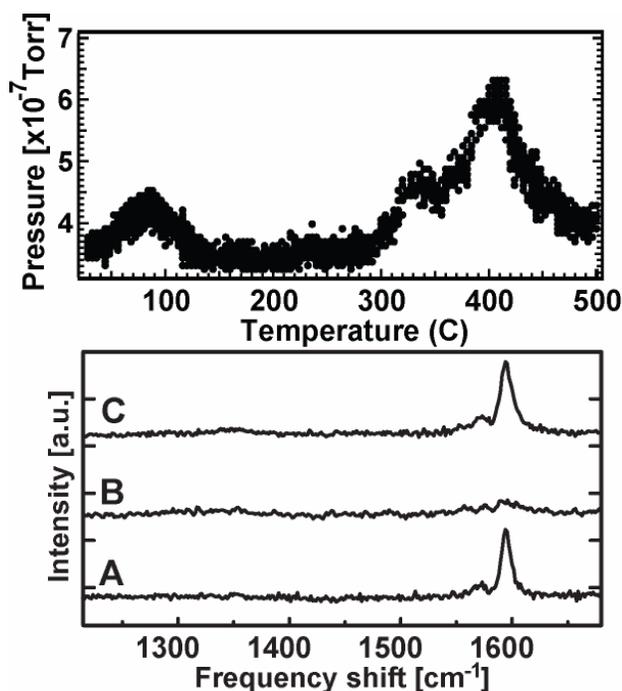


Figure 2. Top: Typical thermodesorption spectrum of functionalized SWNT deposited on Si substrate (heating rate 2°C/s). Bottom: Raman spectra ($\lambda=514.5$ nm) of the A) pristine SWNT, B) functionalized SWNT, and C) defunctionalized SWNT.

Statistics have been generated from the transfer characteristics of the SWNT FET for every step during the functionalization/ defunctionalization cycles. We present in Figure 3a and 3b the conductance values taken at $V_D = 1$ V in the ON and OFF states, respectively. Each point is an average of the conductance normalized by their respective starting values (i.e., pristine SWNT). Several observations can be made: First, the conductance significantly decreases after the first reaction down to about 7 and 5% for the ON and OFF states. Second, the conductance recovers only partially from its initial value after the thermal defunctionalization. The statistics show that the conductance degrades significantly after each reaction/annealing cycle. The final ON and OFF conductances are, respectively, at about 70 and 50% of the initial value after three

cycles. Last, the OFF state data indicate that the efficiency of the reaction is maximal on the pristine SWNT and decreases upon cycling. This damping effect is also visible in the ON state, but to a much lower extent.

Schottky barriers at the nanotube-electrode contacts dominate the device characteristics,⁹ and this may complicate the interpretation. However, this effect can be neglected here given the large increase of resistance in Figure 1. The changes are therefore only linked to the presence of functional groups. Similar changes have already been observed elsewhere,¹⁰ and theoretical studies have ascribed this effect to an increase of backscattering by quasibound states¹¹ leading, at high concentration, to Anderson localization.¹² Since only part of the initial conductance was restored after each reaction cycle, it appears that the diazonium reaction cycles follow two different pathways. The main is fully reversible and helps to recover the nanotube conductance, while the other leads to permanent damages of the sidewall and contributes to the residual resistance of the nanotubes. In fact, we can also infer from the data that the permanent defects thus produced lead to a significant decrease of the reactional sites for subsequent reactions. Moreover, it seems that the effect is more accentuated in the OFF state of the device, which is consistent with the recent claims that the metallic SWNT are more reactive¹⁰ and therefore more prone to irreversible damage. This can be rationalized by the first step of the diazonium reaction, which is to extract an electron from the SWNT structure. As metallic SWNT have higher electron densities near the Fermi level, they should be more reactive.¹³ The higher defects density for the metallic SWNT brought on the reaction cycles could therefore come from a faster reaction mechanism leading to a higher degree of functionalization.

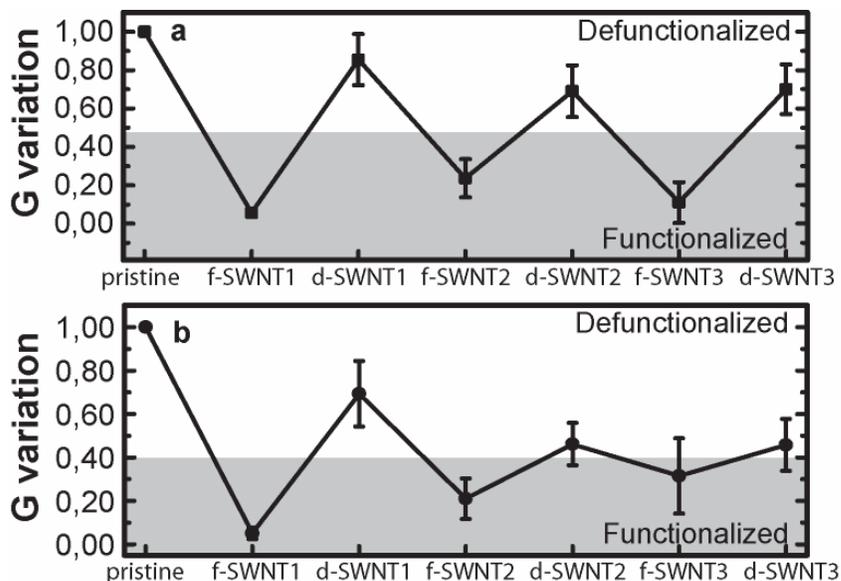


Figure 3. Conductance variations of SWNT transistors during reaction/annealing cycles in the ON (a) and in the OFF states (b). A voltage of 1 V was applied between the source and the drain.

In summary, this paper presents conductance measurements that reveal strong evidence that the diazonium functionalization is not fully reversible. The fast degradation of the characteristics in the OFF state is explained in terms of the different reactivity between the semiconducting and metallic SWNT and of defect accumulation on the nanotube sidewall.

Acknowledgment. This project is supported by a Discovery grant from the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). J.C. acknowledges the receipt of a NSERC postgraduate fellowship. The authors thank M. Paillet and C. Aguirre for discussions and critical reading. The authors also thank J. Wuest and the staff at the UdeM Central facility (LCM) for infrastructure access, and H. Dernaika for technical support.

Supporting Information. * Devices fabrication, functionalization procedure, thermodesorption and Raman spectra taken on bulk samples are available.

References

- * (a) Klinke, C.; Hannon, J.; Afzali, A.; Avouris, Ph. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 906. (b) Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 17.
- ² Chen, J.; Hamon, M.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A.; Eklund, P.; Haddon, R. *Science* **1998**, *282*, 95.
- ³ Hirsch, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853.
- ⁴ Bahr, J.; Tour, J. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823.
- ⁵ (a) Buffa, F.; Hu, H.; Resasco, D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8258. (b) Dyke, C. ; Tour, J. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 812. (c) Li, H.; Cheng, F.; Duft, A.; Adronov, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14518.
- ⁶ Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. *Phys. Rep.* **2005**, *409*, 47.
- ⁷ Dyke, C. A.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1156.
- ⁸ Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V.; Bronikowski, M.; Smalley, R.; Tour, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536.
- ⁹ Heinze, S.; Tersoff, J.; Martel, R.; Derycke, V.; Appenzeller, J.; Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 106801.
- ¹⁰ (a) An, L.; Fu, Q.; Lu, C. ; Liu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10520. (b) Wang, C.; Cao, Q.; Ozel, T.; Gaur, A.; Rogers, J.; Shim, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11460.
- ¹¹ Choi, H.; Ihm, J.; Louie, S.; Cohen, M. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2917.
- ¹² Biel, B.; Garcia-Vidal, F.; Rubio, A.; Flores, F. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 266801.
- ¹³ Strano, M.; Dyke, C.; Usrey, M.; Barone, P.; Allen, M.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R.; Tour, J.; Smalley, R. *Science* **2003**, *301*, 1519.

* Le document « Supporting Information » est reproduit à l'Annexe III.

4.3 Conclusion

L'article présenté à la section précédente présente une étude sur la modification de la conductance des nanotubes de carbone lors de la fonctionnalisation covalente. Une analyse des effets de la fonctionnalisation des SWNT par des groupements phényles sur la conductance des SWNT est réalisée. Les résultats obtenus s'accordent avec les études de conductance réalisées auparavant, tout en se distinguant de celles-ci par une analyse plus approfondie de la réversibilité de la réaction ainsi que par des conditions de fonctionnalisation beaucoup plus agressives. En effet, la réaction est effectuée sans solvant à 80 °C, alors que les autres travaux effectuaient la fonctionnalisation avec un phényldiazonium dilué en solution aqueuse à la température de la pièce.

Tout d'abord, la perte de courant suite à la fonctionnalisation est énorme et montre bien l'importance de la création de défauts sur la paroi des nanotubes. Elle est estimée à 93% pour la conductance globale des SWNT semi-conducteurs et métalliques et à 95% pour celle exclusivement associée aux SWNT métalliques. La perte est donc similaire pour les deux types électriques de nanotubes lors d'une fonctionnalisation agressive via un phényldiazonium.

Par ailleurs, l'apport le plus important de cet article est l'effet du recuit sur la conductance. En effet, il y est démontré pour la première fois qu'un recuit sous vide permet de retrouver en moyenne 90% de la conductance originale des SWNT. La fonctionnalisation par des groupes phényles est donc majoritairement réversible. Les SWNT métalliques subissent toutefois davantage de dommages que les semi-conducteurs.

Finalement, l'étude montre l'évolution de la conductance des SWNT au cours de plusieurs cycles de fonctionnalisation/défonctionnalisation. Cela a permis d'observer la diminution de l'efficacité de la réaction et l'accumulation de défauts sur la paroi à chaque nouveau cycle. Il semblerait donc que la présence de ces défauts irréversibles

diminue la réactivité des nanotubes. Ce phénomène, qui n'avait jamais été relevé dans la littérature, est intrigant et demandera une étude plus approfondie pour en comprendre la nature exacte.

Chapitre 5 Défonctionnalisation des nanotubes de carbone liés à des groupes phényles et dichlorométhylènes

Très peu d'informations sont disponibles sur les processus de défonctionnalisation en général, que se soit sur la température à laquelle ils surviennent, les différents facteurs qui les influencent ou encore leurs mécanismes. Au cours de ce chapitre, la réversibilité de deux types de fonctionnalisations covalentes est étudiée en détail : le greffage de groupements phényles et le greffage de groupements dichlorométhylènes.

5.1 Objectifs et Méthodologie

L'étude présentée dans l'article «Thermal Chemistry of Methylene- and Phenyl-Functionalized Carbon Nanotubes » à la section 5.2 vise à augmenter notre connaissance des phénomènes de défonctionnalisation. Elle met en parallèle deux fonctionnalisations covalentes perturbant de manière très différente la structure des nanotubes, soient le greffage d'unités phényles et celui d'unités dichlorométhylènes. Les structures les plus probables de ces greffons sont représentées à la Figure 5–1. Plus précisément, les objectifs de ces travaux sont tout d'abord d'examiner l'influence de la distribution d'hélicité et de diamètre sur la stabilité thermique des dérivés, ensuite d'évaluer l'effet des différences au niveau du site d'attachement sur la réversibilité de la fonctionnalisation et finalement d'élucider le mécanisme de défonctionnalisation des dérivés SWNT-phényles.

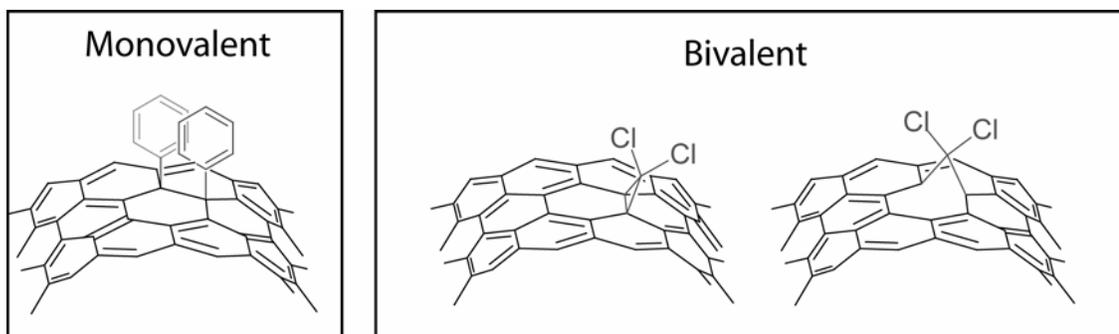


Figure 5–1. Structures probables du greffon phényle (gauche) et du greffon dichlorométhylène (droite) à la surface du nanotube de carbone.

La méthodologie employée implique des plusieurs techniques de caractérisation. Premièrement, la spectroscopie de photoélectron X est utilisée pour estimer le degré de fonctionnalisation des échantillons de SWNT ainsi que pour confirmer la défonctionnalisation après le recuit. Deuxièmement, la spectroscopie Raman sert à évaluer, de manière qualitative, les défauts présents sur la paroi des nanotubes après la fonctionnalisation et après la défonctionnalisation. Elle permet donc d'étudier l'endommagement de la paroi suite à un cycle réaction/recuit. Troisièmement, la spectroscopie de thermodésorption est employée pour suivre la défonctionnalisation des SWNT en fonction de la température de chauffage. Il s'agit du cœur de l'article. Deux instruments sont utilisés, dû à des limites de détection différentes.* Le premier est constitué d'une enceinte sous vide couplée à un spectromètre de masse alors que le second est composé d'une chambre soumise à un flux d'azote, couplée à un spectromètre de masse. Le principe demeure le même pour les deux : l'échantillon de SWNT fonctionnalisés est chauffé avec une variation linéaire en température, les greffons se détachent de la paroi et ils sont détectés par un spectromètre de masse. Finalement, l'utilisation de différentes sources de SWNT permet de faire varier la distribution d'hélicité et de diamètre des SWNT composant l'échantillon.

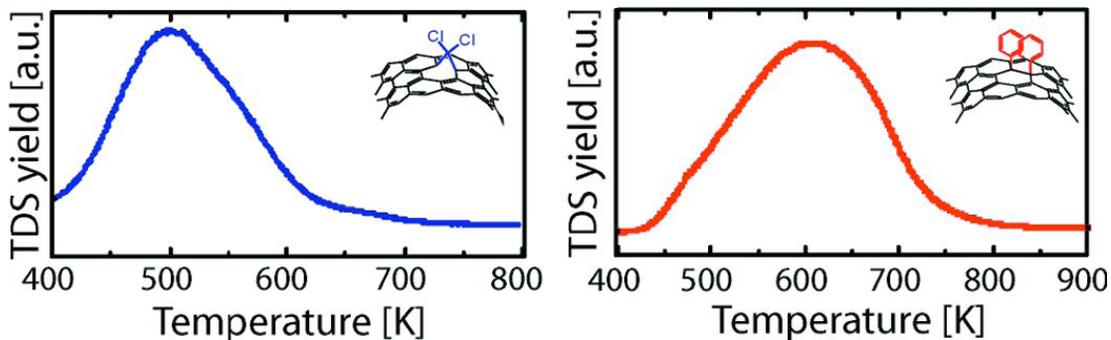
* Voir la section expérimentale de l'article pour plus de détails.

5.2 Article « Thermal Chemistry of Methylene- and Phenyl-Functionalized Carbon Nanotubes »

Auteurs : Janie Cabana, Stéphane Lavoie et Richard Martel

Affiliations : *Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe* et département de chimie, *Université de Montréal*, C.P. 6128 Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3T 1J4 Canada

Reproduit avec permission de Cabana, J.; Lavoie, S.; Martel, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1389. Copyright 2010 *American Chemical Society*.

Abstract

Thermal desorption of covalently functionalized SWNT was followed using Raman, X-ray photoemission (XPS), and thermodesorption (TDS) spectroscopies. By functionalizing different sources of SWNT, we assess the thermal stability of phenyl- and methylene-SWNT derivatives in relation to the source diameter and helicity distribution. For all samples, broad desorption features were observed at ~ 600 K for the phenyl-SWNT and at ~ 500 K for the methylene-SWNT derivatives. In both cases, no influence on helicity and on diameter was observed for the range studied. The study shows that the stability of methylene addends on SWNT is inferior to that of the phenyl and proves that the main desorption pathway of phenyl addends is a phenyl-phenyl coupling reaction.

Introduction

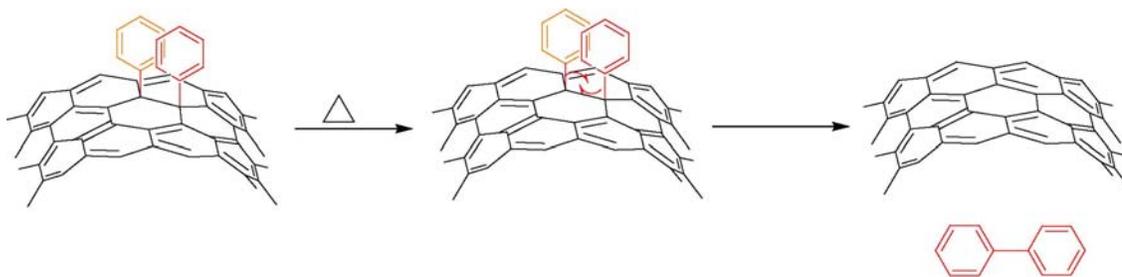
The functionalization of single-walled carbon nanotubes (SWNT) is one of the most important tools available nowadays to modify the interaction of SWNT with their local environment.^{1,2} The covalent functionalization consists of grafting organic molecules to their sidewall, which creates SWNT derivatives having increased chemical functionalities, lower tendency to bundle up, and better dispersion capabilities in solution. These characteristics justify the development of covalent reactions to enable the processing and assembly of SWNT from solution. As examples of applications, studies have used covalent strategies for the assembly of nanotubes into electronic devices,^{3,4} the improvement of nanotube composites,^{5,6} and the development of new molecular probes.⁷

Because the grafting forms direct bonding to the sidewall, the covalent strategy alters the mechanical and electronic properties of SWNT. The most important changes are large decreases of their light emission⁸ and absorption⁹ properties and a drastic reduction of their electrical conductance.^{10,11} Such modifications are unfortunately detrimental to many applications. However, past reports have shown that the optical and electrical properties can be restored after annealing in a vacuum.^{3,12} Conductance measurements and Raman data have also revealed that the recovery of properties involves thermal defunctionalization reactions along with a sidewall reconstruction.¹³ The detail about this thermal chemistry is yet unclear, but the studies have revealed that the covalent approach, being mostly reversible, is an efficient tool for the processing of SWNT in solution.

Among the main covalent functionalizations of SWNT, the arenediazonium reaction draws special attention because of its efficiency and ease of implementation.¹⁴ It leads to highly functionalized phenyl-SWNT that can be subsequently used to attach a large variety of molecules. Thus, it enables, in only a few steps, one to tailor the surface properties of the nanotubes. Experiments have shown that the detachment of the phenyl addends occurs upon annealing between 400 and 700 K.¹³ To our knowledge, there is

no detailed experimental study about this desorption process, although Margine et al. have recently explored the mechanism using ab initio calculations.¹⁵ As illustrated in Scheme 1, this study estimated a simultaneous detachment of phenyl pairs from the sidewall through a phenyl-phenyl coupling as the most probable pathway for desorption.

Scheme 1. Proposed Mechanism by Margine et al. for the Detachment of Phenyl Addends from the SWNT Sidewall^a



^a Adapted from ref 15.

Another important class of sidewall reactions is the cycloaddition of carbenes. One of the most popular reactions, the dichlorocarbene cycloaddition, leads to a large number of dichloromethylene addends bridging two carbon atoms of the nanotube.¹⁶ Using ab initio calculations, it was predicted that these addends can adopt two different configurations: the “close configuration” and the “open configuration”. The former is a cyclopropyl addend formed directly on top of the sidewall (Chart 1A), while the latter involves a ruptured C-C bond in the lattice as an open site to the methylene addend (Chart 1B).^{17,18} Of particular interest, the open configuration has been extensively studied by theory, because it does not disturb the electrical conductance of the SWNT.^{19,20} To our knowledge, neither the stability of these configurations nor the reversibility of the cycloaddition reaction has been probed experimentally. Herein, we performed a thermal desorption study of covalently functionalized SWNT. In this study, we compared the thermal stability of both the phenyl and the methylene SWNT derivatives and analyzed the desorption fragments. We concluded that the phenyl addends are the most stable thermally. In addition, we investigated the main desorption pathway of the phenyl derivatives and proved that the thermal reaction proceeds by

direct phenyl-phenyl coupling mechanism. This is the first extensive experimental study on the thermal stability of two main classes of covalently functionalized SWNT.

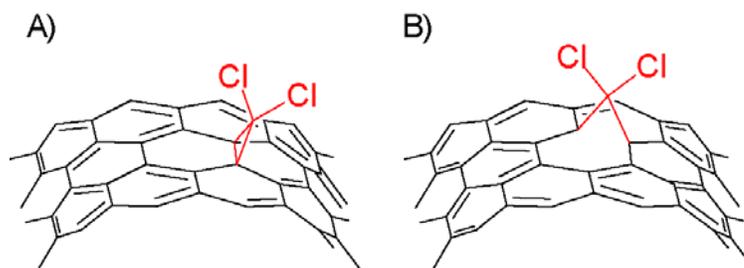


Chart 1. Different Configurations for the Methylene Addends: (A) the “Close Configuration” Defined with a Cyclopropyl Addend Formed with the Sidewall C-C Bond and (B) the “Open Configuration” in Which a Methylene Is Adsorbed on an Open Site Created by a Rupture of the Lattice C-C Bond

Experimental Section

Iodophenyl and Phenyl Functionalization. In a typical experiment, SWNT (50.0 mg) and iodoaniline (3.0 g) or aniline (1.25 g) were added to a flask equipped with a reflux condenser and purged under nitrogen for 5 min. Isoamyl nitrite (2 mL) was then added via syringe, and the mixture was heated to 80 °C while being vigorously stirred. After 3 h, the resulting paste was diluted with DMF and filtered through a PTFE (0.45 μm) membrane (DMF, THF, propanol, water). The last step was repeated until no reactant was found in the solution using thin layer chromatography (TLC). Note that the solution was sonicated for 5 min between each filtration to increase the removal of the residual reagent.

Dichloromethylene Functionalization. Fifteen milligrams of SWNT was dispersed in 10 mL of SDS solution (0.1%) and sonicated for 20 min in a bath. A condenser was then placed on the top of the flask, and 10 g of NaOH followed by 15 mL of chloroform were added slowly while stirring the solution. The solution was heated to 60 °C and left to react for 24 h. More reagents (chloroform (8 mL), NaOH (10 g), and water (8 mL)) were added to the mixture, and the reaction was pursued for another 48 h. At the end, the mixture was diluted in water and filtered through a PTFE membrane. The SWNT

were cleaned by extraction (toluene/ water) and filtration (DMF, CHCl_3 , THF, propanol, water). Between each step, the solution was sonicated for 5 min to facilitate the removal of the residual reagent.

Annealing of SWNT Sample. When needed, the annealing of the sample was performed at 770 K under high-vacuum conditions at pressure below 5×10^{-5} Torr. The temperature was maintained for 45 min, then cooled slowly to room temperature before breaking the vacuum.

Characterization. The Raman spectra were acquired on thick deposits of SWNT on gold substrates using a Renishaw Invia MicroRaman spectrometer equipped with two laser lines at 632.8 and 785 nm wavelengths. The power density was adjusted to prevent the heating of the sample. XPS measurements were carried out on thick deposits of SWNT on gold substrate using a VG ESCALAB 3 Mark II apparatus with a Mg K X-rays (1253.6 eV) operating at 15 KV and 20 mA. SWNT deposited on a platinum substrate were used for conducting thermodesorption experiments (TDS). The thick deposits were obtained by the drop and dry technique using a THF solution of SWNT. The SWNT suspension was composed of large agglomerates. During TDS, the pressure was kept below 10^{-7} Torr, and the mass spectrometer was set to detect a small selection of mass to charge ratios within the range from 1 to 100 u/e (i.e., spectrometer maximum). Each sample was heated at 400 K for 5 min before TDS. This pretreatment was found necessary to remove excess of solvent trapped in the sample. TGA-MS experiments were done using a TGA-MS from TA Instruments. Approximately 2 mg of SWNT powder was used for each experiment, and the heating rate was $10^\circ\text{C}/\text{min}$ under nitrogen flow. The experiment was repeated three times.

Results and Discussion

Phenyl Derivatives. Three sources of SWNT covalently functionalized with iodophenyl or phenyl moieties have been studied: purified HipCo SWNT (HipCo SWNT) from Carbon Nanotechnologies Inc., CoMoCat SWeNT purified (CoMoCat SWNT, lot SG0000007) from SouthWest Nanotechnologies, and laser ablation SWNT (LA SWNT) donated by B. Simard from the National Research Council of Canada. No further purification of the SWNT has been made. The densities of iodophenyl addends grafted onto the sidewalls, estimated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using the intensity of the I3d5 and the C1s peak, were 1 iodophenyl for every 50 carbons for the HipCo SWNT and 1 iodophenyl for every 12 carbons for the CoMoCat SWNT (see the Supporting Information).

Figure 1 presents the Raman spectra at 632.8 nm light excitation of HipCo and CoMoCat SWNT taken from (a,d) pristine, (b,e) functionalized with iodophenyl, and (c,f) defunctionalized samples. At first sight, the Raman spectroscopy provides a fast and direct evidence of the functionalization of the sidewalls.²¹ During the functionalization, the sp^2 hybridization of the carbons of the sidewall is changed to sp^3 after bonding to phenyl moieties. It increases the bond angle and forms a structural distortion that alters the electronic structure of the SWNT.²² As seen in Figure 1, this deformation modifies significantly the Raman spectra. These modifications are a general loss of intensity, a broadening of both the D-band and the G-bands, and an increase of the D-/G-band ratio.^{21,23} All of those features can be observed in Figure 1b for the HipCo SWNT and in Figure 1e for the CoMoCat SWNT samples. By comparing the spectra in the 1200-2000 cm^{-1} region, it appears clearly that the spectrum of the functionalized CoMoCat SWNT is more affected by the reaction, a feature that is consistent with the higher density of addends measured by XPS on these samples. The relative intensities of the radial breathing mode (RBM) are also modified by the grafting of phenyl addends. A variation in the signal between RBM modes somehow suggests that the reactivity of the nanotube further depends on the nanotube helicity, which is in

agreement with other studies.²⁴ In the case of the CoMoCat sample, the higher level of functionalization induces a total loss of the RBM bands (Figure 1e).

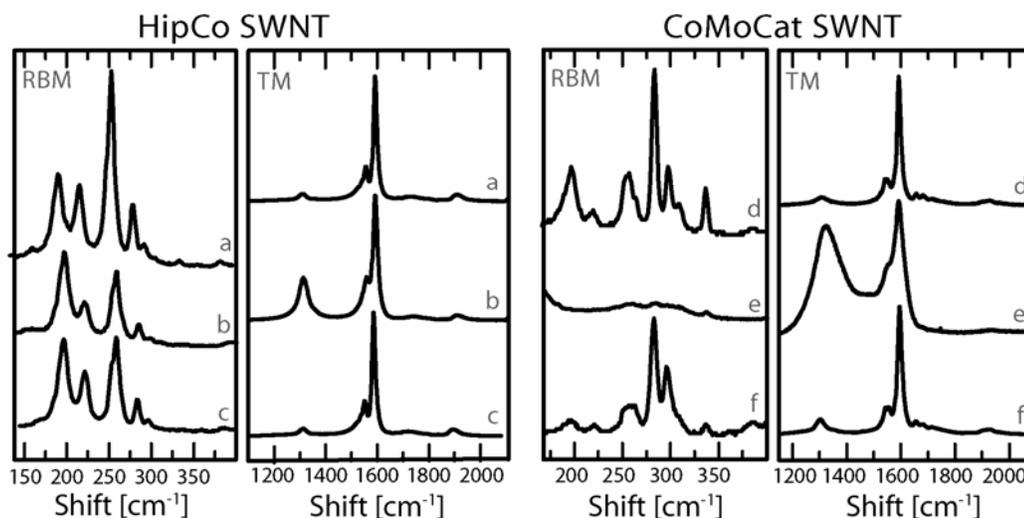


Figure 1. Raman spectra at 632.8 nm laser excitation of the HipCo and CoMoCat SWNT for respectively (a), (d): the pristine; (b), (e): the iodophenyl-SWNT and (c), (f): the iodophenyl-SWNT after an annealing at 770 K. Note, for better clarity, the Radial Breathing Mode (RBM) region was normalized with the intensity of the band at 195 cm^{-1} for the HipCo sample and at 285 cm^{-1} for the CoMoCat sample. No signal could be seen for functionalized CoMoCat samples. The region of the Tangential Modes (TM) is composed of the D-band ($1310\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$) and the G-bands ($1540\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$) and the intensity was normalized with the G band maximum.

The annealing of the functionalized nanotubes at 770 K leads to the modification of the Raman spectra, as seen in Figure 1c and f. The thermal treatment induces the detachment of the addends from the nanotube sidewall¹³ and triggers the reconstruction of the lattice back to its original honeycomb structure. This regeneration leads to a decrease of the D-/G-band ratio and an increase of the RBM bands. Moreover, further observations can be obtained by comparing spectra of pristine (Figure 1a,d) with those of defunctionalized SWNT (Figure 1c,f). First, the D-/G-band ratio remains slightly higher in the defunctionalized sample (12% of rise for the HipCo and 40% for the CoMoCat), and, second, the relative intensities of the RBM bands are not the same.

These features can be explained by the occurrence of a small number of structural defects following the defunctionalization process. Such damage has been previously identified using electric measurements and found to be irreversible, even if further annealing is performed at 920 K.¹³ In the HipCo sample, the relative intensity of the RBM band at 257 cm^{-1} was altered the most by the reaction (Figure 1b) and is still modified the most after the annealing (Figure 1c). Therefore, it suggests that the damage induced by reaction/ annealing processes is proportional to the yield of the functionalization.

To study more extensively the thermal stability of the iodophenyl-SWNT, thermodesorption spectroscopy was performed on thick layers of SWNT deposited on a platinum disk. The intensity of several mass/charge ratios (m/e) was followed during the thermal defunctionalization of the SWNT. Top and bottom spectra of Figure 2 present typical variations in intensity of $m/e = 77$ with the temperature (heating rate of 1 K/s) for the iodophenyl-HipCo and iodophenyl-CoMoCat SWNT samples, respectively. The mass 77 fragment corresponds to phenyl cations, which is one of the key desorption fragments. A preheating treatment at 400 K was necessary to remove the majority of the residual organic solvent trapped in the sample.

Both TDS spectra show an important desorption peak at around 600 K. Although the maxima of desorption occur at the same temperature, the peaks have different line shapes, and the broader is from the CoMoCat SWNT. The detachment of iodophenyl was further confirmed by XPS analysis using the relative intensity of the I3d5 peak measured at different temperatures. No iodine signal could be detected in the SWNT samples after an annealing at 770 K. Moreover, to ensure that the intensity around 600 K originates from the functional groups, TDS spectra of pristine HipCo and CoMoCat SWNT were also recorded (see the Supporting Information). No desorption was observed at 600 K in these cases.

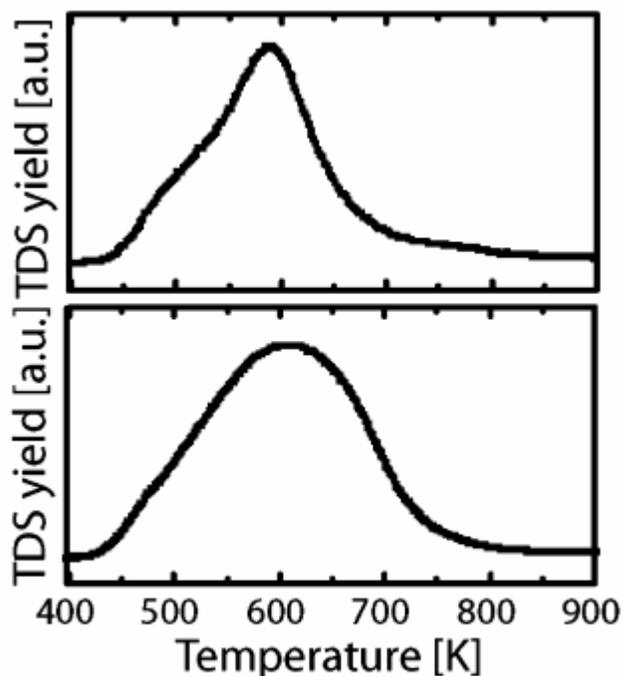


Figure 2. Thermodesorption spectra ($m/e=77$) of iodophenyl functionalized HipCo SWNT (top) and CoMoCat SWNT (bottom) with a heating rate of 1 K/s and a pressure below 10^{-7} Torr.

The HipCo and CoMoCat sources have different nanotubes populations and thus allow us to extract information about the dependence of the thermal stability on diameter and helicity. The CoMoCat sample has a narrow distribution of helicity given that about 57% of the semiconductor tubes have (6,5) or (7,5) chiralities.²⁵ Its average diameter is also smaller, that is, 0.81 nm as compared to 0.93 nm for the HipCo nanotubes.²⁶ Nonetheless, both TDS spectra present similar maximum desorption rates located at around 600 K. Therefore, within the experimental error, the difference in the sample helicity and diameter distributions does not influence the overall defunctionalization process. There is, however, a significant difference in peak width between the two systems. We speculate that this is mainly due to the different microstructures (porosity and density) of the deposits. This is reasonable because the dispersion and exfoliation in organic solvents are complex processes that depend on parameters such as nanotube diameter, length distribution, purity, and concentration in the solution.²⁷⁻²⁹ Furthermore,

desorption characteristics of molecules physisorbed on SWNT have been found to depend on the availability of the different adsorption sites (e.g., groove of a bundle vs surface of the deposit).³⁰⁻³² This further influences the desorption kinetics and modifies the peak shapes in TDS. Similar phenomena seem probable during the desorption of chemisorbed molecules.

To verify the mechanism of defunctionalization proposed by Margine et al.¹⁵ (Scheme 1), phenyl-SWNT were annealed in a TGA-MS apparatus, and the intensity of both gaseous phenyl and biphenyl cations was monitored. The TDS instrument was not used because of the detection limit of our mass spectrometer (Balzer). Unsubstituted phenyl was used as addends instead of iodophenyl to maximize the intensity of the possible biphenyl cation ($m/e = 154$). The full characterization of the phenyl functionalized LA SWNT used in this experiment can be found in the Supporting Information.

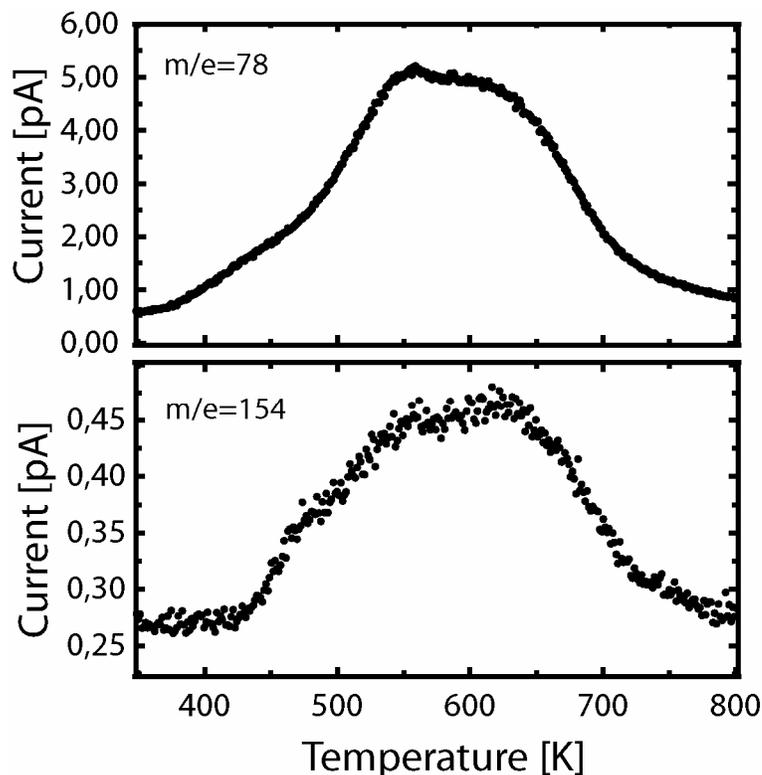


Figure 3. TGA-MS spectra of the fragment $m/e=78$ (top) and $m/e=154$ (bottom) from the phenyl functionalized LA SWNT. The experiment was done under nitrogen (90 ml/ min) at a heating rate of 10 K/ min.

The desorption spectra in Figure 3 give a formal proof of the coupling mechanism illustrated in Scheme 1. This is the key finding of our study and confirms the prediction made by Margine et al.¹⁵ The presence of both the 78 m/e and the 154 m/e fragments indicates phenyl and biphenyl cations desorption at around 600 K. The TDS peak of the phenyl cations, although more intense, is simultaneous to the one of the biphenyl cations. In their ab initio study of the reaction pathways, Margine et al.¹⁵ had found a significant difference in the temperature of desorption of phenyl versus biphenyl molecules from the nanotube sidewall. On the basis of this theoretical result and of the simultaneous observation of the desorption of $m/e = 78$ and $m/e = 154$, it is possible to conclude that biphenyl desorption is the main reaction path and that the phenyl fragments observed come from the fragmentation of biphenyl in the mass spectrometer. A coupling in the gas phase of the phenyl radicals can be ruled out because the

desorption occurs in a strong flow of nitrogen, and their concentration would therefore be extremely low. This experiment also support the conclusion that the diameter of the SWNT does not influence the temperature of desorption. Indeed, LA SWNT have an average diameter (1.3 nm)³³ considerably larger than the CoMoCat and the HipCo SWNT; yet the TDS peak is found to be similarly located at around 600 K.

Methylene Derivatives. The covalent functionalization of HipCo and CoMoCat SWNT with dichloromethylene moieties was achieved via a dichlorocarbene cycloaddition.¹⁶ The degree of functionalization has been determined using the intensity of C12p and C1s peaks in the XPS spectra. It was estimated that 1 out of 72 carbon atoms and 1 out of 77 carbon atoms have reacted for HipCo SWNT and CoMoCat SWNT, respectively. The Raman spectra of the pristine (a,d), methylene-functionalized (b,e), and methylene-defunctionalized SWNT (c,f) are presented in Figure 4 for both the HipCo and the CoMoCat samples. The grafting of dichloromethylene addends leads to variation in the Raman spectra similar to the grafting of iodophenyl moieties: a broadening of the D- and G-bands, an augmentation of the D-/G-band ratio, and a modification of the relative intensities of the RBM. Note that the RBM region in Figure 4a is slightly different from the one presented in Figure 1a. This is explained by the use of a different batch of HipCo SWNT for the methylene functionalization than the one used for the phenyl functionalization. Also, the RBM of the functionalized CoMoCat are visible, which was not the case for the iodophenyl-CoMoCat presented in Figure 1e. This is explained by a degree of functionalization that is 85% lower, as determined by XPS.

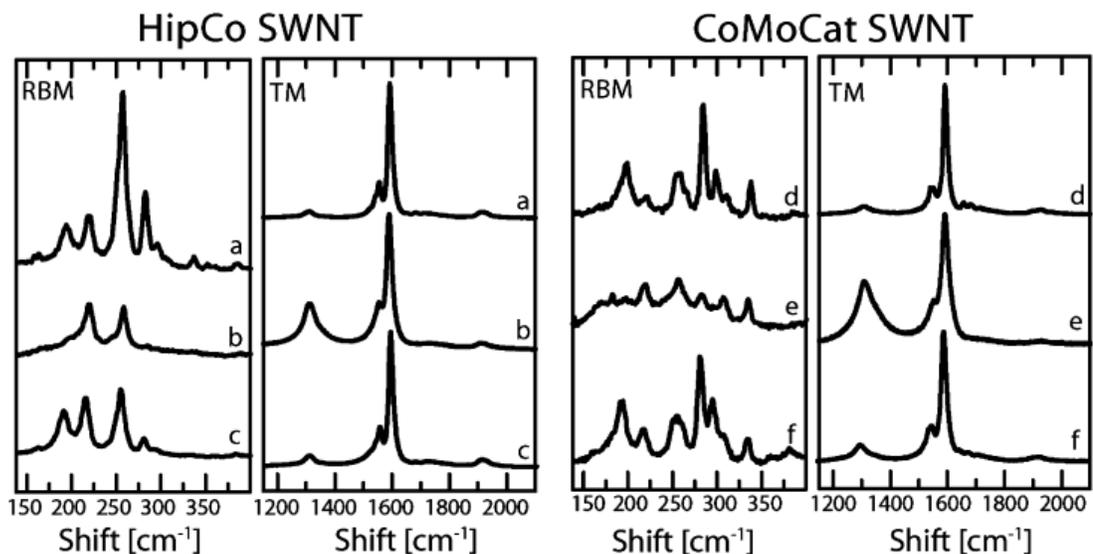


Figure 4. Raman spectra at 632.8 nm wavelength excitation of HipCo and CoMoCat SWNT. (a),(d): pristine SWNT; (b),(e): dichloromethylene functionalized SWNT and (c),(f): dichloromethylene functionalized SWNT after an annealing at 770 K. The region of the Radial breathing mode (RBM) is normalized with the intensity of the band at 220 cm^{-1} and at 257 cm^{-1} for the HipCo and CoMoCat samples, respectively. The region of the Tangential Modes (TM) is dominated by the D-band ($1310\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$) and the G-bands ($1540\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$) and the intensity is normalized by that of the G band maximum.

After an annealing at 770 K, the relative intensity of the D-/G-band ratio decreases, while it increases for the RBM bands for both the CoMoCat and the HipCo samples. The resulting D-/G-band ratio presented a 50% rise in the HipCo sample and a 68% rise in the CoMoCat sample, as compared to the one in the pristine nanotubes. Those relative percentages of increase are higher than for the phenyl derivatives, which were 12% and 40%. However, in both cases, most of the damage induced by the functionalization was removed.

The thermal stability of the dichloromethylene-SWNT was studied by TDS using the same conditions as for the iodophenyl-SWNT. Figure 5 presents the intensities of the CCl^+ fragment ($m/e = 47$) monitored with temperature at a heating rate of 1 K/s. The spectra of the pristine HipCo SWNT and CoMoCat SWNT were also measured as a

reference to make sure that the TDS spectra originated from the desorption of the addends. These spectra can be found in the Supporting Information.

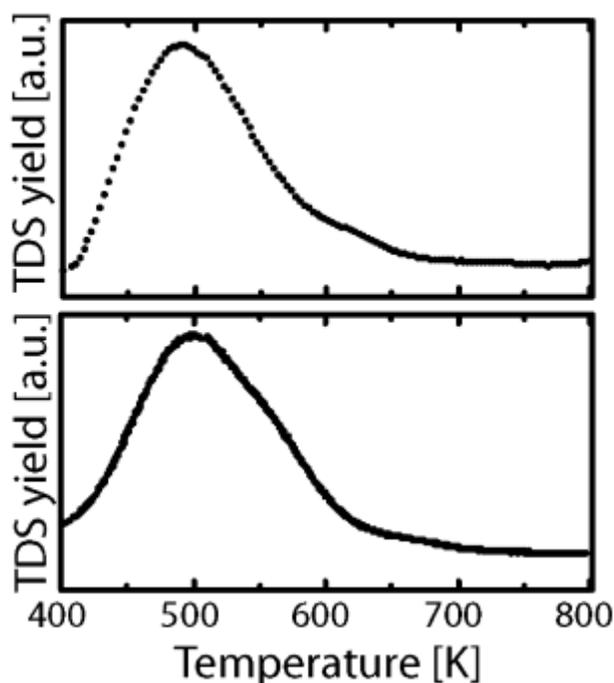


Figure 5. Thermodesorption spectra ($m/e=47$) of the dichloromethylene functionalized HipCo SWNT (top) and the dichloromethylene functionalized CoMoCat SWNT (bottom) with a heating rate of 1 K/s and a pressure below 10^{-7} Torr.

Both TDS spectra of the dichloromethylene-HipCo and dichloromethylene-CoMoCat SWNT show an important peak of desorption at around 500 K. The desorption temperature is ~ 100 K lower than that of the iodophenyl-SWNT, which is significant as compared to our experimental uncertainty (about 20 K). The dichloromethylene derivatives are therefore less stable than the iodophenyl derivatives. This result is consistent with the *ab initio* study made by Margine et al.¹⁵ showing a smaller binding energy and activation energy of desorption for the dichloromethylene in open configuration than for the desorption of biphenyl. However, in the present study, the configuration of the methylene addends (open or close) could not be determined. In addition, as for the phenyl addends, the differences in helicity and diameter populations (ϕ mean: 0.81 nm versus 0.93 nm) between the HipCo and CoMoCat samples do not

lead to an apparent variation in the desorption temperature. This result is unexpected because numerous theoretical works have demonstrated that the binding energy of a methylene addends depends on the curvature and on the angle between the grafting site and the nanotube axis.¹⁷⁻¹⁹ Furthermore, Margine et al.¹⁵ have calculated that the desorption barrier of a small SWNT is higher than the one of a large diameter SWNT (approximated as a graphene sheet). As such, differences in the TDS spectra between the CoMoCat and the HipCo sample were expected. The reason for the absence of such feature is most likely due to the limited diameter range studied and the low sensitivity of our measurements to detect small variation of the desorption energy. Another possibility would involve diffusion of the methylene addends on the sidewall toward a preferable site just prior to their desorption.

Conclusion

We determined the temperature of defunctionalization of iodophenyl- and dichloromethylene-SWNT. The phenyl derivatives were found to be more stable, with a maximal rate of desorption at 600 K, that is, 100 K higher than for the methylene addends. The temperature of defunctionalization was found to be the same for the helicity and diameters distributions considered in this study. Moreover, we proved experimentally that the detachment of the phenyl addends occurs through a phenyl-phenyl coupling at the sidewall. All of our results agree with recent theoretical predictions made by Margine et al.¹⁵ While the determination of the thermal stability of these covalent derivatives represents a key parameter to consider when developing new SWNT composites, the present study provides further understanding of the chemistry of SWNT defunctionalization, and the results will guide the use of covalently functionalized nanotubes in future applications.

Acknowledgment. We thank Professor P. McBreen for access to the TDS apparatus, B. Simard from the National Research Council of Canada for providing carbon nanotubes, and François Lapointe for a critical reading of the manuscript. J.C. acknowledges the receipt of a FQRNT postgraduate fellowship. Part of the work was carried out the Central Facilities of École Polytechnique and Université de Montréal. This project is

supported by the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canada Research Chair (CRC).

Supporting Information Available.* Raman spectra at 785 nm light excitation of HipCo and CoMoCat SWNT for pristine, iodophenyl functionalized, iodophenyl defunctionalization, dichloromethylene functionalized, and dichloromethylene defunctionalized. Raman at 632.8 nm of pristine- and phenylfunctionalized LA SWNT. Also, XPS analysis of iodophenyl and dichloromethylene-functionalized HipCo and CoMoCat SWNT. TDS spectra of pristine HipCo and CoMoCat SWNT using $m/e = 47, 77$. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1105–13.
- (2) Chen, J.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C. *Science* **1998**, *282*, 95-98.
- (3) Klinke, C.; Hannon, J. B.; Afzali, A.; Avouris, P. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 906–910.
- (4) Cabana, J.; Paillet, M.; Martel, R. *Langmuir.* **2009**, *26*, 607-612.
- (5) Xie, L.; Xu, F.; Qiu, F.; Lu, H.; Yang, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3296–3305.
- (6) Yang, K.; Gu, M.; Guo, Y.; Pan, X.; Mu, G. *Carbon* **2009**, *47*, 1723–1737.
- (7) Wu, W.; Wieckowski, S.; Pastorin, G.; Benincasa, M.; Klumpp, C.; Briand, J.; Gennaro, R.; Prato, M.; Bianco, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6358–6362.
- (8) Cognet, L.; Tsybouski, D. A.; Rocha, J. R.; Doyle, C. D.; Tour, J. M.; Weisman, R. B. *Science* **2007**, *316*, 1465–1468.
- (9) Usrey, M. L.; Lippmann, E. S.; Strano, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16129–16135.
- (10) Hjort, M.; Stafstrom, S. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 113406.
- (11) Wang, C.; Cao, Q.; Ozel, T.; Gaur, A.; Rogers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11460–11468.

* Le document «Supporting Information» est reproduit à l'annexe IV.

- (12) Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536–6542.
- (13) Cabana, J.; Martel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2244–2245.
- (14) Dyke, C. A.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1156–1157.
- (15) Margine, E. R.; Bocquet, M.; Blase, X. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3315–3319.
- (16) Chen, Y.; Haddon, R. C.; Fang, S.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Lee, W. H.; Dickey, E. C.; Grulke, E. A.; Pendergrass, J. C.; Chavan, A.; Haley, B. E.; Smalley, R. E. *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 2423–2431.
- (17) Li, R.; Shang, Z.; Wang, G.; Pan, Y.; Cai, Z.; Zhao, X. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, *583*, 241–247.
- (18) Bettinger, H. F. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 4372–4379.
- (19) Lee, Y.; Marzari, N. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 116801.
- (20) Lopez-Bezanilla, A.; Triozon, F.; Latil, S.; Blase, X.; Roche, S. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 940–944.
- (21) Graupner, R. *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 673–683.
- (22) Zhao, J.; Park, H.; Han, J.; Lu, J. P. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4227–4230.
- (23) Fantini, C.; Usrey, M. L.; Strano, M. S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17941–17946.
- (24) Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E. *Science* **2003**, *301*, 1519–1521.
- (25) Bachilo, S. M.; Balzano, L.; Herrera, J. E.; Pompeo, F.; Resasco, D. E.; Weisman, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11186–11187.
- (26) Bachilo, S. M.; Strano, M. S.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Weisman, R. B. *Science* **2002**, *298*, 2361–6.
- (27) Bahr, J. L.; Mickelson, E. T.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. *Chem. Commun.* **2001**, 193–194.
- (28) Furtado, C. A.; Kim, U. J.; Gutierrez, H. R.; Pan, L.; Dickey, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6095–6105.
- (29) Bergin, S. D.; Sun, Z.; Rickard, D.; Streich, P. V.; Hamilton, J. P. *ACS. Nano* **2009**, *3*, 2340–2350.
- (30) Kondratyuk, P.; Wang, Y.; Johnson, J. K.; Yates, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20999–21005.

-
- (31) Ulbricht, H.; Zacharia, R.; Cindir, N.; Hertel, T. *Carbon* **2006**, *44*, 2931–2942.
- (32) Komarneni, M.; Sand, A.; Goering, J.; Burghaus, U. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *473*, 131–134.
- (33) Kingston, C. T.; Jakubek, Z. J.; Denommee, S.; Simard, B. *Carbon* **2004**, *42*, 1657–1664.

5.3 Conclusion

L'article « Thermal Chemistry of Methylene- and Phenyl-Functionalized Carbon Nanotubes » est le premier article consacré à la thermodésorption des SWNT fonctionnalisés de manière covalente. Ses contributions sont multiples. Il procure de nouvelles informations sur la stabilité thermique des dérivés SWNT-phényles et SWNT-dichlorométhylènes, sur l'endommagement de la paroi résultant du détachement des greffons et sur le mécanisme de défonctionnalisation des dérivés SWNT-phényles.

Tout d'abord, la comparaison entre les spectres TDS des SWNT fonctionnalisés par des groupes iodophényles et des groupes dichlorométhylènes a démontré que les dérivés phényles sont plus stables thermiquement que les dérivés dichlorométhylènes d'environ 100 K. En effet, dans les conditions testées, le maximum de désorption des groupes phényles se situe autour de 600 K, alors que celui des groupes dichlorométhylènes est observé autour de 500 K. Dans les deux cas, aucune influence de la distribution d'hélicité ou de diamètre des SWNT sur la stabilité thermique des dérivés n'a été observée. Cette conclusion est surprenante dans le cas des greffons dichlorométhylènes, pour lesquels des travaux théoriques avaient montré une variation de barrière de désorption et d'énergie de liaison en fonction du diamètre. L'absence de variation de température de désorption pourrait s'expliquer par la diffusion des greffons sur la paroi des SWNT vers des sites favorables, préalablement à leur désorption. Une deuxième possibilité serait qu'il existe bel et bien une dépendance en diamètre, mais trop faible pour pouvoir être détectée par l'appareil utilisé. Afin d'éclaircir cela, il faudrait refaire des spectres TDS de nanotubes fonctionnalisés par des groupes dichlorométhylènes, mais possédant des diamètres beaucoup plus grands, comme des nanotubes à plusieurs parois. Ainsi, si la deuxième hypothèse est valide, une importante différence de température de désorption devrait être observée entre ces grands nanotubes et les SWNT CoMoCat et HipCo étudiés au cours de cet article.

Par ailleurs, l'étude Raman a montré que les deux fonctionnalisations créées un grand nombre de défauts sur la paroi, mais que suite à un recuit thermique, la majorité d'entre eux se résorbent. Il a également été observé que l'endommagement de la paroi suite au détachement des groupements dichlorométhylènes est plus prononcé que celui créé par le détachement des groupements phényles. Des mesures STM s'avèreraient utiles pour approfondir ce sujet et déterminer la nature des défauts résiduels.

Une autre contribution particulièrement importante de l'article « Thermal Chemistry of Methylene- and Phenyl-Functionalized Carbon Nanotubes » est la démonstration du couplage de deux phényles à la surface du nanotube lors de la défonctionnalisation des dérivés SWNT-phényles. Ce phénomène, prédit par des travaux théoriques, n'avait jamais été confirmé de manière expérimentale. En fait, une seule étude expérimentale avait été réalisée auparavant sur ce sujet et aucun couplage n'avait alors pu être détecté. Cette étude s'effectuait dans des conditions de réaction et d'analyse très différentes des nôtres, ce qui peut expliquer la divergence des résultats obtenus.

Chapitre 6 Application dans le domaine de l'électronique : défis et axes de recherche

L'élaboration de dispositifs électroniques basés sur le nanotube de carbone demande de pouvoir contrôler avec une grande précision l'assemblage des nanotubes et d'obtenir de manière reproductible, à grande échelle, des dispositifs ayant des propriétés électriques prédéterminées. La réalisation de ces deux conditions est difficile à cause du manque de spécificité des interactions des nanotubes avec leur environnement et à la diversité leur propriétés électroniques.

6.1 Obtention de dispositifs aux propriétés électriques comparables

Les échantillons de SWNT comprennent normalement plusieurs hélicités, dont chacune possède une propriété électronique distincte. Par conséquent, les propriétés du dispositif fabriqué à partir de ces échantillons varient en fonction du type de nanotube connecté aux électrodes. Plusieurs approches ont été développées afin de résoudre ce problème. Premièrement, une synthèse sélective ne produisant qu'une seule hélicité de nanotube, ou du moins un seul type électrique (semi-conducteur ou métallique), permettrait d'uniformiser les propriétés d'un échantillon. Malgré les progrès réalisés,¹ ce type de croissance n'est toutefois pas encore accessible. Deuxièmement, les différentes hélicités pourraient être séparées les unes des autres après la synthèse. Cette idée a reçu beaucoup d'attention au cours des dernières années et des améliorations fulgurantes ont été réalisées.¹ Par exemple, il est maintenant possible de séparer, par ultracentrifugation en gradient de densité, les hélicités métalliques des hélicités semi-conductrices avec une pureté finale d'environ 98%.² La troisième approche consiste à travailler avec des réseaux de SWNT. Les propriétés de ceux-ci sont prévisibles. Elles sont définies par la

longueur et la densité des SWNT qui les composent.^{3,4} Cette dernière méthode a donc l'avantage de tirer profit des propriétés électriques des SWNT, tout en contournant le problème de la diversité de leur hélicité.

6.2 Contrôle de l'assemblage des CNT sur un substrat

Tel que décrit au Chapitre 1, la paroi de graphène des CNT interagit avec son environnement majoritairement par interactions van der Waals, lesquelles sont faibles et peu spécifiques. À cause de cela, il est difficile de contrôler leur adsorption sur un substrat et donc de les assembler de manière contrôlée.

Plusieurs axes de recherche ont été explorés pour contourner ce problème et les stratégies principales sont de: 1) prédéterminer les sites de croissance des nanotubes,⁵ 2) diriger l'assemblage en utilisant les propriétés électriques⁶ ou magnétiques⁷ des nanotubes, et 3) modifier les propriétés de surface des nanotubes afin d'augmenter la spécificité de leurs interactions avec les substrats.⁵ Cette dernière méthode est habituellement couplée à la formation d'une monocouche moléculaire auto assemblée (SAM) sur les substrats afin de délimiter les régions où l'adsorption des CNT sera favorisée. Cette stratégie d'assemblage est illustrée à la Figure 6-1. Le substrat représenté est recouvert par deux types de SAMs. La SAM 1 permet d'établir des forces intermoléculaires attractives avec les CNT et favorise leur adsorption. Ces forces sont absentes dans le cas de la SAM 2 et, par conséquent, ces régions demeurent dénudées de CNT. L'emplacement des nanotubes est donc contrôlé par la position des SAM1 et SAM2 sur le substrat.

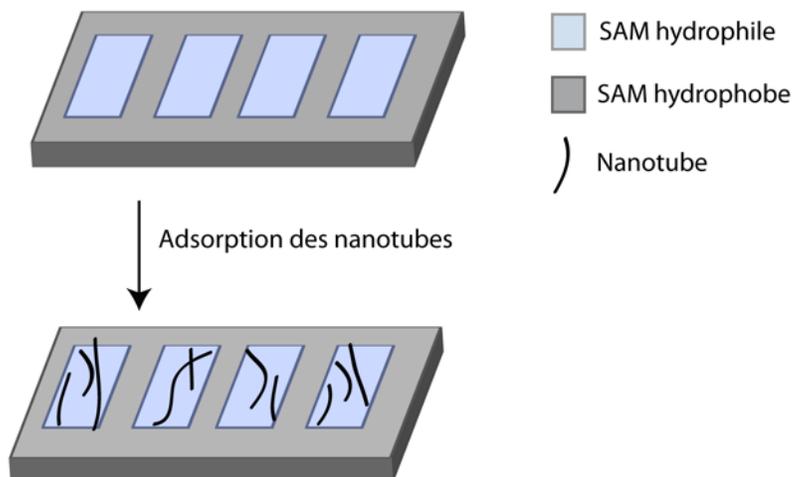


Figure 6–1. Assemblage positionnel des nanotubes de carbone sur un substrat modifié par des monocouches moléculaires auto assemblées (SAMs). Les nanotubes s’adsorbent préférentiellement sur la SAM 1.

La formation des motifs de SAMs est un sujet bien connu et relativement facile à réaliser à large échelle. Plusieurs techniques peuvent être employées⁸ comme la nanolithographie stylo à plume*, la lithographie optique, lithographie douce, etc. Par ailleurs, les procédés employés pour modifier les propriétés de surface des CNT sont communément appelés à la fonctionnalisation non covalente par surfactants et à la purification oxydative. La fonctionnalisation covalente par des groupes organiques est quant à elle très peu exploitée, principalement à cause de la diminution de conductivité qui est associée aux greffages. En ce sens, les résultats obtenus au chapitre 4 et 5 sont cruciaux. En effet, il a été démontré que la fonctionnalisation par des groupes phényles et méthylènes est réversible et que la désorption de ces greffons laisse peu de dommage sur la paroi des CNT. Ainsi, il apparaît possible d’utiliser ces types de fonctionnalisations covalentes pour contrôler l’assemblage des nanotubes sur un substrat, puis d’effectuer une défonctionnalisation afin d’obtenir des dispositifs présentant de bonnes propriétés de transport. Le greffage d’unités phényles semble particulièrement prometteur puisqu’il est facile de coupler ce groupement à une

* Traduction de «dip pen nanolithography».

panoplie de molécules et donc de varier aisément les propriétés de surface des CNT. Les avantages de cette technique seront vérifiés au cours du chapitre suivant.

6.3 Références

- ¹ Hersam, M. C. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 387.
- ² <http://www.nanointegris.com>, consulté le 7 février 2010.
- ³ Snow, E. S.; Novak, J. P.; Campbell, P. M.; Park, D. *Applied Physics Letters*. **2003**, *82*, 2145.
- ⁴ Aguirre-Carmona, C. M. *Carbon nanotube networks for thin film electronic application* ; Thèse, École Polytechnique de Montréal : Montréal, 2007.
- ⁵ Yan, Y.; Chan-Park, M. B.; Zhang, Q. *Small*. **2007**, *3*, 24-42.
- ⁶ Vijayaraghavan, A.; Blatt, S.; Weissenberger, D.; Oron-Carl, M.; Hennrich, F.; Gerthsen, D.; Hahn, H.; Krupke, R. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1556.; Yan, Y.; Chan-Park, M. B.; Zhang, Q. *Small*. **2007**, *3*, 24.
- ⁷ Long, D.; Lazorcik, J.; Shashidhar, R. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 814.
- ⁸ Smith, R. *Progress in Surface Science*. **2004**, *75*, 1.

Chapitre 7 Assemblage sélectif de réseaux de SWNT à l'aide d'interactions électrostatiques et son application dans la fabrication de transistors à effet de champ

7.1 Méthodologie

L'article «Directed Assembly of SWNT by Electrostatic Interactions and its Application for Making Network Transistors » présente une nouvelle méthode d'assemblage de réseaux de SWNT sur un substrat de silicium oxydé. Elle permet de fabriquer des transistors à effet de champ à l'aide d'interactions électrostatiques entre les nanotubes et le substrat.

Les interactions électrostatiques ont été choisies comme force motrice pour l'assemblage des nanotubes car il s'agit d'une interaction forte, spécifique et de relativement longue portée. Des groupes chargés négativement seront liés aux nanotubes à l'aide de la fonctionnalisation covalente alors que des motifs de SAMs chargés positivement seront formés par lithographie optique sur le substrat. En optimisant les conditions d'adsorption, il sera possible d'adsorber sélectivement les SWNT sur les motifs de SAMs chargés. Finalement, les performances électriques des réseaux ainsi formés seront examinées.

Pour mener à bien ce projet, plusieurs techniques de caractérisation seront utilisées. Tout d'abord, la fonctionnalisation des SWNT sera suivie par spectroscopie d'absorption dans le visible et le proche infrarouge, par spectroscopie Raman et par spectroscopie XPS. Ensuite, la modification des SAMs sera vérifiée par spectroscopie

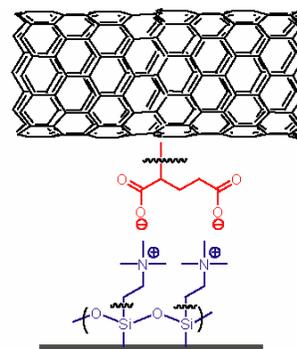
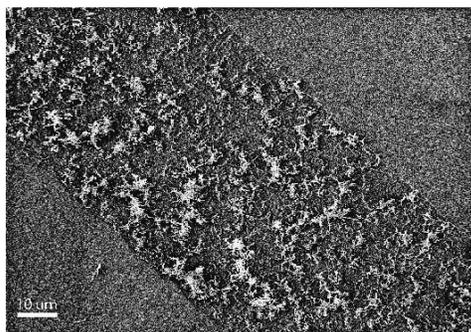
XPS et par la mesure de l'angle de contact d'une gouttelette d'eau. L'adsorption des SWNT sera quant à elle observée par microscopie à balayage électronique. Finalement, la fabrication des transistors à effet de champ à partir des réseaux de SWNT sera réalisée par lithographie optique.

7.2 Article «Directed Assembly of SWNT by Electrostatic Interactions and its Application for Making Network Transistors»

Auteurs : *Janie Cabana, Matthieu Paillet and Richard Martel**

Affiliations : Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe et département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128 Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3T 1J4, Canada.

Reproduit avec permission de Cabana, J.; Paillet, M.; Martel, R. *Langmuir*. **2010**, *26*, 607. Copyright 2009 *American Chemical Society*.

Abstract

Single-wall carbon nanotubes (SWNT) are promising building blocks for the fabrication of nanoelectronic devices. However, achieving control over their assembly on substrates has been challenging and is still a bottleneck to their utilization. Herein, we present a general method for directing the chemical assembly of SWNT on substrates through electrostatic interactions. By covalently functionalizing both the nanotube sidewalls and the SiO₂ substrate with charged groups, dense networks of SWNT were produced. The method is selective and highly efficient to process network field-effect transistors.

Introduction

The ability to control the assembly of nanostructures on surfaces is central to the progress of nanoscience and nanotechnology. Such a process for single-wall carbon nanotubes (SWNT) requires first the development of robust methods that enable the chemical manipulation of individual nanotubes in solution. However, the strong van der Waals forces drive spontaneous aggregation of individual nanotubes into bundles and are detrimental to the process of self-assembly.

Noncovalent chemistry, including surfactant-wrapped SWNT in water, successfully produced stable suspensions of individual nanotubes¹ that can be drop- or spin-cast from solution onto functionalized substrates. Such assembly process already provided good evidence of selective adsorption on patterned regions of a substrate that have been functionalized with polar self-assembled monolayers (SAMs).^{2,3} However, covalent chemistry appears to the authors as the most promising route to control the assembly of SWNT because it has the potential to produce strong and selective bonding that can compete with the van der Waals forces that are present at the nanometer scale. As an early example, the oxidative purification of SWNT introduces hydroxyl or carboxylic moieties to the sidewall, which helps to stabilize suspensions of individual SWNT in organic solvents. Such a solution leads to selective adsorption of individual SWNT onto polar SAMs.⁴⁻⁶ The selectivity of the process has been further improved in order to make networks using a combination of nonpolar and polar SAMs arrays.⁷ The damage introduced by the oxidation process is, however, irreversible^{8,9} and disrupts the electrical conductivity of the resulting SWNT layers.¹⁰ This issue has been addressed in a recent study in which a reversible covalent functionalization was used to produce devices made of a small number of nanotubes.¹¹ Further improvements to this approach call for a better understanding of the chemistry that drives the assembly of SWNT at a surface.

To date, the main hypothesis to explain the observed selective affinity of functionalized SWNT to polar SAMs is by electrostatic attraction. Burgin et al. has investigated this

mechanism by considering the adsorption of purified neutral surfactant-wrapped SWNT (Triton X) to aminated surfaces.¹² It was found that a decrease of the pH led to an increase of the interaction between SWNT and amines attached to a substrate. This experiment led them to conclude that electrostatic forces dominate over other interactions. However, to our knowledge, no other study has optimized the electrostatic intermolecular interactions using fully protonated amines. Indeed, in most noncovalent protocols, the influence of the pH of the solution was not considered, while in most covalent functionalization protocols, only aprotic solvents were used.

Here, we present a general method of self-assembly based on reversible covalent chemistry and electrostatic interactions. By optimizing the intermolecular forces, we were able to drive the assembly of dense SWNT networks on regions that are patterned using a SAM layer. The protocol described here is highly selective and circumvents the drawbacks of other approaches of assembly, such as the use of nonpolar SAMs.⁷ The functionalization reactions implemented here are designed to maximize the negative charges on the nanotube sidewalls as well as the positive charges of the substrate. The electrical characteristics of nanotube networks deposited using our method were investigated in order to determine their suitability for making electronic devices.

Experimental Methods

Materials. Iodoaniline was purchased from Aldrich and purified by crystallization in hexanes. All other reagents were commercially available and used without further purification. SEM experiments were performed on a Hitachi S-4700. Contact angle characterization was carried out using a water droplet on the functionalized surfaces with a Ramé-Hart manual goniometer. The transfer characteristics were obtained using an Agilent B1500 Semiconductor Parameter analyzer. The Raman spectra were acquired with a Renishaw Invia MicroRaman spectrometer. The UV-visible spectra were taken on films of SWNT deposited on a glass substrate and carried out using a Cary 500 UV-Vis-NIR spectrometer. The films were fabricated using a process adapted from a protocol developed by Rinzler's group.¹³

Iodophenyl functionalization. In a typical experiment, as-produced laser ablation SWNT (40.0 mg) and iodoaniline (3.0 g) were added to a flask equipped with a reflux condenser and purged under nitrogen gas for five minutes. The isoamyl nitrite (0.32 mL, 4.8 equiv) was then slowly added via syringe and the mixture was heated to 80 °C, while vigorously stirred. After three hours, the resulting paste was diluted with *N,N*-dimethylformamide (DMF) and filtered through a poly(tetrafluoroethylene) (PTFE; 0.45 μm) membrane. This last step was repeated until no reactant was found in the solution using thin-layer chromatography (TLC). The reaction was carried out a second time in order to increase the density of aryl attachments to the sidewall. The yield was estimated at 5% (1C sur 20) by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

2-(Phenylamino)pentanedioic acid functionalization. Iodophenyl-SWNT (12 mg) were dispersed under nitrogen in 5 ml of dimethylacetamide, 3 mL of *N,N*-dimethyl-2-aminoethanol, and 1 mL of deoxygenated water by sonication for 30 min at 55°C. Glutamic acid (1.1 equivalent), CuI (0.1 equivalent) and K₂CO₃ (2.3 equivalent) were then added. The mixture was sonicated for another 10 min and heated at 85°C for 48 h. The SWNT were then filtered and washed in sequence with HCl aq, MeOH/H₂O 1:3, NMP and MeOH. Between each step, the SWNT solution was sonicated for 5 min in order to increase the SWNT dispersion in the solvent. The yield estimated by XPS is about 53%.

Aminopropylsiloxane Substrate (APS). The SiO₂ surfaces were first treated in a piranha solution (1:3 H₂O₂:H₂SO₄) for 20 min, then rinsed in deionized (DI) water and dried under nitrogen flow. Immediately after this step, the substrates were inserted in a vapor deposition system (adapted from a standard glass desiccator) on top of a small crystallizing dish containing 1 ml of fresh aminopropyltriethoxysilane (99% pure Aldrich). The desiccator was sealed and pumped for 1 min. The vacuum was maintained for an additional 30 s, after which the vacuum was broken by nitrogen. Finally, the substrates were annealed in air at 120 °C for 20 min in a laboratory oven.

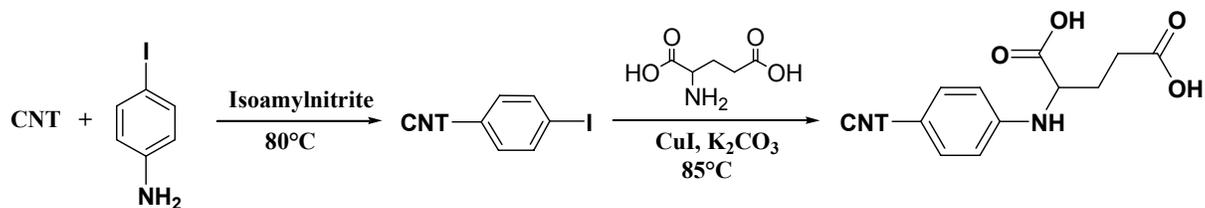
Trimethylammoniumpropylsiloxane Substrate (Me₃APS). The APS substrate is immersed in a [2:3] mixture of methyl iodine and anhydrous DMF. The system is then purged with nitrogen and heated at 40°C for 24h. Subsequently, the substrate was rinsed in sequence with DMF, isopropanol and DI water.

Solution of 2-(phenylamino)pentanedioic acid-SWNT used for the assembly. First, the 2-(phenylamino)pentanedioic acid-SWNT were dispersed in DMF using an ultrasonication bath for 40 min, then centrifuged at 2250 rcf for 20 min. THF was then added to obtain a ratio of THF/DMF of 1.5. The dispersion was found to be stable over several days.

Fabrication of the Field Effect Transistors. A n^{++} Si substrate covered with a 100 nm SiO_2 oxide layer grown by dry oxidation was modified with Me_3APS and immersed in a solution of 2-(phenylamino)pentanedioic acid-SWNT for 15 min, then rinsed in sequence with clean THF, isopropanol and DI water. Standard photolithography and e-beam evaporation of Ti (0.5 nm) and Pd (25 nm) were used to fabricate electrical contacts. Finally, the channel regions were defined by lithography and protected using a 1 μm thick layer of Shipley 1813 photoresist. The devices were finally submitted to an oxygen plasma etch (25 s, 100 mTorr, 80 mW/cm^2) in order to remove the unprotected regions.

Results and Discussion

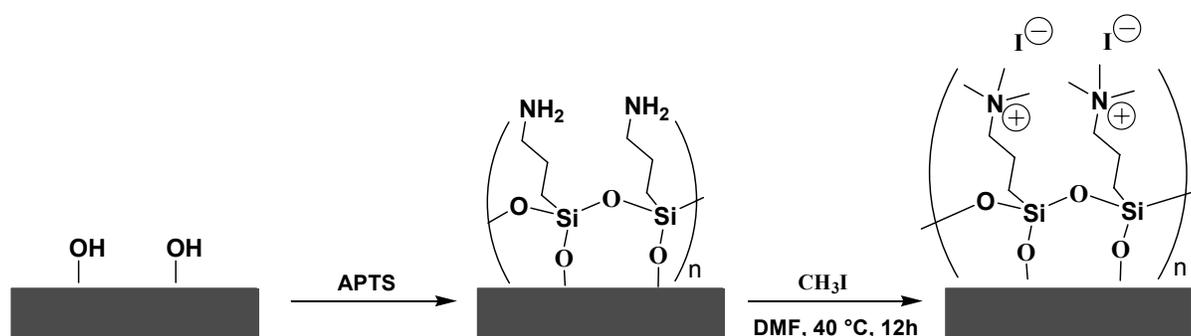
Scheme 1. Functionalization of SWNT in Two Steps: A Diazonium Reaction Followed by an Ullman Coupling.



The strategy developed for this work uses two separate sets of reactions with the SWNT and the SiO_2 substrate. Those are illustrated in Schemes 1 and 2, respectively. The functionalization of the SWNT is first carried out in a two-step reaction. The first adds iodophenyls to the SWNT sidewalls. This reaction, based on the diazonium reaction developed by Tour et al.¹⁴, is known to produce highly functionalized SWNT. Here, the density of iodophenyl addends grafted onto the sidewall was measured using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to be approximately 1 iodophenyl for every 20

carbons of the SWNT (See Supporting Information). The subsequent coupling of the amino acid GLU with the iodo groups attached on the SWNT is done using an Ullman-type reaction.¹⁵ This functionalization reaction generates the 2-(phenylamino)pentanedioic acid addend shown in Scheme 1, which carries two carboxylic acids per addend.

Scheme 2. Chemical Reactions Used to Modify the SiO₂ Substrates: a) Vapor-Phase Silanization with 1,2-Aminotriethoxysilane and b) Permethylation of the Amine with Iodomethane.



As illustrated in Scheme 2, the permanent positive charging of the substrate is achieved by forming quaternary amines. The first step was to carry a vapor-phase silanization of the surface.^{4,5} This reaction led to a layer decorated with primary amines that are subsequently charged using the permethylation of the Hofmann reaction. This last step produced a permanent positive charge on each amine.

The absorption spectra of the SWNT in Figure 1 provide the first evidence of the diazonium functionalization. Upon reaction, a general loss of the absorption bands is observed in the 1750 and 1000 nm regions, corresponding to the first and the second optical transitions of semiconducting SWNT, respectively. The origin of this behavior is explained as follows: Because of the sp³ character of the reacted site, each phenyl grafted onto the nanotubes by the diazonium reaction acts as a local defect. For highly functionalized SWNT, the defect density is high and disrupts the Van Hove singularities to an extent that leads to a suppression of the optical transitions. No difference is

observed between the spectra of the iodophenyl-SWNT and the 2-(phenylamino) pentanedioic acid-SWNT because no further change to the sidewall occurs during the amino acid coupling.

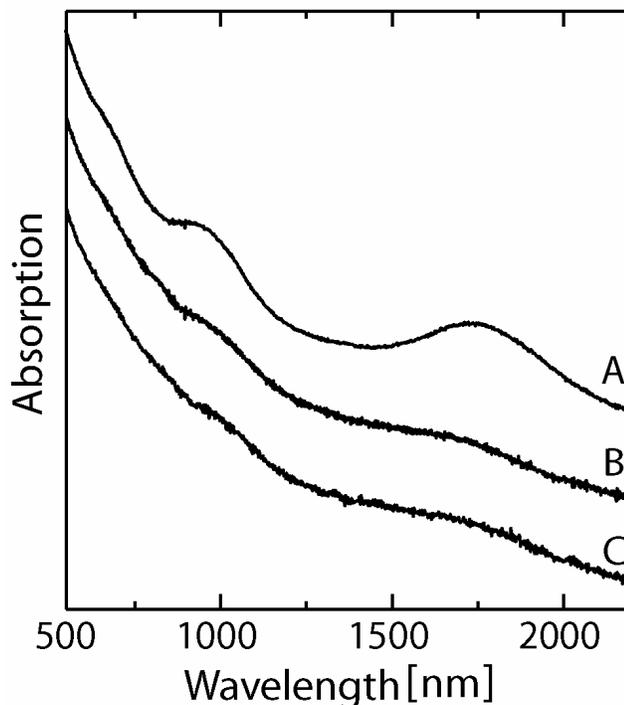


Figure 1. Absorption spectra of SWNT films: (A) pristine SWNT (B) iodophenyl-SWNT, and (C) 2-(phenylamino) pentanedioic acid-SWNT. The spectra are normalized with respect to the intensity of the plasmon at 350 nm.

An analysis of the Raman spectra in Figure 2 provides further evidence of the SWNT functionalization. The Raman signature of the grafting reaction is observed by comparing the Raman spectrum of the pristine SWNT with that of the functionalized samples.¹⁶⁻¹⁸ The intensity of defect independent G' band peak was used to normalize the spectra.^{16,17,19} This analysis shows: 1) a relative loss of intensity for the Radial Breathing mode (RBM) (note that the scales in Figure 2 have been modified for clarity) and 2) an enhancement of the relative intensities of the D-band ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ here), D'-band ($\sim 1610\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$) and D+D' band ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$). The spectra of the two functionalized samples are very similar, except for changes in the G-band line shape. The G-band of the iodophenyl-SWNT is up-shifted and broadened, a feature that

appears only when the SWNT are heavily functionalized (i.e. 1/20 C grafted as deduced from XPS). The G-band of the 2-(phenylamino) pentanedioic acid-SWNT, however, is similar to that of the pristine sample. The origin of the different line shapes of the G-band taken before and after the Ullmann coupling is yet unclear, but such behavior is most likely associated to charge transfer between the nanotubes and the iodophenyl addends.²⁰ Nevertheless, these results confirm that the two functionalized samples of SWNT have similar addend densities (similar $I_D/I_{G'}$ ratio) and that these addends have different chemical properties. Raman spectra taken at two other laser wavelengths support these conclusions.

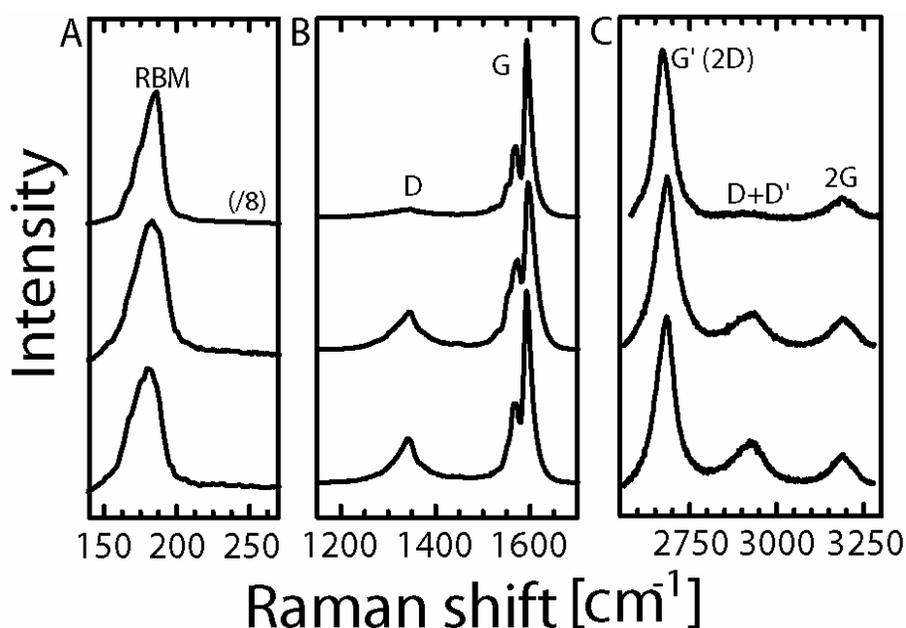


Figure 2. Raman spectra ($\lambda = 514$ nm) of SWNT bucky papers: (A) RBM, (B) G and D bands region, (C) G' (or 2D) and 2G bands region. Top curves are for pristine SWNT, middle curves are for iodophenyl-SWNT, and bottom curves are for 2-(Phenylamino) pentanedioic acid-SWNT. The spectra are normalized with respect to the intensity of the G'-band. Each panel intensity scale is adjusted for enhanced clarity ((A) intensity scale is $\times 2$ and (B) intensity scale is $/5$ with respect to the scale of panel (C)). The RBM signal of the raw sample (top curve of (A)) is further scaled by $/8$ with respect to others RBM plots.

Table 1. Surface Chemical Composition of the SiO₂, the APS and the Me₃APS Substrates

surface	Atomic %			
	Si 2p	C 1s	N 1s	O 1s
SiO ₂	25.0	1.6	---	73.4
APS	24.5	21.0	1.2	53.3
Me ₃ APS	24.5	17.2	1.0	57.3

The surface functionalizations presented in Scheme 2 were investigated using XPS, atomic force microscopy (AFM) and contact angle measurements. The presence of an aminopropylsiloxane (APS) layer, after the vapor-phase silanization, is confirmed by the apparition of an N1s peak in the XPS spectra (See Table 1). The surface appears smooth in AFM, indicating that a homogenous SAMs layer is formed. After the Hofmann's reaction, the atomic percentage of amine decreases slightly from 1.2% to 1.0%. This is attributed to the removal of nonhydrolyzed aminopropyltriethoxysilane molecules that were adsorbed on the surface. The methylation of the amine is confirmed by an upshift of the binding energy of the N1s components of the trimethylammoniumpropylsiloxane (Me₃APS) surface relative to those of the APS surface (See Tables 2 and 3). Integration of the XPS peaks indicates that 6.4% of the amines have been permethylated. Details of the XPS measurements and the actual spectra are in the Supporting Information.

Table 2. Binding Energy and Atomic Percentage of the N1s Components from the High-Resolution XPS Spectra of the APS Substrate

APS				
Component ^a	Peak BE (eV)	FWHM (eV)	At. %	Identification
N1s A	399.33	1.68	47.2	NH ₂
N1s B	400.26	1.68	41.6	NH ₂ H-bond ^a
N1s C	401.60	1.68	11.2	N ⁺ H ₃

^aH-bonding can occur either between the amine and the surface or between two amines.²¹

Table 3. Binding Energy and Atomic Percentage of the N1s Components from the High-Resolution XPS Spectra of the Me₃APS Substrate

Me ₃ APS				
Component	Peak BE (eV)	FWHM (eV)	At. %	Identification
N1s A	399.05	1.70	41.5	NH ₂
N1s B	399.78	1.70	14.9	NH(CH ₃)
N 1s C	400.38	1.70	37.2	NH ₂ H-bond or N(CH ₃) ₂
N1s D	402.15	1.70	6,4	N ⁺ (CH ₃) ₃

The contact angle data of the APS and Me₃APS surfaces show a decrease from 62° to 55° respectively. This behavior is most likely due to an increase of the charge density at the surface, resulting from the permethylation of the amines. Note that the surface reactivity can be quickly tested using an adsorption experiment with 2-(phenylamino)pentanedioic acid-SWNT solution. This step consists of immersing the functionalized substrate into the solution for 10 min, followed by rinsing in clean THF and isopropanol. A simple inspection of the surface using scanning electron microscopy

(SEM), such as presented in Figure 3, provided an unambiguous verification of an efficient functionalization of the surface.

The conditions for the assembly have been optimized in order to reproducibly yield a strong adsorption of the 2-(phenylamino) pentanedioic acid-SWNT on the positively charged amines of the surface. The first solvent to be thoroughly tested was the N,N-dimethylformamide (DMF) because it is known to be a good solvent for nanotubes.²² DMF is a dipolar aprotic solvent that cannot ionize the carboxylic acids of the 2-(phenylamino)pentanedioic acid, but can nevertheless interact by H-bonding with the acidic hydrogens. The solution of the functionalized SWNT obtained with DMF was stable, but it did not lead to strong adsorption on the Me₃APS substrate. Among all solvents tested, the [3:2] mixture of tetrahydrofuran (THF) and DMF gave the best results. A typical assembly obtained by dip coating a Me₃APS functionalized surface in this mixture is presented in the middle panel of Figure 3. We presume that the role of the THF is to lower the dielectric constant of the solution. That is, the screening of electrostatic charges decreases and the interaction between the addends of the SWNT and the amines of the surface increases. When the 2-(phenylamino)pentanedioic acid addends reach the surface, the counterion of the quaternary amine (hydroxide anion) should trigger deprotonation of the carboxylic acids and electrostatic bonding to the surface.

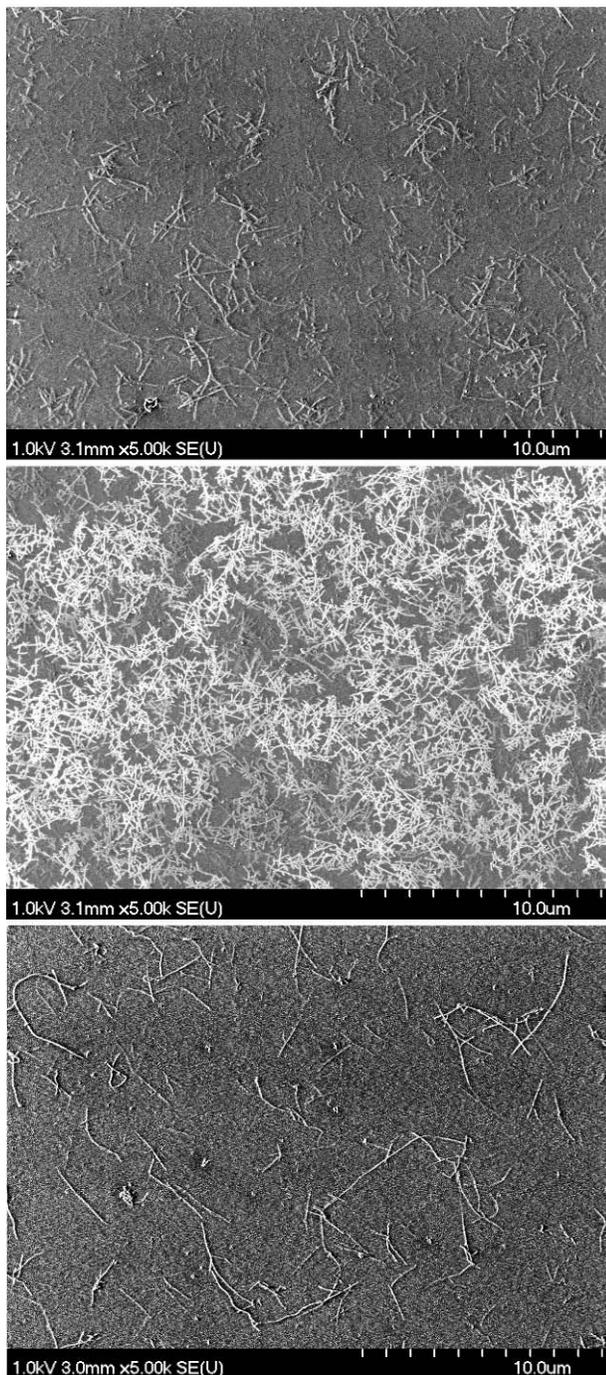


Figure 3. SEM images of the adsorption of 2-(phenylamino)-pentanedioic acid-SWNT on APS (Top) and Me₃APS (Middle) surface. (Bottom) SEM image of the adsorption of as-produced SWNT on the Me₃APS surface. The substrates were dipped in a [3:2] THF/DMF solution for 10 min, then rinsed with THF and isopropanol and dried only at the end under nitrogen flow.

To further verify that the assembly of SWNT observed in Figure 3 is truly directed by electrostatic forces, we tested different combinations of surfaces and nanotubes using the [3:2] THF/DMF mixture as a solvent. We observed that the presence of charges on both the nanotubes and the surfaces was essential to achieve high adsorption densities. First, we immersed bare SiO₂ and APS substrates in a 2-(phenylamino)pentanedioic acid-SWNT solution. Those surfaces have low positive charge densities since both the hydroxyls of the bare SiO₂ substrates and the primary amines of the APS substrates are not generally protonated. As expected, no adsorption was noticed on the SiO₂ surface (not shown), while adsorption on the APS was weak (figure 3 Top panel). Last, we immersed a Me₃APS substrate in a solution of pristine SWNT. The pristine nanotubes were not purified, which implies that their sidewalls were not charged. Consequently, the adsorption was found to be weak (bottom panel of figure 3).

The strong affinity of the functionalized SWNT to the Me₃APS was evaluated as a process to selectively place SWNT at a given location onto a substrate. This was done by spin-coating a PMMA layer on the substrate and uncovering selected regions using e-beam lithography. Unprotected regions were functionalized with APS before dissolving the remaining PMMA layer in N-methyl pyrrolidinone (NMP). The primary amines of the APS were finally permethylated in order to create Me₃APS patterns on the SiO₂ surface. This patterned substrate was dipped in a solution of 2-(phenylamino)pentanedioic acid-SWNT for 15 min, rinsed and dried under a nitrogen flow (see Experimental Method). As shown in Figure 4, the assembly consists of a pattern covered by a high density of SWNT. The selectivity achieved is remarkable, as nanotubes do not adhere to the bare oxide regions. A partial agglomeration of SWNT is however clearly visible in the SEM image (inset), which is most likely due to partial bundling of SWNT in the DMF/THF solution.

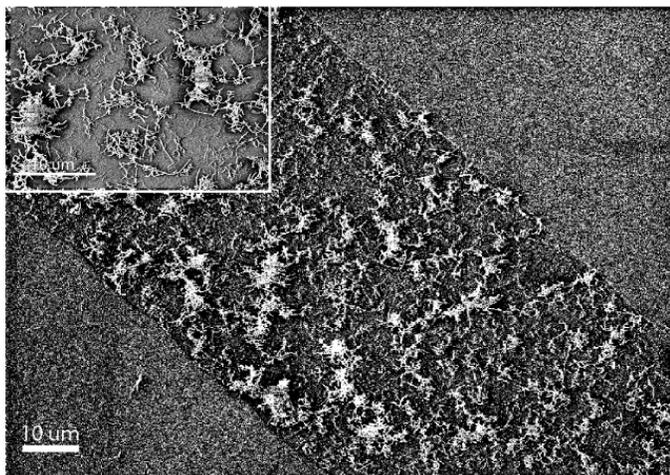


Figure 4. SEM image of the adsorption of 2-(phenylamino)pentanedioic acid-SWNT on a Me_3APS patterned surface taken after an anneal at 500°C for 30 min: Selective adsorption is observed on the Me_3APS region whereas no adsorption occurs on the SiO_2 surface (located left and right of the pattern). Inset: a zoom of the patterned region revealing agglomerates of SWNT.

Because of the strong selectivity of the process and of the high density of the resulting nanotube coverages, it is relevant to verify whether this method can be applied to fabricate high-performance network field-effect transistors (NFET). We fabricated NFET structures from a Me_3APS substrate dipped into a solution of 2-(phenylamino)pentanedioic acid-SWNT for 15 min. The Ti/Pd electrodes were deposited through lithographic patterns using an e-beam deposition system and the channel regions were subsequently patterned using optical lithography and oxygen plasma etching (See Experimental Procedure). Fifteen NFET having channel widths of 40, 45, or 75 μm and lengths varying between 2 and 16 μm were measured.

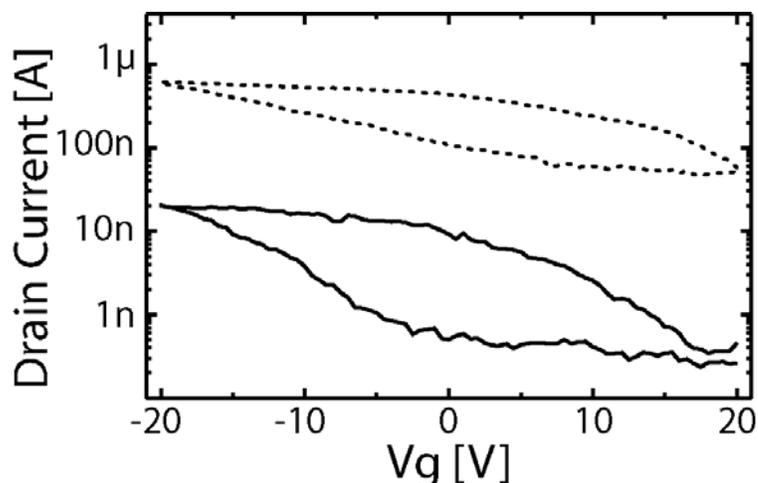


Figure 5. Transfer characteristic of a SWNT FET made from 2-(phenylamino)pentanedioic acid-SWNT layer adsorbed on Me3APS before (solid) and after (dots) annealing at 500 °C in high vacuum for 30 min. The channel has a width of 45 μm and a length of 4 μm .

Typical transfer characteristics of an NFET device are shown in Figure 5. The modulation of the channel current (I_d) for negative gate voltages (V_g) confirms that the achieved density of SWNT is above the percolation threshold for semiconducting behavior.²³ However, the current is rather low compared to data acquired from similar devices made using pristine SWNT (not shown). On the basis of our previous work, this behavior is expected and provides yet another indication that the SWNT are heavily functionalized.²⁴ An annealing treatment at 500 °C is required in order to defunctionalize the SWNT and to improve their conductance. In Figure 5, the conductance of the same NFET measured in the accumulation (On) and depletion (Off) regimes shows a significant improvement upon annealing the device in vacuum. Figure 6 presents conductance in the On-state for devices having channel lengths between 2 and 10 μm , taken before and after the annealing treatment. The conductance is approximately an order of magnitude higher after the annealing treatment for all dimensions investigated. Moreover, the conductance of the networks appears to follow a linear relation with respect to the inverse of the channel length, which is expected for a percolating electrical transport in the diffusive regime.

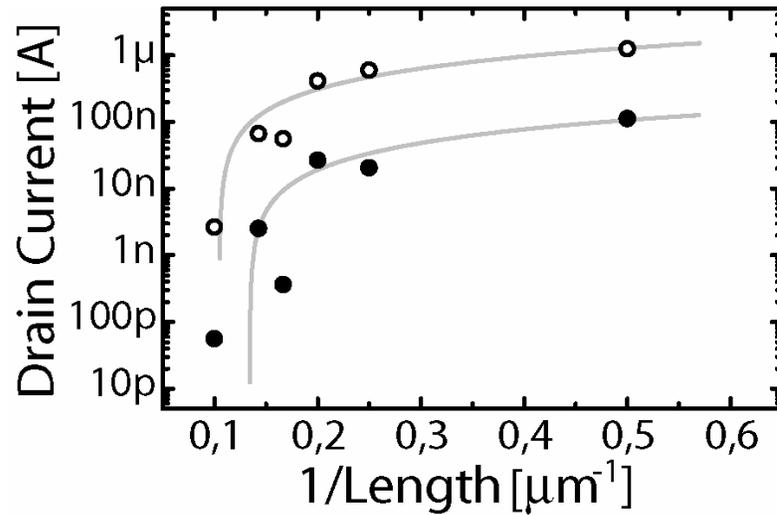


Figure 6. Current measured at $V_d=-1$ V and $V_g=-20$ V as a function of the channel length for a $45 \mu\text{m}$ wide network devices taken before and after annealing at 500°C in high vacuum for 30 min.

The spectroscopic signature of the transformation induced by the annealing step is shown in Figure 7. The increase of conductance coincides with a general recovery of the absorption bands in the spectra (left) and to a general decrease of the D-band in the Raman spectra (right). Finally, the D-band of the annealed sample remains at a slightly higher intensity compared with the pristine sample.

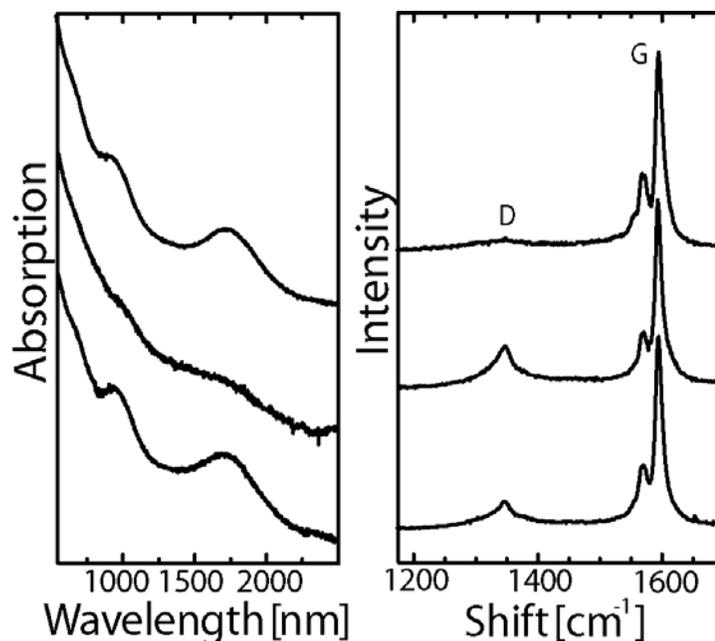


Figure 7. (Left) Absorption spectra of SWNT films. The spectra are normalized with respect to the intensity of the plasmon at 350 nm. (Right) Raman spectra ($\lambda=514$ nm) of SWNT network adsorbed onto a Me3APS substrate. The spectra are normalized with respect to the intensity of the G-band. Top curves are for asproduced SWNT, middle curves are for 2-(phenylamino)pentanedioic acid-SWNT, and bottom curves are for 2-(phenylamino)pentanedioic acid-SWNT that anneal at 500 °C in high vacuum for 30 min.

The changes observed in the absorption and Raman spectra, as well as the improvement in electrical conductance for both the On- and Off-States upon annealing, are clear signatures of defunctionalization and sidewall reconstruction in both metallic and semiconducting SWNT. Such behavior has been discussed in past reports.²⁵ The process most likely goes through the thermal detachment and/or decomposition of the 2-(phenylamino)pentanedioic acid addends. The fact that the D-band of the annealed sample is slightly higher compared with the pristine sample seems to originate from incomplete reconstruction of the nanotube sidewall. Indeed, it has been previously demonstrated that similar thermal treatment defunctionalizes SWNT, but the process also leads to a small accumulation of irreversible damages to the sidewall.²⁴ We annealed the

same device at temperatures of up to 650 °C as an attempt to improve the sidewall reconstruction, but no further changes were observed.

Conclusions

In conclusion, we have developed a new method to reliably self-assemble networks of dense SWNT onto patterned substrates using chemical functionalization. This method maximizes the electrostatic interactions by functionalizing the SWNT with 2-(phenylamino)pentanedioic addends and the surface of a SAM with quaternary amines. The deposition of SWNT on local regions of the substrate resulted in the selective placement of nanotube networks. An annealing of the SWNT layers to 500 °C removed the addends and produced a network of pristine SWNT. Our study demonstrates that this method is general and could be applied to the processing of SWNT devices for electronics applications.

Acknowledgment The authors thank C. Aguirre for discussions and for a critical reading of the manuscript, F. Lapointe for technical support and B. Simard from the National Research Council of Canada for providing carbon nanotubes. J.C. acknowledges the receipt of a NSERC postgraduate fellowship. Part of the work was carried out in the Central Facilities of École Polytechnique and Université de Montréal. This project is supported by National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Canada Research Chair (CRC) Programs.

Supporting Information Available.* XPS analysis of the functionalized SWNT and XPS spectra of APS and Me₃APS surfaces. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

* Le document «Supporting Information» est reproduit à l'Annexe V.

References

- (1) O'Connell, M. J.; Bachilo, S. M.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B.; Smalley, R. E. *Science* **2002**, *297*, 593.
- (2) Choi, K.; Bourgoïn, J.-P.; Auvray, S.; Esteve, D.; Duesberg, G.; Roth, S.; Burghard, M. *Surf. Sci.* **2000**, *462*, 195.
- (3) Bardecker, J. A.; Afzali, A.; Tulevski, G. S.; Graham, T.; Hannon, J. B.; Jen, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *92*, 7226.
- (4) Liu, J.; Casavant, M. J.; Cox, M.; Walters, D. A.; Boul, P.; Lu, W. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *303*, 125.
- (5) Valentin, E.; Auvray, S.; Goethals, J.; Lewenstein, J.; Capes, L.; Filoramo, A.; Ribayrol, A.; Tsui, R.; Bourgoïn, J.-P.; Patillon, J. *Micro. Eng.* **2002**, *62*, 491.
- (6) Auvray, S.; Derycke, V.; Goffman, M.; Filoram, A.; Jost, O.; Bourgoïn, J.-P. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 451.
- (7) Rao, S. G.; Huang, L.; Setyawan, W.; Hong, S. H. *Nature* **2003**, *425*, 36.; Im, J.; Lee, M.; Myung, S.; Huang, L.; Rao, S.G.; Lee, D.J.; Koh, J.; Hong, S. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3569.
- (8) Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K.; Boul, P. J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov, K.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F.; Shon, Y.; Lee, T. R.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Science* **1998**, *280*, 1253.
- (9) (1) Hirsch, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853.
- (10) Dumitrescu, I.; Wilson, N.; Macpherson, J. J. *Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12944.
- (11) Klinke, C.; Hannon, J. B.; Afzali, A.; Avouris, Ph. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 906.
- (12) Burgin, T.P.; Lewenstein, J.C.; Werho, D. *Langmuir* **2005**, *21*, 6596.
- (13) Wu, Z ; Chen, Z. ; Du, X ; Logan, J. M ; Sippel, J ;. Nikolou, M ;. Kamaras, K; Reynolds, J. R. ; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.;. Rinzler, A. G. *Science* **2004**, *305*, 1273.
- (14) Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536.
- (15) Saito, S.; Koizumi, Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4715.
- (16) Reich, S.; Thomsen, C.; Maultzsch, J. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties* ; Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

- (17) Fantini, C. ; Pimenta, M.A.; Strano, M.S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13150.
- (18) Fantini, C. ; Usrey, M.L. ; Strano, M.S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17941.
- (19) Skakalova, V.; Maultzsch, J.; Osváth, Z; Biró, L; Roth, S. *Phys. Stat. Sol. (RRL)* **2007**, *1*, 138.
- (20) Grigorian, L.; Williams, K. A.; Fang, S.; Sumanasekera, G. U.; Loper, A. L.; Dickey, E. C.; Pennycook, S. J.; Eklund, P. C. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 5560.
- (21) Boerio, F.J.; Schoelein, L.H.; Greivenkamp, J.E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 203.
- (22) Ausman, K.D.; Piner, R.; Lourie, O.; Ruoff, R. S.; Korobov, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8911.
- (23) Snow, E. S.; Novak, J. P.; Campbell, P. M.; Park, D., *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2145-2147.
- (24) Cabana, J.; Martel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2244.
- (25) Bahr, J. L.; Mickelson, E. T.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. *Chem. Commun.* **2001**, 193.; Dyke, A.; Stewart, M. P.; Maya, F.; Tour, J. M. *Synlett* **2004**, *1*, 0155.

7.3 Conclusion

L'article «Directed Assembly of SWNT by Electrostatic Interactions and its Application for Making Network Transistors» démontre une nouvelle méthode d'assemblage permettant d'adsorber sélectivement des réseaux denses de nanotubes de carbone sur des régions prédéterminées d'un substrat. L'originalité du travail est d'arriver à maximiser la formation d'interactions électrostatiques entre les SWNT et le substrat en utilisant la fonctionnalisation covalente. En fait, il y est démontré que le design d'une fonctionnalisation covalente complémentaire entre les nanotubes et le substrat permet d'obtenir un grand contrôle sur les phénomènes d'adsorption ce qui, combiné à la réversibilité de la fonctionnalisation, donne lieu à des réseaux possédant des propriétés électriques contrôlées. Cette méthode, même à son premier stage de développement, présente un grand potentiel pour optimiser la production à grande échelle de dispositifs électroniques comme les transistors. Elle pourrait également être appliquée à l'assemblage sélectif de couches minces électriquement actives pour diverses applications en optique ou en mécanique.

Par ailleurs, trois paramètres pourraient être optimisés afin d'obtenir une méthode d'assemblage plus efficace. Premièrement, il semble possible d'améliorer le rendement de la fonctionnalisation. En effet, la fonctionnalisation utilisée ici est effectuée en deux étapes, soient le greffage d'iodophényles et la modification subséquente de ces greffons pour former des acides 2-(phenylamino)pentanedioïques. Chaque manipulation des SWNT implique une perte de matériel. En effet, une partie des SWNT demeure collée sur la verrerie ou sur les filtres. Par conséquent, deux traitements chimiques distincts impliquent deux fois plus de perte de matériel. De plus, plusieurs greffons iodophényles ne réagissent pas pour former l'acide 2-(phenylamino)pentanedioïque. Ces greffons contribuent à endommager la paroi, mais n'engendrent pas d'interaction électrostatique et sont donc inutiles du point de vue de l'assemblage. Par conséquent, ils seraient avantageux de greffer un arène portant directement les groupements chargés nécessaire

à l'assemblage ou d'utiliser une fonctionnalisation monotope,* c'est-à-dire une fonctionnalisation dans laquelle les réactions successives s'effectuent dans le même mélange réactionnel. Deuxièmement, une attention particulière devrait être portée à la longueur des SWNT fonctionnalisés. Il s'agit d'un paramètre important puisqu'il influence directement la conductivité du réseau de nanotubes. En effet, plus les SWNT sont longs, moins il y a de jonctions nanotube-nanotube dans les chemins de percolation électrique et meilleure est la conductivité du réseau. L'augmentation de la longueur des SWNT améliorerait donc les performances électriques des dispositifs. Dans le contexte de cet article, la solution la plus évidente serait de réduire l'exposition des SWNT aux ultrasons. En effet, les ultrasons brisent des liens carbone-carbone au sein des SWNT et diminuent leur longueur moyenne. Ces traitements sont nécessaires afin d'exfolier les SWNT avant la réaction chimique et d'éliminer les différents réactifs résiduels après la réaction chimique. Ainsi, le fait d'effectuer une fonctionnalisation monotope (plutôt que deux réactions distinctes) devrait permettre d'obtenir des nanotubes plus longs. Troisièmement, l'homogénéité du réseau de SWNT pourrait être augmentée. En effet, les images MEB des réseaux présentés au cours de l'article montrent qu'il y a adsorption de gros amas de SWNT. Ceux-ci diminuent l'uniformité de la couche et dégradent les caractéristiques électriques du réseau de nanotubes. L'hypothèse proposée est que l'agrégation s'effectue suite à l'ajout du THF dans la suspension de SWNT dans le DMF. Une solution à cette agglomération serait de centrifuger les suspensions de SWNT dans le mélange DMF/THF, préalablement à l'immersion du substrat. Les suspensions ainsi créées seraient plus diluées. Cependant, un temps d'immersion plus long du substrat dans la solution pourrait compenser pour la dilution et ainsi, la densité finale du réseau serait peu modifiée.

Pour conclure, cet article a démontré l'utilité de la fonctionnalisation covalente comme outil pour faciliter l'assemblage des nanotubes de carbone. Elle a non seulement permis d'obtenir une grande sélectivité au niveau des surfaces sur lesquelles les SWNT s'adsorbent, mais également d'avoir une force d'adsorption assez grande pour permettre

* Traduction de l'anglais pour «one pot synthesis»

la formation d'une couche très dense de SWNT. De plus, sa réversibilité a permis l'obtention de propriétés électriques intéressantes. Bref, son application dans la fabrication de dispositifs électroniques est très prometteuse, d'autant plus que les optimisations proposées ci haut sont facilement réalisables.

Chapitre 8 Fonctionnalisation covalente des DWNT par des groupements phényles: ses répercussions et leurs applications.

8.1 Introduction

La fonctionnalisation covalente de la paroi d'un SWNT se traduit par une modification importante de ses propriétés électroniques. Par exemple, il a été montré dans les chapitres précédents que le greffage d'unités phényles cause une importante perte d'absorption et de conductance. La défonctionnalisation permet toutefois de retrouver de bonnes propriétés optiques et électriques. Ainsi, il est possible d'utiliser la fonctionnalisation covalente afin de faciliter la manipulation des SWNT, puis de détacher les greffons de la paroi lorsqu'ils ne sont plus nécessaires. Cependant, on ne peut pas recourir à la défonctionnalisation si les fonctionnalités greffées sur les nanotubes sont nécessaires au produit final, comme c'est le cas pour les marqueurs ou les capteurs chimiques. Pour ces applications, une alternative intéressante est de recourir aux nanotubes à double paroi (DWNT) plutôt qu'à simple paroi. La stratégie est alors de se servir de la paroi externe pour modifier les propriétés de surface des nanotubes tout en conservant intacte la paroi interne afin de profiter de ses propriétés optiques et électriques.

L'intérêt porté au DWNT vient aussi du fait qu'il est le cas le plus simple de la famille des nanotubes de carbone multi paroi. Il sert par conséquent de modèle pour comprendre les processus physiques se déroulant dans ces systèmes. D'autre part, le DWNT montre généralement une plus grande stabilité thermique que le SWNT¹ ainsi que d'excellentes propriétés mécaniques.² Il est en fait un candidat prometteur pour la

fabrication de condensateurs moléculaires, de sources d'émission de champ et de senseurs mécaniques.¹

Au cours de ce chapitre, la fonctionnalisation covalente des DWNT par des unités phényles sera étudiée. Ses répercussions sur les propriétés optiques et électriques des DWNT ainsi que sa réversibilité seront également regardées. De plus, il sera démontré que la fonctionnalisation covalente est une technique simple et efficace pour identifier la nature électrique des deux parois du DWNT. Pour finir, il faut souligner que les études présentées dans ce chapitre résultent non seulement du travail de l'auteure, mais également de celui de D. Bouilly, F. Meunier, M. Desjardins-Carrière, F. Lapointe, F. L. Larouche, M. Paillet, E. Adam et P. Gagnon. La contribution scientifique de chacun de ces chercheurs est détaillée à l'annexe II.

8.2 Caractéristiques des DWNT utilisés

La pureté et la distribution en diamètre d'un échantillon de DWNT varient beaucoup selon leur méthode de synthèse. Les DWNT qui sont utilisés dans ce chapitre ont été produits par croissance CVD au *Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux* de l'Université Paul Sabatier (groupe d'E. Flahaut). La technique de croissance par CVD se démarque des autres car elle permet de produire à grande échelle des échantillons de DWNT contenant peu de carbones amorphes, de SWNT et de MWNTs.³ En ce qui concerne la source utilisée dans ce chapitre, une étude réalisée par microscopie à transmission électronique (TEM) a estimé à 77% son contenu en DWNT.⁴ Par ailleurs, cette même étude a également permis d'évaluer la distribution en diamètre de la paroi interne et de la paroi externe. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'histogramme de fréquence à la Figure 8–1. On voit que la majorité des nanotubes internes ont un diamètre compris entre 1,0 et 1,5 nm et que la majorité des nanotubes externes possèdent un diamètre compris entre 1,5 et 2,0 nm. Globalement, le diamètre de la paroi interne varie entre 0,53 et 2,53 nm, alors que celui de la paroi externe varie entre 1,23 et 3,23 nm.

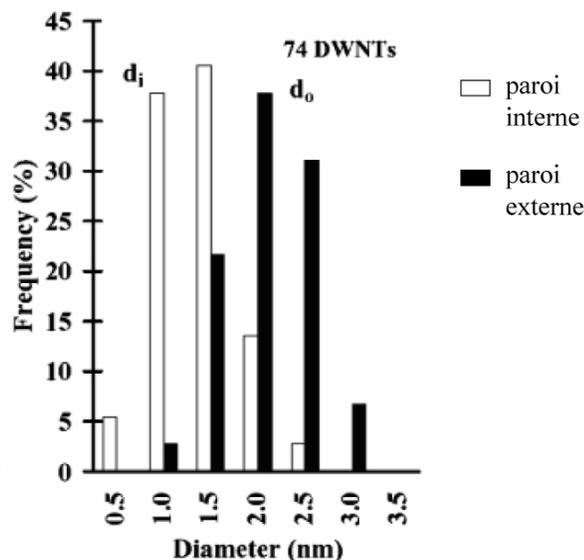


Figure 8–1. Histogramme de fréquence des diamètres des nanotubes internes et des nanotubes externes composant les DWNT utilisés dans ce chapitre. Figure reproduite de Flahaut, E.; Bacsá, R.; Peigney, A.; Laurent, C. *Chem. Commun.* **2003**, 1442, avec permission. Copyright 2003 *Royal Society of Chemistry*.

Les différents agencements possibles de nanotubes internes et de nanotubes externes donne lieu à quatre types de DWNT, soit le semi-conducteur interne/semi-conducteur externe (Sc@Sc), le semi-conducteur interne/métallique externe (Sc@M), le métallique interne/semi-conducteur externe (M@Sc) et finalement le métallique interne/métallique externe (M@M). Chaque type de DWNT présente bien sûr des propriétés différentes.

8.3 Fonctionnalisation covalente des DWNT par des unités phényles

Les principales fonctionnalisations covalentes appliquées aux DWNT étant rapportées dans la littérature sont la fluorination,^{5,6} la bromination,⁷ l'oxydation⁸ et l'addition de radiale alkyle.⁹ Parmi ces études, les travaux réalisés par Hayashi *et al.* et Iakoubovskii *et al.* apparaissent particulièrement importants puisqu'ils démontrent que la paroi interne est efficacement protégée par la paroi externe et qu'elle ne subit donc pas

l'impact direct des réactions chimiques. La vérification de cette sélectivité en ce qui concerne l'addition de bromophényles sera tout d'abord réalisée. Par la suite, ses répercussions sur les propriétés électriques des DWNT seront discutées.

8.3.1 Sélectivité de la fonctionnalisation envers la paroi externe

Tout d'abord, le spectre d'absorption des DWNT fonctionnalisés a été comparé à celui des DWNT bruts. Ceux-ci, effectués sur le même film de nanotubes, sont présentés à la Figure 8–2. Sur le spectre des DWNT bruts, une large bande d'absorption est visible à ~ 2050 nm. Selon le diagramme de Kataura (Figure 2–10), cette bande provient des transitions E_{11} des nanotubes externes semi-conducteurs. On observe également, aux courtes longueurs d'onde, une série de bandes d'absorption relativement étroites étant majoritairement associées aux transitions E_{11} des nanotubes internes semi-conducteurs.¹⁰ Suite à la fonctionnalisation, la bande d'absorption à ~ 2050 nm subit une forte diminution d'intensité, alors que les bandes aux plus courtes longueurs d'ondes ne sont pratiquement pas touchées. Ce résultat montre la sélectivité de la fonctionnalisation covalente envers la paroi externe des DWNT.

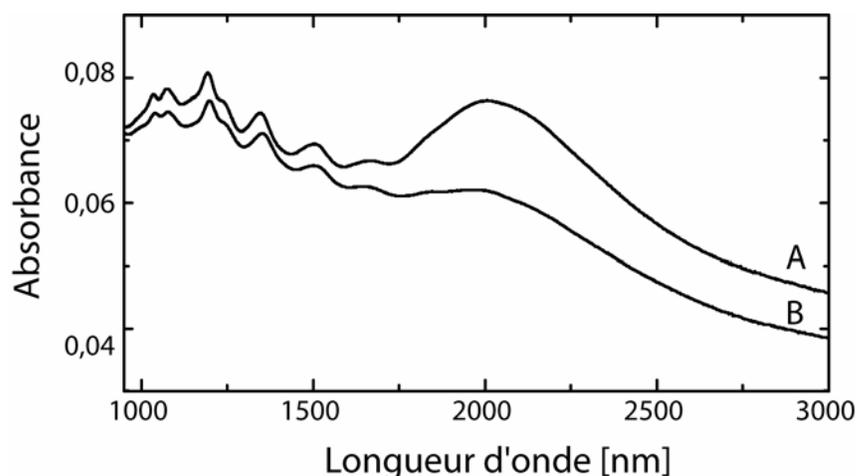


Figure 8–2. Spectre d'absorption d'un film de DWNT à l'état bruts (spectre A) et après fonctionnalisation par des unités bromophényles (spectre B) dans le proche infrarouge.

Par la suite, la sélectivité de l'addition de bromophényles a été vérifiée par spectroscopie Raman sur des DWNT individuels. Plus précisément, les bandes RBM des nanotubes internes et des nanotubes externes ont été mesurées avant et après la réaction. Étant donné la grande différence de diamètre entre le nanotube interne et le nanotube externe, il est possible de distinguer le signal provenant de chacune des parois.* De plus, il est reconnu que la fonctionnalisation par des unités phényles causent une importante diminution de l'intensité du signal Raman. Par conséquent, en comparant l'intensité relative du RBM de la paroi interne à celle de la paroi externe, il est possible de qualifier la sélectivité de la réaction.

L'assignation interne/externe des bandes RBM a été réalisée lors de cette étude d'après le diagramme de Kataura des SWNT présenté à la Figure 2-20. Bien que l'interaction entre les deux parois cause une petite variation des fréquences RBM des DWNT par rapport à celles des SWNT,¹¹ la précision de ce Kataura est suffisante pour associer avec certitude la majorité des bandes RBM à la vibration d'une paroi interne ou d'une paroi externe.¹²

Par ailleurs, les DWNT individuels utilisés étaient connectés à des électrodes numérotées ce qui permettait de définir leur position sur le substrat. Ainsi, des spectres Raman avant et après la fonctionnalisation ont pu être effectués sur les mêmes nanotubes. Plusieurs longueurs d'onde d'excitation ont été utilisées afin d'obtenir des conditions de résonance variées et de pouvoir sonder plusieurs sortes de DWNT. En tout, les spectres de 10 parois internes et de 9 parois externes ont été mesurés.†

* La fréquence de la bande RBM est inversement proportionnelle au diamètre du CNT (voir Chapitre 2).

† La paroi interne et la paroi externe de plusieurs DWNT ne sont pas en résonance à la même longueur d'onde d'excitation. Par conséquent, dans certains cas, seul le spectre de la paroi interne ou de la paroi externe a été enregistré.

Un exemple des spectres Raman obtenus avant et après la fonctionnalisation des nanotubes par des unités bromophényles est présenté à la Figure 8–3. On y observe le spectre d'un DWNT individuel acquis à longueur d'onde d'excitation de 633 nm. La paroi interne et la paroi externe sont en condition de résonance. À l'état brut, deux bandes RBM sont visibles (spectre A). La bande du nanotube interne apparaît à 214 cm^{-1} et celle du nanotube externe à 143 cm^{-1} . Selon le diagramme de Kataura, il s'agit d'un nanotube M@Sc (métallique interne/semi-conducteur externe). Après la fonctionnalisation (spectre B), la bande RBM de la paroi externe disparaît complètement, alors que celle de la paroi interne demeure parfaitement visible. Cela s'interprète par la fonctionnalisation de la paroi externe, laquelle diminue fortement l'intensité de son spectre Raman. Ce phénomène est observé sur tous les DWNT étudiés et il confirme donc que le greffage des groupements phényles s'effectue exclusivement sur la paroi externe.

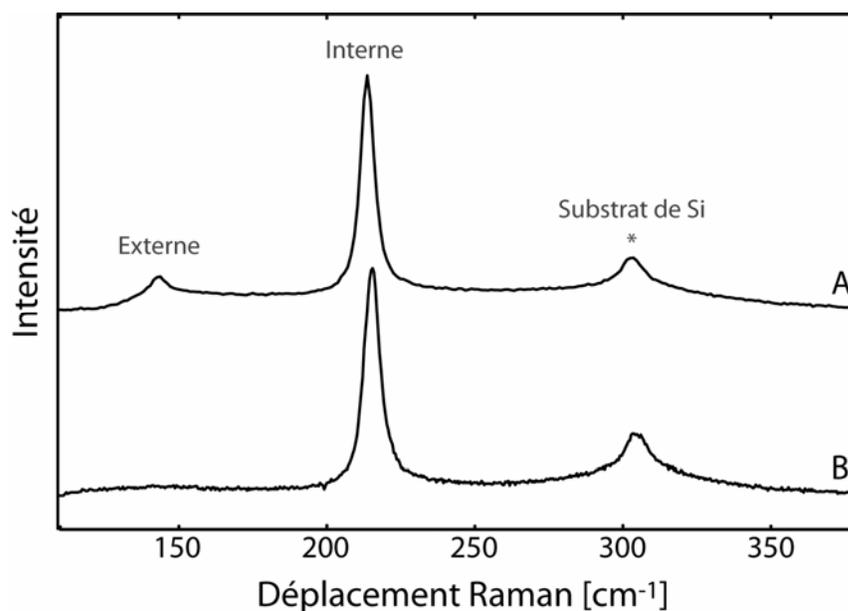


Figure 8–3. Spectres Raman à une longueur d'onde d'excitation de 633 nm d'un DWNT M@Sc à l'état brut (spectre A) et de ce dernier fonctionnalisé par des groupements bromophényles (spectre B). Les spectres ont été normalisés à partir de l'intensité du RBM du nanotube interne. Ils sont décalés sur la figure afin d'augmenter la clarté.

8.3.2 Modification des propriétés électriques

Plusieurs interrogations subsistent quant à la conductivité des nanotubes multi paroi. Par exemple, il existe une controverse quant à la répartition du courant électrique entre les différentes parois.^{13,14,15,16} L'étude des répercussions de la fonctionnalisation par des unités phényles sur le comportement électrique des DWNT pourrait permettre d'éclaircir ce point. En effet, il a été démontré que cette fonctionnalisation diminue drastiquement la conductivité des SWNT.* Or, il a également été établi qu'elle n'attaque que la paroi externe des DWNT. Conséquemment, si la paroi interne des DWNT conduit le courant en proportion égale à la paroi externe, une chute de courant d'environ 50% devrait être observée lors de la fonctionnalisation covalente.

Cette hypothèse a été vérifiée en greffant des groupements phényles sur la paroi de DWNT individuels préalablement assemblés dans une géométrie de transistor à effet de champ. Le canal de ces dispositifs variait entre 0,8 μm et 3 μm . Une image AFM montrant la géométrie typique d'un DWNT FET utilisés lors de cette expérience est présentée à la Figure 8–4.

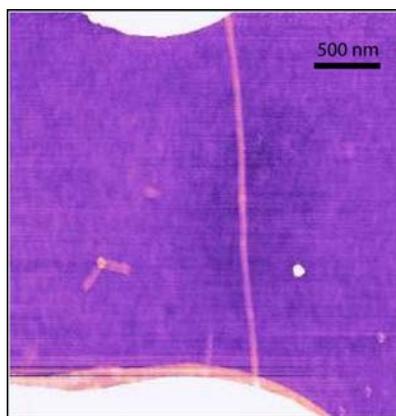


Figure 8–4. Image AFM d'un transistor à effet de champ composé d'un DWNT individuel. La longueur du CNT est de 2,8 μm .

* voir Chapitre 3

La première étape de ce projet a été de comparer l'intensité de la perte de conductance de DWNT FET à celle de SWNT FET fonctionnalisés dans des conditions expérimentales identiques. Pour ce faire, le ratio du courant circulant avant la réaction par rapport à celui circulant après la réaction ($I_{\text{brut}} / I_{\text{fonctionnalisé}}$) a été calculé pour 27 SWNT FET et pour 47 DWNT FET. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'histogramme de fréquence à la Figure 8–5. On observe une tendance clairement différente pour les deux types de FET. En effet, le ratio $I_{\text{brut}} / I_{\text{fonctionnalisé}}$ est beaucoup plus élevé, en moyenne, pour les SWNT FET que pour les DWNT FET. De manière plus spécifique, on observe que plus de 50% des dispositifs SWNT FET présentent un ratio $I_{\text{brut}} / I_{\text{fonctionnalisé}}$ entre 10 et 100, alors que dans le cas des DWNT FET, plus de 60% présentent un ratio $I_{\text{brut}} / I_{\text{fonctionnalisé}}$ entre 1 et 5, donc proche du facteur 2 attendu par une simple analyse. Somme toute, ce résultat confirme que la paroi interne et la paroi externe des DWNT participe de manière similaire à la conduction d'électricité.

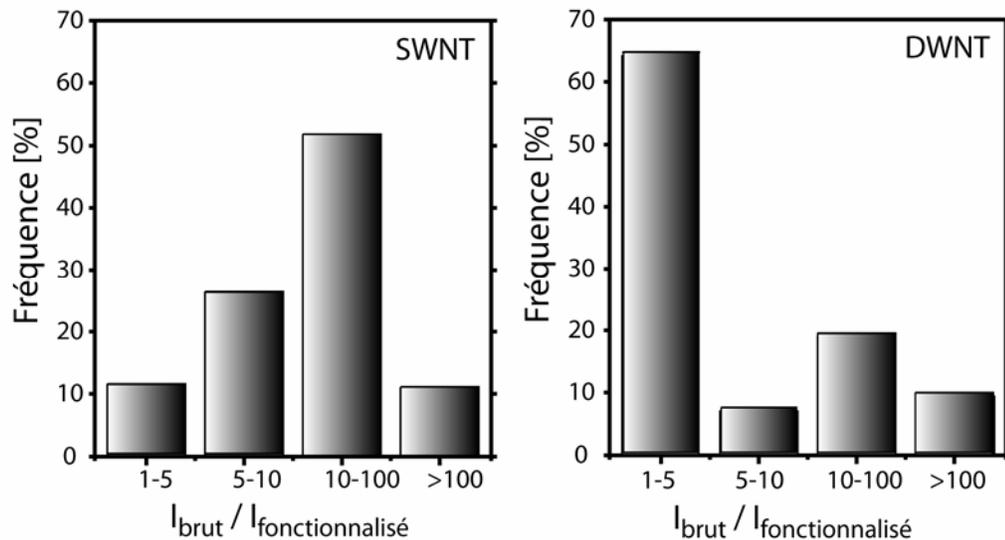


Figure 8–5. Histogrammes de fréquence du ratio de courant circulant à l'état brut sur celui circulant après le greffage d'unités phényles dans des transistors FET composés de SWNT (gauche) ou de DWNT (droite). Les mesures de courant ont été effectuées avec un potentiel drain-source de 1 V et un potentiel de grille de -15 V.

Par la suite, les courbes de transfert des DWNT FET enregistrées avant et après le greffage d'unités phényles ont été examinées de manière plus détaillée. Leur analyse a montré que la fonctionnalisation permet d'identifier la nature électrique (semi-conducteur ou métallique) des deux parois composant le nanotube. En effet, puisque le greffage d'unités phényles augmente la résistance de la paroi externe, le comportement électrique des DWNT fonctionnalisés est dominé par les propriétés du nanotube interne.

L'étude présentée ci bas est la première utilisant la fonctionnalisation covalente pour déterminer la nature électrique des parois d'un DWNT. Par contre, Liu et al.¹⁷ ont établi le comportement électrique de DWNT à l'état brut dont l'hélicité avaient été préalablement déterminée par TEM. Les résultats présentés ici sont en accord avec leurs travaux.

Les 47 DWNT FET étudiés ont été classés en trois catégories selon leurs comportements électriques. Des courbes de transfert typiques obtenues avec des DWNT appartenant à chacune de ces catégories sont présentées à la Figure 8-6. Dans la catégorie A, le DWNT brut présente un comportement métallique, c'est-à-dire que sa conduction varie peu lorsque le voltage de la grille est balayé. Suite à la fonctionnalisation, le courant à l'état ON (voltage de grille = -15 V) diminue quelque peu, soit d'un facteur 9 dans l'exemple de la Figure 6-5, tandis que le courant à l'état OFF (voltage de grille = 15 V) chute de manière considérable. Le type de courbe de transfert qui en résulte, où le courant varie de plus de deux ordres de grandeur entre l'état ON et l'état OFF, est caractéristique d'un nanotube semi-conducteur. Le comportement électrique du DWNT est donc passé de métallique à semi-conducteur suite à la réaction chimique. Par conséquent, les DWNT de cette catégorie sont de type Sc@M. La présence d'un semi-conducteur interne, donc de petit diamètre, a d'ailleurs été confirmée par spectroscopie Raman pour plusieurs dispositifs de la catégorie A.

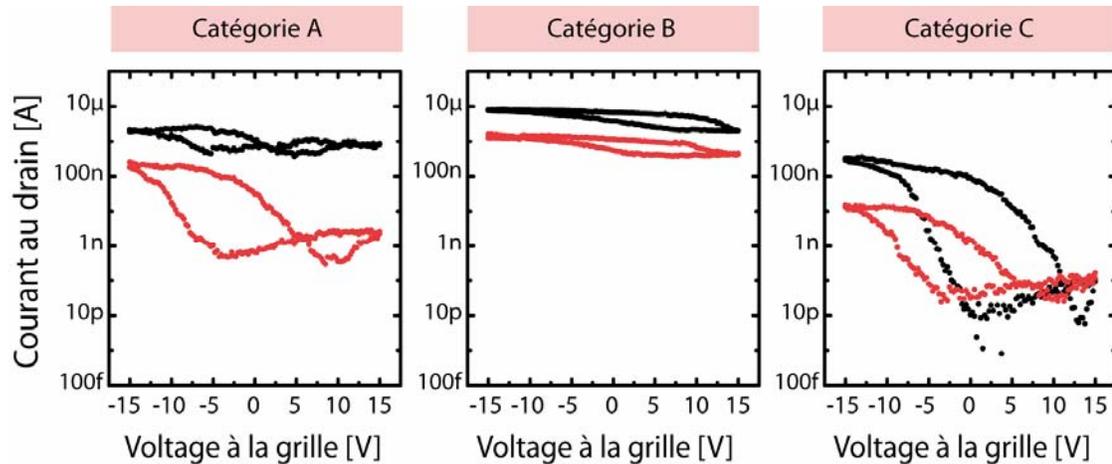


Figure 8–6 Courbes de transfert de trois DWNT FET individuels mesurées avant (noir) et après un greffage d’unités phényles (gris) présentant un comportement électrique distinct. La catégorie A est associée aux DWNT FET Sc@M (interne@externe), la catégorie B aux DWNT FET M@Sc et possiblement aux DWNT FET M@M et la catégorie C aux DWNT FET Sc@Sc.

À l’état brut, les dispositifs de DWNT de la catégorie B (Figure 8–6 B) présentent un comportement électrique similaire à ceux de la catégorie A, soit un courant électrique variant peu lorsque la grille est balayée en potentiel. Par contre, les répercussions du greffage d’unités phényles sont différentes. En effet, les FET conservent leur caractère métallique suite à la réaction chimique. Ce résultat indique que le nanotube interne est de nature métallique. L’identification du nanotube externe est toutefois plus difficile à effectuée. La solution la plus intuitive serait de l’associer à un nanotube métallique, puisque le comportement du DWNT brut est métallique. Cependant, un nanotube externe semi-conducteur pourrait tout aussi bien expliquer ce comportement. Dans ce cas, la variation de courant ayant lieu dans la paroi semi-conductrice lorsque l’on balaye la grille en potentiel serait masquée par le courant constant transporté par le nanotube interne. Cette hypothèse a pu être confirmée par spectroscopie Raman. En effet, plusieurs dispositifs de cette catégorie présentent une bande RBM caractéristique d’un nanotube semi-conducteur de gros diamètre, donc externe. Le dispositif présenté à la Figure 8–6 B a notamment été identifié comme un M@Sc. Par contre, aucune paroi externe métallique n’a pu être observée par spectroscopie Raman. Conséquemment, la

présence de dispositifs de type M@M au sein de la catégorie B ne peut être que supposée.

La troisième catégorie de DWNT FETS se caractérise par un courant quasi nulle à l'état OFF avant et après la fonctionnalisation, avec un courant variant de plusieurs ordres de grandeur entre l'état ON et l'état OFF (Figure 8–6 C). Ce type de courbe de transfert est clairement associé à un comportement semi-conducteur. Les DWNT de cette catégorie sont par conséquent des Sc@Sc. Cette conclusion est également supportée par des mesures de spectroscopie Raman démontrant la présence de deux nanotubes semi-conducteurs, l'un de gros diamètre et l'autre de petit diamètre.

8.4 Section expérimentale

Fabrication des films de DWNT

1. Purification des DWNT

Les DWNT, fabriqués par CVD,⁴ sont purifiés par reflux dans l'acide nitrique 60% pendant quatre heures. Par la suite, ils sont agités dans de l'eau à reflux pendant deux heures, filtrés et rincés avec de l'eau déionisée. Ces nanotubes sont alors mis en suspension dans une solution de cholate de sodium 1%, soumis aux ultrasons pendant une heure, puis centrifugés à 5400 rcf durant une heure.

2. Fabrication des films

Les films sont fabriqués selon un protocole similaire à celui développé par Wu et al.¹⁸ Premièrement, un volume de la solution de DWNT purifiés est ajouté à 100 ml d'eau déionisé. Le volume est choisi selon l'épaisseur du film désirée. La solution diluée est alors filtrée sur une membrane de nitrocellulose (*MF-Membrane Filters, Millipore*, porosité de 1µm) à l'aide d'un appareil de filtration *Lab System 2* de *Millipore*. Les DWNT forment un film à la surface de la membrane. Ce dernier est rincé avec environ

200 ml d'eau déionisée afin d'éliminer le surplus de surfactant, puis il est laissé sécher à l'air libre pendant 24 h.

Par la suite, le film est transféré de la membrane de nitrocellulose à un substrat de quartz. Pour ce faire, une section de la membrane/DWNT est découpée de manière à former un rectangle d'environ 1 cm x 2 cm. Celle-ci est alors immergée dans du 1,2-dichlorobenzène (*Reagent grade, Sigma-Aldrich*) pendant 60 s, puis déposée sur le substrat de quartz de manière à ce que le film de DWNT soit en contact direct avec le substrat. Le surplus de solvant est évaporé pendant environ 15 s, puis le substrat/DWNT/membrane est immergé dans un bain d'acétone (*Reagent grade, A&C*) pendant 20 min. Durant cette étape, la membrane de nitrocellulose est dissoute. Ensuite, le substrat est transféré dans un bain d'acétone propre où il y est laissé pendant 60 s, puis dans un bain d'isopropanol où il y est aussi laissé pendant 60 s (*Reagent grade, A&C*). À sa sortie de dernier bain, il est immédiatement séché à l'aide d'un jet d'azote.

3. Deuxième purification des DWNT

Le film de DWNT est recuit à 525 °C pendant une heure sous atmosphère de dioxyde de carbone. Cette deuxième purification vise à éliminer les résidus de nitrocellulose ainsi que les SWNT présents dans l'échantillon. Son efficacité est en cours d'évaluation.

Fabrication des FET

1-A. Adsorption des DWNT sur le substrat de silicium

Les DWNT bruts, fabriqués par CVD,⁴ sont tout d'abord mis en suspension dans le 1,2-dichloroéthane (*ACS Reagent, Sigma-Aldrich*), puis soumis aux ultrasons pendant 60 min. La suspension résultante est décantée pendant deux semaines. Des gouttes du surnageant sont ensuite déposées par «spin coating» sur un substrat de SiO₂ (100 nm)/Si (dopé n⁺⁺). Lorsque la densité désirée de DWNT est atteinte, le substrat de silicium est soumis à des ultrasons dans de l'acétone pendant une minute de manière à désorber des impuretés. Il est finalement rincé avec de l'éthanol et de l'eau déionisée.

1-B. Adsorption des SWNT sur le substrat de silicium

Les SWNT, fabriqués par ablation laser,¹⁹ sont tout d'abord purifiés par un reflux dans l'acide nitrique 10% pendant trois heures. Ensuite, ils sont agités dans de l'eau à reflux pendant deux heures, filtrés et lavés avec de l'éthanol. Ces nanotubes purifiés sont alors mis en suspension dans le diméthylformamide (*Reagent grade, A&C*), soumis aux ultrasons pendant 60 min, puis centrifugés à 5400 rcf. La suspension résultante est limpide. Des gouttes de cette suspension sont ensuite déposées par «spin coating» sur un substrat de SiO₂ (100 nm)/Si (dopé n⁺⁺) sur lequel une SAM d'aminopropylsiloxane a été préalablement formée.* Lorsque la densité désirée de SWNT est atteinte, le substrat est rincé avec du DMF propre et de l'eau déionisée.

2. Fabrication des électrodes

La position des électrodes est alors définie par lithographie optique en utilisant une aligneuse de masque *Karl Suss MA-4*. Tout d'abord, une couche de 100 nm de résine LOR A (*MicroChem*) est déposée, suivi d'un recuit à 170°C pendant trois minutes. Ensuite, une couche de 500 nm de S1805 (*Rohm & Haas Electronic Materials*) est ajoutée. Un recuit additionnel d'une minute à 115°C est alors effectué. Le substrat est par la suite irradié par une lumière de 365 nm (~ 5-10 mW/cm²) pendant environ trois secondes, développé par immersion dans une solution de MF-319 (*Rohm & Haas Electronic Materials*) pendant 80 s et finalement rincé à l'eau déionisée. Des électrodes de Ti (0,5 nm)/Pd (25 nm) sont ensuite déposées par évaporation par faisceau d'électrons. Le nettoyage de la résine restante est alors effectuée à l'aide de PG-Remover chaud (*MicroChem*). Finalement, un recuit à 500°C pendant 60 min est réalisé sous ultravide (<2x 10⁻⁵ Torr).

* La couche d'aminopropylsiloxane sert à augmenter l'adhérence des nanotubes au substrat.

Formation d'une couche d'aminopropylsiloxane sur le substrat de silicium

Le substrat de SiO₂ (100 nm)/Si (dopé n⁺⁺) est tout d'abord nettoyé par immersion dans une solution piranha ([1:3] H₂O₂:H₂SO₄) pendant 20 min, puis rincé avec de l'eau déionisée. Le substrat est alors mis dans une cloche de verre contenant 1 ml de 3-(triéthoxysilyl)propan-1-amine (99% Aldrich), selon le montage illustré à la Figure 8–7. Un vide primaire est ensuite produit à l'intérieur de la cloche pendant 1 min. La valve entre la pompe et la cloche est alors fermée. Le vide est maintenu pendant 30 s supplémentaire, puis il est rompu par injection d'azote. Le substrat est finalement chauffé à 120 °C, à l'air ambiante, pendant 20 min. La couche d'aminopropylsiloxane obtenue à la surface de SiO₂ apparaît uniforme par AFM.

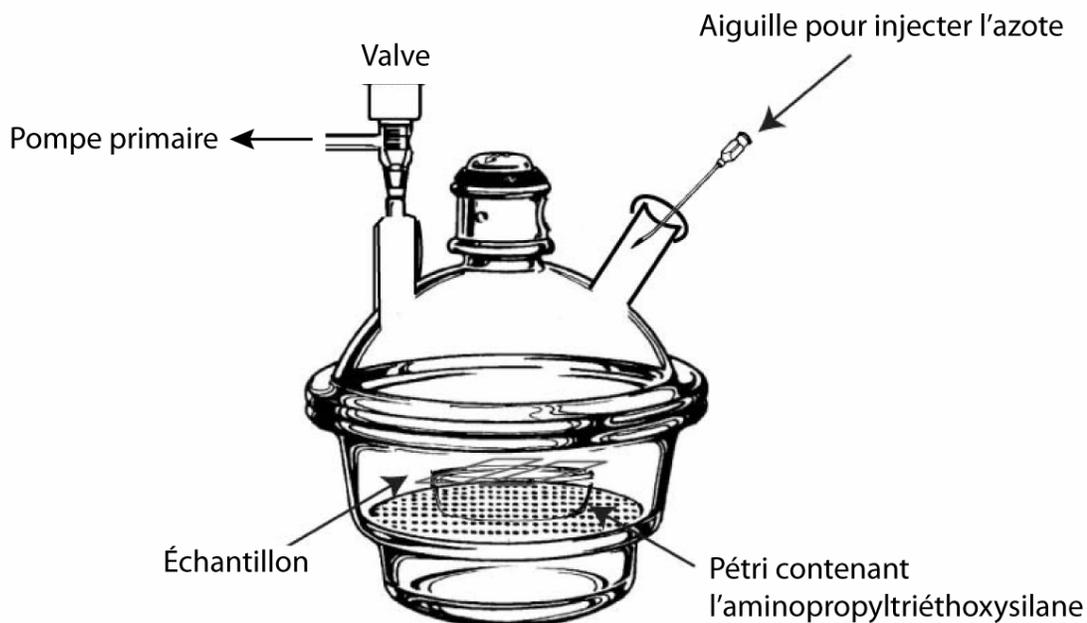


Figure 8–7 Schéma du montage utilisé pour déposer une couche d'aminopropylsiloxane à la surface des substrats de silicium.

Caractérisation des DWNT individuels

Tous les dispositifs ont été caractérisés selon une procédure similaire à celle présentée au Chapitre 3. Ils ont tout d'abord été imagés par microscopie électronique à balayage (*Hitachi S-4700*) et par AFM (*Dimension 3100 Scanning Probe Microscope*) afin de déterminer la géométrie des FET. Seul les dispositifs ne connectant qu'un DWNT (hauteur inférieure à 3 nm) ont été conservés.

Les échantillons ont par la suite été examinés par spectroscopie Raman. Cette étape permettait de contre vérifier l'individualité des DWNT FET. Les spectres ont été acquis sur un système de microRaman, avec trois longueurs d'onde d'excitation, soient 488, 514 et 633 nm. La puissance du laser a été ajustée de manière à prévenir le chauffage des nanotubes.

Les courbes de transfert des dispositifs sont par la suite été enregistrées. Celles-ci ont été obtenues à l'aide d'un analyseur de paramètres semi-conducteurs *Agilent B1500* et ont été réalisées à la température ambiante. Le potentiel entre la source et le drain était de 1V. La fonctionnalisation a ensuite été effectuée et les spectres Raman ainsi que les courbes de transfert ont été refaits.

Caractérisation optique des films de DWNT

L'absorption des films de DWNT dans le proche infrarouge a été mesurée par un spectromètre *Vertex 80v*. Les spectres présentés sont la moyenne de spectres provenant de sept positions différents sur le film. L'expérience a été reproduite sur trois films différents, donnant des résultats équivalents.

Fonctionnalisation des DWNT FET

La réaction de fonctionnalisation a été effectuée en milieu aqueux avec une faible concentration en phényldiazonium. Ces conditions ont permis de préserver l'intégrité des électrodes de palladium. Une solution déoxygenée de tétrafluoroborate 4-bromophényle diazonium 0,79 mM (96%, Sigma-Aldrich) à pH ~10 a tout d'abord été préparée. L'ajustement du pH a été réalisé par ajout d'hydroxyde de sodium. Les DWNT FET ont par la suite été immergés dans la solution pendant 10 min à la température de la pièce. Ils ont finalement été rincés avec de l'eau déionisée et du diéthyléther.

8.5 Conclusion

Les travaux présentés au cours de ce chapitre ont tout d'abord démontré par spectroscopie Raman et par spectroscopie d'absorption dans le proche infrarouge que la réaction d'addition d'un phényldiazonium aux DWNT n'attaque que la paroi externe.

Par la suite, des mesures électriques réalisées sur des DWNT FET individuels ont montré que les deux parois des DWNT participent de manière similaire au transport électrique et que, malgré la fonctionnalisation covalente de leur paroi externe, ils conservent une bonne conductance. Ce type de structure semble donc un meilleur candidat que le SWNT pour développer des applications où il est à la fois nécessaire de contrôler les propriétés de surface des nanotubes et de maintenir une bonne conductivité.

De plus, en analysant les courbes de transfert des DWNT FET individuels à l'état brut et après la fonctionnalisation par groupements phényles, il a également été possible d'identifier la nature électrique des deux parois composant chacun des DWNT. Ce dernier résultat est particulièrement intéressant car il facilite grandement l'étude des processus physiques se déroulant dans le DWNT, comme le couplage des deux parois

ou les transferts d'énergie s'effectuant entre celles-ci. En effet, pour pouvoir correctement interpréter les propriétés d'un DWNT, il est impératif de connaître la nature des deux parois qui le compose. Pour l'instant, les deux techniques les plus employées pour faire cette identification sont la microscopie électronique à transmission^{17,20} et la spectroscopie Raman,^{12,21} dont le système doit comprendre plusieurs longueurs d'onde d'excitation pour sonder différents types de DWNT. Ces méthodes sont laborieuses et demandent toutes deux des équipements coûteux étant rarement disponibles. La fonctionnalisation covalente, étant rapide, peu coûteuse et majoritairement réversible, semble donc une alternative intéressante.

8.6 Références

- ¹ Pfeiffer, R.; Pichler, T.; Kim, Y. A.; Kuzmany, H. *Carbon Nanotubes, Topics in Applied Physics*; Jorio, A.; Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G. ; Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 2008; vol. 530, p. 495.
- ² Wei, J.; Zhu, H.; Li, Y.; Chen, B.; Jia, Y.; Wang, K.; Wang, Z.; Liu, W.; Luo, J.; Zheng, M.; Wu, D.; Zhu, Y.; Wei, B. *Advanced Materials*. **2006**, *18*, 1695.
- ³ Joselevich, E.; Dai, H.; Liu, J.; Hata, K.; Windle, A. H. *Carbon Nanotubes Topics in Applied Physics*; Jorio, A.; Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G. ; Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 2008; Vol. 111, pp. 101.
- ⁴ Flahaut, E.; Bacsa, R.; Peigney, A.; Laurent, C. *Chem. Commun.* **2003**, 1442.
- ⁵ Gevko, P. N.; Bulusheva, L. G.; Okotrub, A. V.; Yudanov, N. F.; Yushina, I. V.; Grachev, K. A.; Pugachev, A. M.; Surovtsev, N. V.; Flahaut, E. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **2006**, *14*, 233.
- ⁶ Hayashi, T.; Shimamoto, D.; Kim, Y. A.; Muramatsu, H.; Okino, F.; Touhara, H.; Shimada, T.; Miyachi, Y.; Maruyama, S.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S.; Endo, M. *ACS nano*. **2008**, *2*, 485.
- ⁷ Colomer, J.; Marega, R.; Traboulsi, H.; Meneghetti, M.; Van Tendeloo, G.; Bonifazi, D. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4747.
- ⁸ Marcolongo, G.; Ruaro, G.; Gobbo, M.; Meneghetti, M. *Chem. Commun.* **2007**, 4925. ; Iakoubovskii, K.; Minami, N.; Ueno, T.; Kazaoui, S.; Kataura, H. *J. Phys. Chem. C*. **2008**, *13*, 11194.
- ⁹ Chang, J.; Wu, H.; Hwang, G. L.; Su, T. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3972.
- ¹⁰ Iakoubovskii, K.; Minami, N.; Ueno, T.; Kazaoui, S.; Kataura, H. *J. Phys. Chem. C*. **2008**, *112*, 11194.
- ¹¹ Han, S.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem. B*. **2009**, *113*, 7199.
- ¹² Villalpando-Paez, F.; Son, H.; Nezich, D.; Hsieh, Y. P.; Kong, J.; Kim, Y. A.; Shimamoto, D.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Endo, M.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3879.
- ¹³ Collins, P.; Hersam, M.; Arnold, M.; Martel, R.; Avouris, P. *Physical Review Letters*. **2001**, *86*, 3128.
- ¹⁴ Bourlon, B.; Miko, C.; Forró, L.; Glatli, D.; Bachtold, a. *Physical Review Letters*. **2004**, *93*, 1.
- ¹⁵ Uryu, S.; Ando, T. *Phys. Rev. B*. **2007**, *76*, 1.
- ¹⁶ Zólyomi, V.; Koltai, J.; Ruzsnyák, Á.; Kürti, J.; Gali, Á.; Simon, F.; Kuzmany, H.; Szabados, Á.; Surján, P. *Phys. Rev. B*. **2008**, *77*, 1.
- ¹⁷ Liu, K.; Wang, W.; Xu, Z.; Bai, X.; Wang, E.; Yao, Y.; Zhang, J.; Liu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 62.
- ¹⁸ Wu, Z.; Chen, Z.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; Rinzler, A. G. *Science* **2004**, *305*, 1273.
- ¹⁹ Kingston, C. T.; Jakubek, Z. J.; Denommée, S.; Simard, B. *Carbon* **2004**, *42*, 1657.

²⁰ Kociak, M.; Suenaga, K.; Hirahara, K.; Saito, Y.; Nakahira, T.; Iijima, S. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 155501.

²¹ Bacsá, R.; Peigney, A.; Laurent, C.; Puech, P.; Bacsá, W. *Phys. Rev. B.* **2002**, *65*, 1.

Chapitre 9 Conclusion générale

9.1 Sommaire des résultats

La fonctionnalisation covalente des nanotubes implique une modification structurale de leur paroi qui perturbe leur périodicité. Les répercussions d'un tel traitement sur les propriétés optiques et électroniques des SWNT sont nombreuses. Plus précisément, la fonctionnalisation covalente par groupements phényles induit trois grands changements. Premièrement, l'élargissement des singularités de Van Hove et la diminution de leur intensité occasionnent une perte d'absorption dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Deuxièmement, les défauts créés par l'attachement des greffons modifient les spectres Raman des nanotubes, notamment les intensités relatives des bandes D et D+D' par rapport à celles des bandes G et G', respectivement. Troisièmement, le greffage de groupements phényles provoque une diminution importante de la conductivité des SWNT. Ces différentes modifications ne sont toutefois pas permanentes et peuvent être résorbées par un traitement thermique au cours duquel les greffons sont détachés de la paroi des nanotubes.

L'étude des processus de défonctionnalisation thermique a donné lieu à plusieurs découvertes. Tout d'abord, il a été démontré qu'environ 90% de la conductance initiale des SWNT étant fonctionnalisés par des groupements phényles sont retrouvés suite à un recuit à 770 K (pour tous les SWNT, métalliques et semi-conducteurs confondus). Par ailleurs, la réalisation de plusieurs cycles de fonctionnalisation/défonctionnalisation a permis de mettre en évidence, par des mesures électriques, la présence de défauts résiduels sur la paroi après la défonctionnalisation. Ceux-ci ont également été constatés en spectroscopie Raman. Leurs signatures sont l'augmentation du ratio de l'intensité de

la bande D par rapport à celle de la bande G, ainsi que le changement des intensités relatives des bandes RBM présentes dans un échantillon massif de SWNT.

La défonctionnalisation thermique de dérivés SWNT-dichlorométhylènes a ensuite été effectuée. Une étude de TDS a démontré que la stabilité thermique de ce type de dérivé est légèrement inférieure à celle des dérivés SWNT-phényles. En effet, les maximums respectifs de désorption ont été enregistrés à 500 et 600 K, dans des conditions expérimentales identiques. Ces valeurs ne sont pas modifiées par une variation du diamètre des SWNT, du moins dans l'éventail testé (dérivés phényles : $\varnothing_{\text{moyen}} = 0,81, 0,93$ et $1,3$ nm; dérivés dichlorométhylènes: $\varnothing_{\text{moyen}} = 0,81$ et $0,93$ nm). D'autre part, les défauts résiduels observés par spectroscopie Raman après la défonctionnalisation des dérivés SWNT-dichlorométhylènes semblent plus importants en nombre que ceux observés avec les dérivés SWNT-phényles pour un taux de greffage similaire.

Par ailleurs, bien que les mécanismes de défonctionnalisation n'aient pas fait l'objet de recherche avancée au cours de cette thèse, une étude de thermodésorption a permis de confirmer qu'un couplage des groupements phényles se produit à la surface des SWNT lors d'un recuit. Il s'agit d'une information importante puisque l'élucidation des mécanismes de défonctionnalisation pourrait contribuer au développement de méthodes minimisant la formation de défauts irréversibles.

Dans un ordre d'idée plus appliqué, la polyvalence et la réversibilité de la fonctionnalisation covalente par unités phényles ont été mises à profit afin de développer une méthode d'assemblage positionnel de réseaux de SWNT. Celle-ci, basée sur l'établissement de forces électrostatiques entre les greffons des SWNT et le substrat, s'est avérée à la fois efficace et sélective quant à l'emplacement des SWNT sur le substrat. Finalement, l'application de cette méthode à la fabrication de transistor à effet de champs a été réalisée avec des résultats très prometteurs.

En ce qui attrait aux DWNT, une étude spectroscopique a permis de vérifier que la fonctionnalisation covalente par des unités phényles s'effectuait exclusivement sur leur

paroi externe. Par la suite, des mesures électriques sur des DWNT FET individuels ont montré que le transport de courant dans ce type de nanotube est assuré par les deux parois de façon similaire. De plus, il a été prouvé que la signature électrique des DWNT FET individuels avant et après la fonctionnalisation par des groupements phényles est caractéristique de l'agencement *nanotube interne@nanotube externe* des DWNT, seuls les M@M et M@Sc ne pouvant pas être distinguées l'une de l'autre.

9.2 Perspectives de travaux futurs

Suite aux travaux présentés dans cette thèse, il apparaît intéressant d'étudier plus en détail certains aspects de la fonctionnalisation covalente.

Premièrement, il a été remarqué que la défonctionnalisation des nanotubes laisse derrière elle quelques défauts irréversibles sur la paroi de graphène. Ceux-ci empêchent de retrouver totalement les propriétés originales des CNT. Une meilleure compréhension de leur formation pourrait permettre de les minimiser. Ce but pourrait être atteint, par exemple, par des études de microscopie à effet tunnel examinant la nature de ces défauts et leur évolution en fonction de la température. L'effet des conditions de fonctionnalisations pourrait également être regardé.

Deuxièmement, plusieurs facettes de la fonctionnalisation covalente par des groupements méthylènes pourraient être approfondies. Il serait tout d'abord pertinent d'étudier son effet sur la conductance des CNT. En effet, selon des études théoriques,¹ celui-ci aurait un impact beaucoup plus faible que le greffage d'unités phényles. Cela n'a toutefois jamais été confirmé par des mesures expérimentales. Un autre aspect de cette fonctionnalisation qui devrait être examiné de plus près est l'effet du diamètre sur la température de défonctionnalisation. En effet, l'absence de dépendance qui est observée au cours de cette thèse est surprenante à cause de la forme pontée du greffon. Elle ne bénéficie à ce jour d'aucune explication solide. L'augmentation de la gamme de diamètres testés procurerait de nouvelles informations et pourrait contribuer à

démystifier ce phénomène. Par ailleurs, une caractéristique des greffons méthylènes n'ayant pas encore été étudiée expérimentalement est leur faculté potentielle à former deux configurations à la surface du CNT, soit une configuration ouverte et une configuration fermée. Les répercussions de ces dernières sur les propriétés des CNT devraient être différentes. Ils seraient par conséquent importants de comprendre les paramètres influençant la prédominance d'une configuration par rapport à l'autre. La première étape de cette étude serait d'identifier une signature propre à chaque configuration. Ceci pourrait probablement être réalisé par spectroscopie infrarouge.²

Troisièmement, la méthode d'assemblage positionnel présentée au Chapitre 5 pourrait être améliorée. Tout d'abord, il a été observé que plusieurs greffons iodophényles ne sont pas convertis en acides 2-(phénylamino)pentadioïques. Cela pourrait être amélioré en optimisant les réactions chimiques qui sont utilisées. En plus, le fait d'effectuer deux réactions chimiques distinctes sur les CNT occasionne une perte de matériel non négligeable. Par conséquent, il serait judicieux d'utiliser une réaction monotopie. Cette solution permettrait également de minimiser l'utilisation des ultrasons. Les CNT fonctionnalisés seraient alors plus longs, ce qui améliorerait les performances électriques des réseaux assemblés. Ensuite, un autre paramètre à optimiser est l'homogénéité des réseaux. Ceci pourrait être réalisé par l'ajout d'une étape de centrifugation. En effet, une centrifugation de la solution des CNT dans le DMF/THF immédiatement avant l'immersion du substrat permettrait d'augmenter le pourcentage de CNT individuels adsorbés et d'éliminer la présence des gros amas de nanotubes.

Quatrièmement, il a été découvert que la fonctionnalisation covalente des DWNT est sélective envers la paroi externe et qu'elle permet l'identification de la nature électrique des deux parois. Ceci devrait être exploité pour étudier les processus physiques se déroulant dans cette structure, comme le couplage des deux parois ou les transferts d'énergie entre celles-ci. Son utilisation à court terme dans la fabrication de marqueurs et de capteurs chimiques devrait aussi être envisagée.

9.3 Pertinence des résultats dans le contexte des nouvelles technologies

La modification des propriétés optiques et électriques des SWNT survenant suite à une fonctionnalisation covalente apparaît souvent comme un désavantage lors de l'utilisation des SWNT fonctionnalisés en nanoélectronique et en biotechnologie. Par conséquent, une attention particulière a été portée durant cette thèse aux moyens possibles afin de les minimiser. À la lumière des résultats obtenus, deux solutions apparaissent particulièrement prometteuse.

La première stratégie proposée consiste à défonctionnaliser les SWNT lorsque les greffons ne sont plus nécessaires. En effet, un traitement thermique permet de résorber la fonctionnalisation covalente, que ce soit par des groupements phényles ou des groupements dichlorométhylènes, et de retrouver en grande partie les propriétés originales des SWNT. Ce procédé est compatible avec les applications où la fonctionnalisation est utilisée afin d'optimiser la fabrication du produit final, par exemple lors de l'assemblage de dispositifs électroniques. Une fois la fabrication terminée, les groupements greffés ne sont plus utiles et peuvent donc être éliminés. L'efficacité de cette stratégie a d'ailleurs été prouvée durant cette thèse via la fabrication de transistors à effet de champ de réseaux de SWNT.

La deuxième stratégie suggérée est l'utilisation de nanotubes à double paroi (DWNT). En effet, il a été montré que les réactions chimiques n'attaquent que le nanotube externe, laissant intact la structure de la paroi interne. Les répercussions de la fonctionnalisation covalente sur les propriétés de ce type de nanotubes sont donc beaucoup plus faibles que celles observées avec les SWNT. Par exemple, les DWNT conservent généralement une meilleure conductivité que les SWNTs. Le recours aux DWNT apparaît donc particulièrement avisé pour les applications utilisant les fonctionnalités des greffons, comme les marqueurs ou les capteurs chimiques.

Somme toute, les différents résultats obtenus au cours de cette thèse ont clarifié plusieurs aspects de la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone par des groupements phényles ou par des groupements dichlorométhylènes. En utilisant ce savoir, des méthodes permettant de contourner les désavantages de la fonctionnalisation covalente tout en conservant ses avantages y ont été présentées. Par conséquent, le potentiel de la fonctionnalisation covalente comme outil pour faciliter l'intégration des nanotubes de carbone aux nouvelles technologies s'en trouve accru.

9.4 Références

- ¹ Lee, Y.; Marzari, N. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 116801.; Park, H.; Zhao, J.; Lu, J. P. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 916.; López-Bezanilla, A.; Triozon, F.; Latil, S.; Blase, X.; Roche, S. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 940.; Margine, E. R.; Bocquet, M.; Blase, X. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3315.
- ² Li, R.; Shang, Z.; Wang, G.; Pan, Y.; Cai, Z.; Zhao, X. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. **2002**, *583*, 241.

Annexe I Contribution de l'auteur pour les articles présentés aux Chapitres 4, 5 et 7

I.I Contribution de l'auteur à l'article «Probing the Reversibility of Sidewall Functionalization Using Carbon Nanotube Transistors»

- Fonctionnalisation et défonctionnalisation des SWNT
- Caractérisation complète des SWNT FET
- Caractérisation des échantillons massiques présentés dans le supplément
- Interprétation des résultats
- Réalisation de l'expérience de thermodésorption en collaboration avec R. Martel
- Rédaction de l'article en collaboration avec R. Martel

I.II. Contribution de l'auteur à l'article «Thermal Chemistry of Methylene- and Phenyl-Functionalized Carbon Nanotubes»

- Fonctionnalisation et défonctionnalisation des SWNT
- Caractérisation des échantillons par spectroscopie Raman et par TGA-MS
- Caractérisation de certains échantillons par XPS
- Interprétation des résultats (spectroscopie Raman , XPS, TGA-MS, TDS)
- Rédaction de l'article en collaboration avec R. Martel.

I.III. Contribution de l'auteur à l'article «Directed Assembly of SWNT by Electrostatic Interactions and its Application for Making Network Transistors»

- Développement de la méthode d'assemblage
- Fonctionnalisation et défonctionnalisation des SWNT
- Fonctionnalisation des substrats par APS et Me₃APS
- Fabrication des SWNT FET
- Caractérisation des SWNT par spectroscopie d'absorption dans le visible et le proche infrarouge
- Caractérisation des SWNT par spectroscopie Raman, en collaboration avec M. Paillet
- Caractérisation des substrats de APS et de Me₃APS par XPS
- Caractérisation électrique des SWNT FET
- Imagerie des dépôts de SWNT par microscopie électronique à balayage
- Rédaction de l'article en collaboration avec M. Paillet et R. Martel

Annexe II Contribution des différents chercheurs ayant participé aux travaux du Chapitre 8

Janie Cabana

Fonctionnalisation des SWNT FET, des DWNT FET et des films de DWNT

Imagerie MEB et AFM de dispositifs DWNT FET

Mesures électriques sur les SWNT FET

Interprétation des mesures de transport

Delphine Bouilly

Imagerie MEB et AFM de dispositifs DWNT FET et SWNT FET

Mesures électriques sur les DWNT FET

Interprétation des mesures de transport

François Meunier

Spectroscopie Raman des DWNT FET et des films de DWNT

Interprétation des données de spectroscopie Raman

Maxime Desjardins-Carrière

Spectroscopie Raman de DWNT FET

François Lapointe

Spectroscopie d'absorption dans le proche infrarouge des films de DWNT

Interprétation des données de spectroscopie d'absorption

Francis L. Larouche

Imagerie AFM de dispositifs DWNT FET

Matthieu Paillet

Fabrication des dispositifs DWNT FET

Imagerie AFM de dispositifs DWNT FET

Elyse Adam

Fabrication des dispositifs SWNT FET

Philippe Gagnon

Fabrication et purification des films de DWNT

Annexe III Informations supplémentaires pour l'article «Probing the Reversibility of Sidewall Functionalization Using Carbon Nanotube Transistors»

Auteurs: Janie Cabana et Richard Martel

Affiliation : *Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe et département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128 Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3T 1J4, Canada.*

Material

The I-V characteristics are obtained using an Agilent B1500 Semiconductor Parameter Analyzer. The Raman spectra were acquired using a Renishaw Invia MicroRaman Spectrometer. The Raman spectrometer uses laser lines tuned at wavelengths of 514.5 nm and 633 nm. The thermogravimetric analysis was performed using a TA instruments TGA Q500 Thermogravimetric Analyzer. All the solvents are reagent grade. The 4-iodoaniline (98%) and isoamyl nitrite (> 95%) are purchased from Sigma Aldrich and used without purification.

Experimental procedure

The experiment has been carried out in a period of about two months. The transfer characteristics of the pristine and the defunctionalized SWNT FET were taken within two hours past the annealing process.

Diazonium reaction: In a typical experiment, SWNT FET devices were placed in a dry flask containing *p*-iodoaniline (0.92 g) that was purged in nitrogen. The mixture was heated to 80°C at which point isoamyl nitrite (2,5 ml) was added. The heating was continued for 3h. Finally, the SWNT devices were rinsed in DMF, acetone, isopropanol and deionized water.

SWNT FET fabrication: SWNT produced by the laser-ablation method are dispersed from a dichloroethane suspension on n⁺-doped silicon coated with 150 nm of SiO₂.^{1,2} The Si wafer acts as the back-gate electrode. Titanium contacts, 50 nm in thickness, were patterned using conventional optical lithography and lift-off techniques. The devices were then annealed under vacuum (4×10^{-5} mbar) in an oven at 500 °C for one hour and further exposed for 15 sec to trifluoroacetic acid vapor in order to further reduce the contact resistance.³ All of the SWNT FET measured are on the same wafer and therefore exposed to the same treatment.

Thermodesorption experiment: A few drops of a solution of f-SWNT in THF was let to evaporate onto Si(100) substrate. The sample was then annealed in high vacuum (10^{-7} Torr) at 650 °C with a rate of 2 °C/s.

Raman measurements on bulk SWNT deposited on oxide surface

The experimental procedure for the functionalization and defunctionalization of SWNT FET was reproduced on bulk SWNT samples deposited onto SiO₂ in order to verify that our results are consistent with other published data⁴ and that the covalent reaction proceeded accordingly using our experimental set-up. To do so, two drops of a solution of SWNT in THF was let to evaporate onto SiO₂ substrate. The substrate was then submitted to the functionalization and defunctionalization procedure used for the transistor study. Because of the higher density of SWNT onto the surface, we were able to obtain better signal in Raman, which results in a higher resolution and sensitivity compared to the spectra taken directly on the SWNT FET (Figure A). Two different

laser lines at 514.5 and 633 nm have been used in order to probe both the semiconducting and the metallic SWNT. In concordance with the so-called Kataura plot⁵, the Raman at 514.5 nm is in resonance with the semiconducting nanotubes of our sample. This is confirmed by considering the two sharp features display by the tangential mode around 1600 cm^{-1} . Furthermore, the metallic nanotubes of our sample are probe by the laser line at 633 nm and this is visible through the large asymmetric band around 1550 cm^{-1} that was assigns to Breit-Wigner-Fano interferences specific to metallic SWNT. In Figure A, the ratio D/G-bands in the f-SWNT spectra has significantly increased relative to the pristine SWNT, which confirms the attachment of phenyl adducts onto the sidewalls for both the metallic and the semiconducting nanotubes. Upon the defunctionalization, the original features of pristine SWNT are completely recovered except that the form of the D-band is now slightly sharper. This phenomenon needs proper studies to be explained and could be related to the accumulated defects reported here.

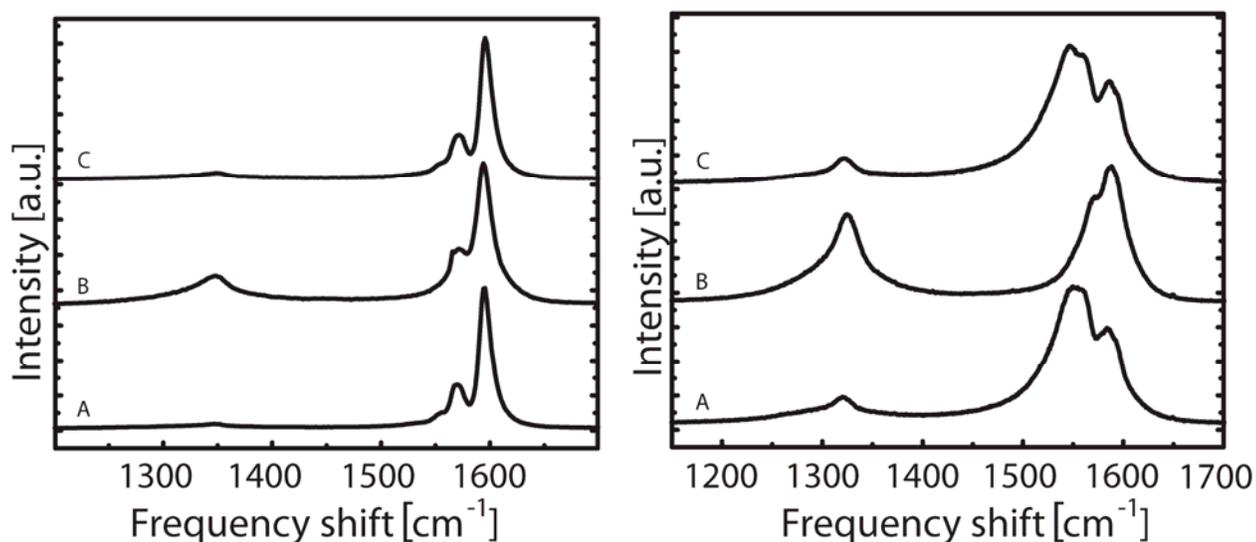


Figure A: Raman spectra of A) pristine SWNT B) f-SWNT C) d-SWNT. The reaction cycle has been made on bulk nanotubes deposited on oxide surface. The spectra shown on the left panel are taken with a laser line of 514.5 nm and probe only the semiconducting nanotubes, The spectra on the right panel are acquired at 633 nm and probe only the metallic nanotubes.

The choice of the conditions for the defunctionalization reaction, i.e. 500 °C for 1 hour, has been thoroughly tested using Raman and thermodesorption techniques. For the Raman study, the samples have been characterized using laser lines at 633 nm and 514.5 nm in order to probe the metallic and semiconducting species respectively. We compare in Figure B the Raman spectra of the resulting defunctionalized nanotubes after annealing in vacuum (10^{-5} mbar) at 500 °C for 1 h, 500 °C for 6 h (Figure B, spectra A and B) and 640 °C for 4 h (Figure B, spectra C). The three graphs are very equivalent and display same D-band/G-band ratio. Therefore, an annealing at 500 °C for one hour is largely sufficient to ensure the thermal defunctionalization, but yet low enough to avoid complication due to high thermal processes such as defect reconstruction or modification of the nanotube-metal contacts.

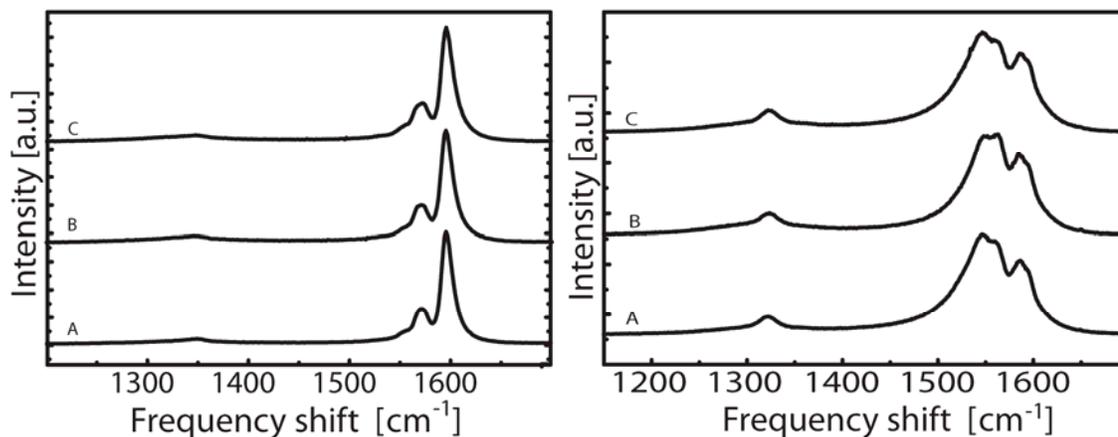


Figure S2: Raman spectra of A) d-SWNT defunctionalized under annealing at 500 °C for 1h B) d-SWNT defunctionalized under annealing at 500 °C for 6 h C) d-SWNT defunctionalized under annealing at 640 °C for 4 h. The annealing has been made on bulk nanotubes deposited on oxide surface. The spectra shown on the left panel are taken with a laser line of 633 nm and probe only the metallic nanotubes. The spectra on the right panel are acquired at 514.5 nm and probe only the semiconducting nanotubes.

Transfer characteristics of typical d-SWNT field-effect transistors

The transfer characteristics in Figure C illustrate the effect of the defunctionalization on the electrical behaviour of the SWNT FET for typical defunctionalized SWNT after two reaction cycles and show. The SWNT FET, are the same as in Figure 1 of the Communication. Both the ON and OFF states have slightly decreased compare to the pristine SWNT FET.

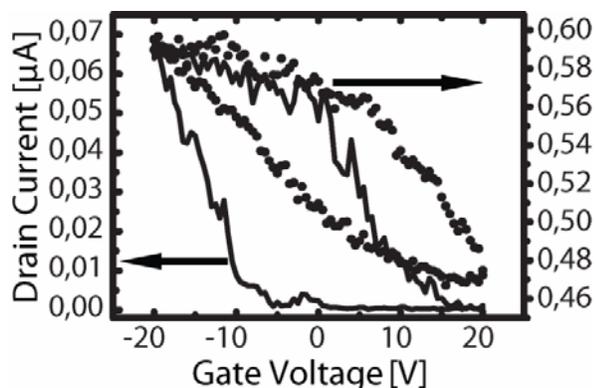


Figure C: Transfer characteristic of typical nanotube field-effect transistors taken after the second reaction cycle. A fully semiconducting SWNT FET is displayed by the solid line while a SWNT FET composed of semiconducting and metallic nanotubes is represent by the dotted line.

References

- ¹ The SWNT were prepared by laser ablation. They were used without further treatment and were dispersed in dichloroethane by a short exposure to ultrasound.
- ² Martel, R., Schmidt, T., Shea H. R., Hertel, T.; Avouris, Ph. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2447.
- ³ Auvray, S.; Borghetti, J.; Goffman, M.; Filoramo, A.; Derycke, V.; Bourgoin J. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 5106.
- ⁴ Dyke, C. ; Tour, J. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 812.
- ⁵ Jorio, A.; Fantini, C.; Pimenta, M. A.; Capaz, R. B.; Samsonidze, G. G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Jiang J.; Kobayashi, N.; Gruneis, A.; Saito, R. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 075401.

Annexe IV Informations supplémentaires de l'article « Thermal Chemistry of Methylene- and Phenyl-Functionalized Carbon Nanotubes »

Auteurs : Janie Cabana, Stéphane Lavoie et Richard Martel

Affiliation : *Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe et
département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128 Succursale Centre-
ville, Montréal, Québec, H3T 1J4, Canada.*

Raman Spectroscopy

The Raman spectra at 785 nm light excitation of the pristine (a), (d), iodophenyl functionalized (b), (e), and iodophenyl defunctionalized SWNT (c), (f), are presented in Figure A for the HipCo and the CoMoCat samples, respectively. No RBM band could be seen for iodophenyl functionalized CoMoCat samples. The Figure B present the Raman spectra at 785 nm light excitation of the pristine (a), (d), dichloromethylene functionalized (b), (e), and dichloromethylene defunctionalized SWNT (c), (f), for the HipCo and the CoMoCat samples. The RBM region of the pristine HipCo SWNT in Figure 1a is slightly different than the one presented in Figure 2a. This is explained by the use of a different batch of HipCo SWNT for the methylene functionalization than the one used for the phenyl functionalization.

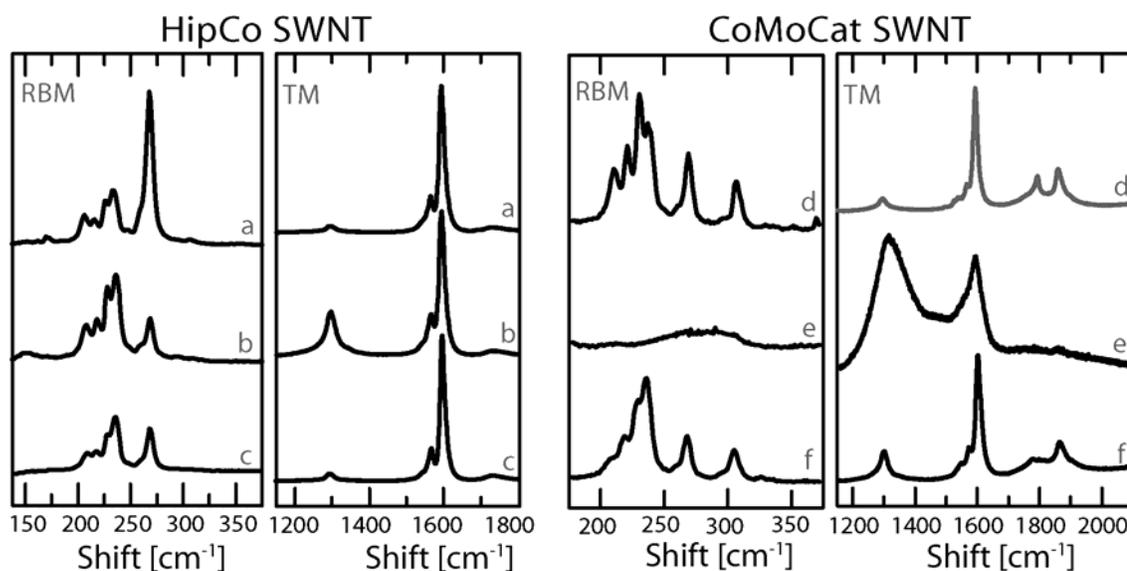


Figure A. Raman spectra at 785 nm laser excitation of HipCo and CoMoCat SWNT. Respectively: (a) and (d) for the pristine; (b) and (e) for the iodophenyl functionalized and (c) and (f) for the iodophenyl functionalized after an annealing at 770 K. The region of the Radial breathing mode (RBM) is normalized with the intensity of the band at 268 cm^{-1} for the HipCo sample and at 235 cm^{-1} for the CoMoCat sample. No band could be seen in the functionalized CoMoCat sample. The region of the Tangential Modes (TM) is composed of the D-band (1310-1320 cm^{-1}) and the G-bands (1540-1590 cm^{-1}). Its intensity is normalized with the intensity of G bands.

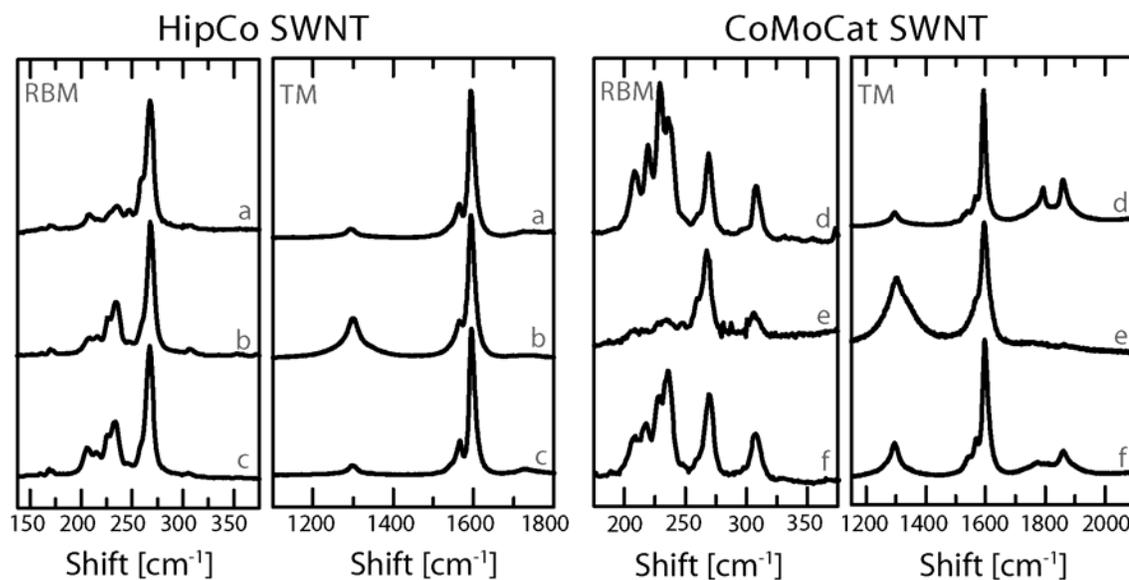


Figure B. Raman spectra at 785 nm laser excitation of HipCo and CoMoCat SWNT. Respectively: (a) and (d) for the pristine; (b) and (e) for the dichloromethylene functionalized and (c) and (f) for the dichloromethylene functionalized after an annealing at 770 K. The region of the Radial breathing mode (RBM) is normalized with the intensity of the band at 286 cm⁻¹ for the HipCo sample and at 338 cm⁻¹ for the CoMoCat sample. The region of the Tangential Modes (TM) is normalized with the intensity of G bands.

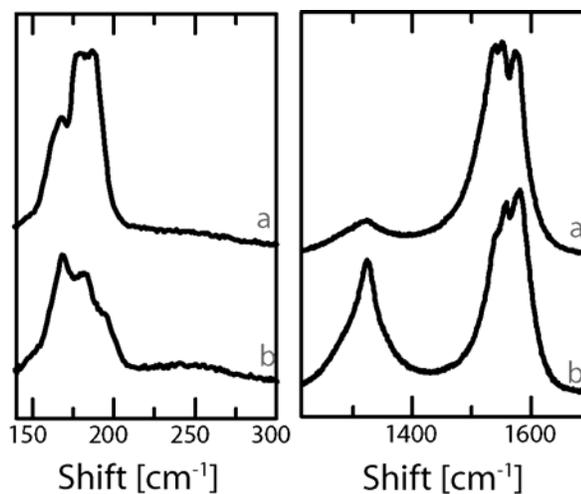


Figure C. Raman spectra at 785 nm laser excitation of the pristine CNR SWNT (gray) and phenyl functionalized CNR SWNT (b).

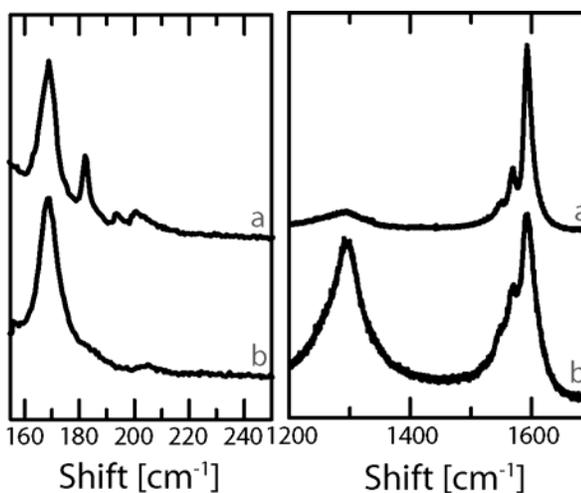


Figure D. Raman spectra at 785 nm laser excitation of the pristine CNR SWNT (a) and phenyl functionalized CNR SWNT (b).

TDS spectra of pristine SWNT

In order to ensure that the intensity observed in the TDS spectra of the functionalized SWNT (Figure 2 and 5) comes from the detachment of the addends, we measure the TDS spectra of the pristine SWNT for $m/e=77$ (corresponding to the phenyl cation) and

for $m/e=47$ (corresponding to the fragment of CCl^+). The spectra are shown in Figure E for the HipCo SWNT and in Figure F for the CoMoCat SWNT. A pre-heat treatment of 5min was done at 400 K to remove excess of residual solvent.

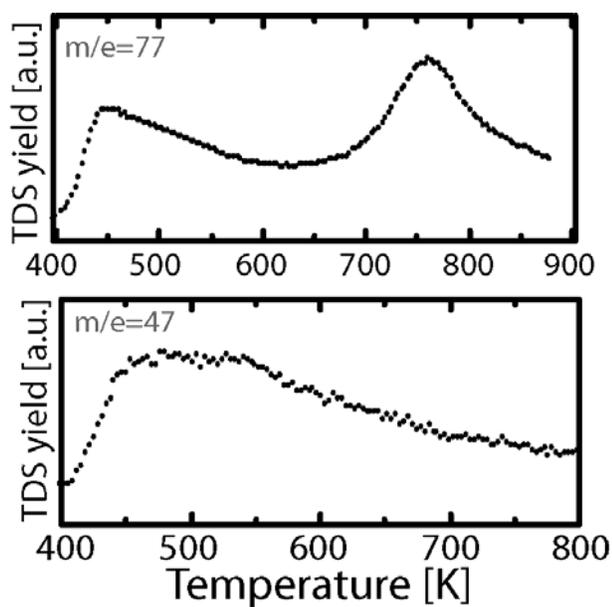


Figure E. TDS spectra of the pristine HipCo SWNT for $m/e=77$ (Top) and for $m/e=47$ (Bottom) at a heating rate of 1 K/s. The samples have been heated 5 min at 400 K prior to the acquisition.

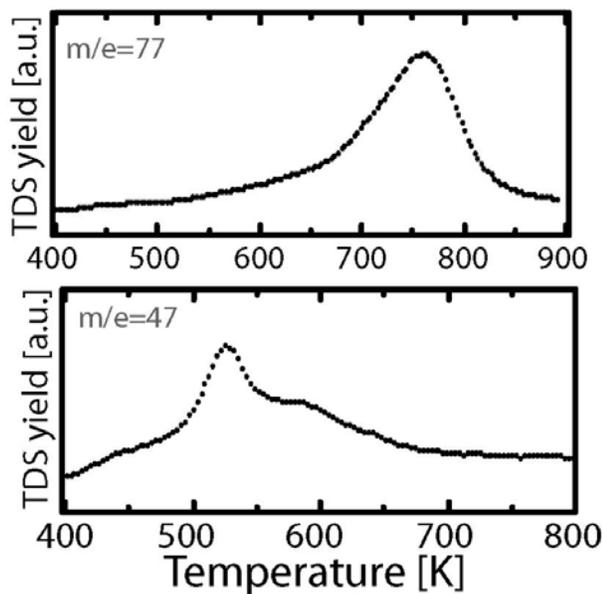


Figure F. TDS spectra of the pristine CoMoCat SWNT for $m/e=77$ (Top) and for $m/e=47$ (Bottom) at a heating rate of 1 K/s. The samples have been heated 5 min at 400 K prior to the acquisition.

In the TDS spectra of the pristine HipCo SWNT (Figure E), both m/e show an increase of the background from 400 to 450 K. This background probably comes from solvent trapped in the SWNT deposit that has not been removed during the pre-heat treatment. In the $m/e=47$ spectra, no other desorption was observed which confirms that the peak observed at 500 K in the functionalized SWNT comes from the dichloromethylene addends. In the $m/e=77$ spectra, a desorption occurs at 700 K, but none at 600 K, which confirms that the peak observed at 600 K in the functionalized SWNT comes from the iodophenyl addends.

The TDS spectra of the pristine CoMoCat SWNT is presented in Figure F for $m/e=77$ (Top) and $m/e=47$ (Bottom). For $m/e=77$, a desorption also occurs at 700 K, but none at 600 K, which confirms that the peak observed at 600 K in the functionalized SWNT comes from the iodophenyl addends. The TDS spectra of the pristine CoMoCat SWNT for $m/e=47$ is more complicated. It shows a thin peak at 520 K and a large one at

~560 K. However, these desorptions are different from the large peak at 500 K observed in the dichloromethylene-SWNT.

XPS spectroscopy

Table A. Quantification of iodine and carbon in the iodophenyl-HipCo SWNT from a survey XPS spectrum

<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>Height Counts</i>	<i>At. %</i>
I3d5	621.86	41024.62	1,72
C1s	285.12	121455.72	98,28

Table B. Quantification of iodine and carbon in the iodophenyl-CoMoCat SWNT from a survey XPS spectrum

<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>Height Counts</i>	<i>At. %</i>
I3d5	619.74	130028.62	5.30
C1s	284.93	124288.68	94.70

Table C. Quantification of the degree of functionalization of the dichloromethylene-HipCo SWNT from high resolution a XPS spectrum

<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>Height Counts</i>	<i>At. %</i>
C1s	285.02	16125.21	98.65
Cl2p	200.87	453.72	1.35

Table D. Quantification of the degree of functionalization of the dichloromethylene-CoMoCat SWNT from high resolution a XPS spectrum

<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>Height Counts</i>	<i>At. %</i>
C1s	285.03	18357.53	98.72
Cl2p	200.88	600.01	1.28

Annexe V Informations supplémentaires pour l'article «Directed assembly of SWNT by electrostatic interactions and its application for making network transistors»

Auteurs: Janie Cabana, Matthieu Paillet et Richard Martel

Affiliation : *Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe et département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128 Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3T 1J4, Canada.*

XPS Analyses

XPS measurements were carried out with a VG ESCALAB 3 Mark II apparatus using a Mg K X-rays (1253.6 eV) operating at 15 KV and 20 mA .

Functionalized SWNT

The SWNT analysis were performed on powder deposits place on gold. Chemical shift were calibrated using the Au 4f peak. A single survey scan spectrum (0–1200 eV) and a narrow scans (250-680eV) were recorded for each sample at a pass energy of 1 eV and an electron take off angle of 0°.

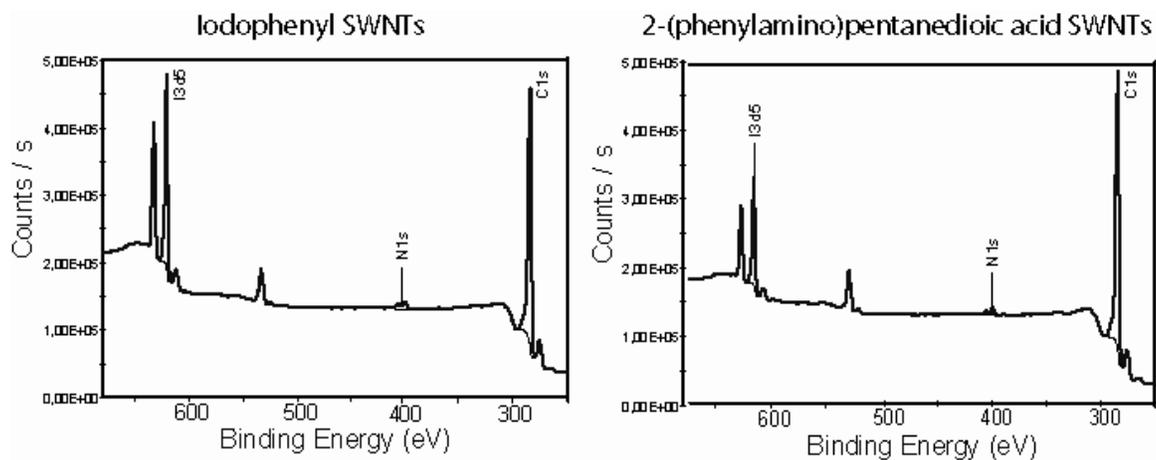


Figure A. XPS survey of functionalized SWNT used for the quantification of the addends on the sidewall.

Table A. Quantification of the carbon, the nitrogen and the iodine contained in iodophenyl-SWNT and 2-(phenylamino)pentanedioic acid-SWNT

Component	Atomic %	
	Iodophenyl-SWNT	2-(phenylamino)pentanedioic acid-SWNT
I 3d5	3.70	1.96
N 1s	2.86	2.47
C 1s	93.44	95.57

Functionalized Substrates

The XPS of the substrates was performed at a collection angle of 0° . The chemical shift was calibrated using the hydrocarbon peak (285 eV). A survey scan spectrum (0–1200 eV) and a high resolution scan were recorded for each sample at pass energy of 1 eV and 0,05eV respectively.

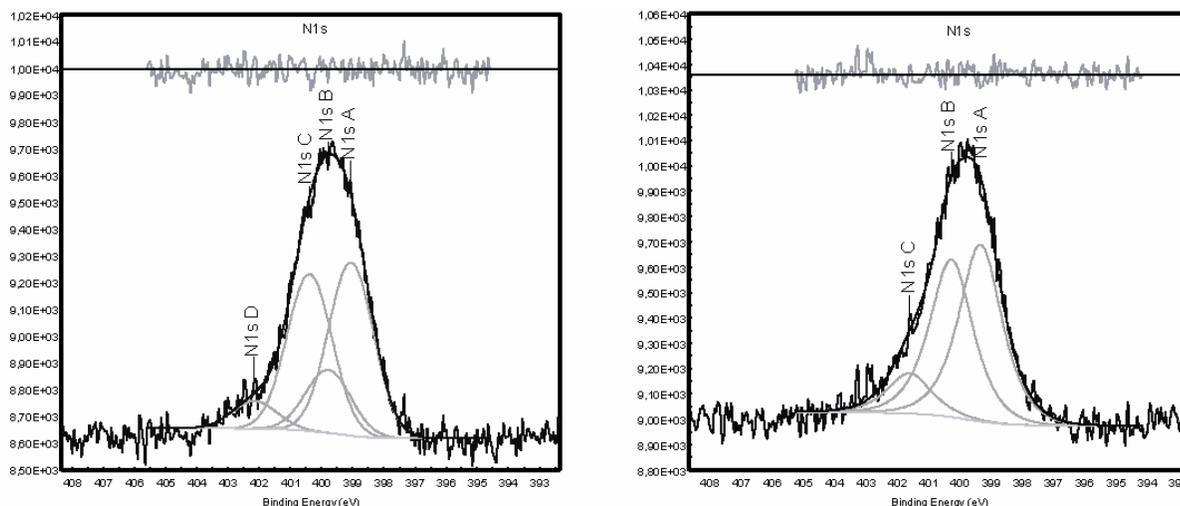


Figure B. XPS High resolution spectra of the N1s region of the APS substrate (left) and the Me3APS substrate (right).

Annexe VI Guide pour l'étude de la fonctionnalisation covalente

Le tableau suivant présente un sommaire des techniques de caractérisation utilisées pour étudier la fonctionnalisation covalente au cours de la thèse. Leur avantages et désavantages y sont résumés.

Tableau A : Guide des techniques de caractérisation de la fonctionnalisation covalente

Technique	Aspect étudié & Signature	Caractéristiques
Spectroscopie Raman de résonance	<p>Niveau de désordre dans la paroi des CNT <i>Variation du ratio d'intensité bande D / bande G</i></p> <p>Sélectivité de la réaction <i>Variation de l'intensité relative des bandes RBM</i></p>	<p>Sensibilité : très haute</p> <p>Seul les CNT résonnants sont observés et peuvent être analysés</p> <p>Préparation des échantillons : aucune pour les études sur une poudre; réalisation d'un système de repérage sur le substrat lors de l'étude d'un dépôt de CNT</p>
Spectroscopie d'absorption visible-NIR	<p>Niveau de désordre dans la paroi des CNT <i>Variation simultanée de l'intensité de toutes les bandes d'absorption</i></p> <p>Sélectivité de la réaction <i>Variation de l'intensité relative des bandes d'absorption</i></p>	<p>Sensibilité : haute</p> <p>L'ensemble des CNT sont observés et peuvent être analysés, contrairement à la spectroscopie Raman</p> <p>Préparation des échantillons : centrifugation des solutions (état liquide); préparation des films de CNT (état solide)</p> <p>Plus la centrifugation est forte, plus les bandes d'absorption seront définies</p> <p>Applicable à l'étude de la sélectivité seulement si l'échantillon présente une large distribution des diamètres des CNT</p>

Courbes de transfert des FET	Niveau de désordre dans la paroi des CNT <i>Variation de la conductance</i>	Sensibilité : très haute Préparation des échantillons : fabrication des dispositifs FET
Spectroscopie de thermodésorption	Stabilité thermique <i>Analyse des courbes de désorption</i>	Sensibilité : moyenne; il faut travailler avec un échantillon massif Rapidité d'exécution variable selon l'instrument Identification de la structure des molécules désorbées
XPS	Densité de greffage <i>Concentration relative d'un atome marqueur* placé sur le greffon par rapport au carbone présent dans l'échantillon**</i> Stabilité thermique <i>Variation du signal associé aux greffons</i>	Sensibilité : très haute, particulièrement lorsque l'atome marqueur présente un grand facteur de sensibilité Préparation des échantillons : utilisation directe de la poudre de CNT ou dépôt de CNT sur un substrat conducteur Rapidité d'exécution variable selon l'instrument Le greffon doit posséder un atome marqueur Il est très difficile de tenir compte de la présence d'impuretés carbonées ce qui peut occasionner un pourcentage d'erreur plus ou moins important sur la densité de greffons selon la pureté de l'échantillon

* Un atome marqueur est un atome présent exclusivement sur le greffon

**une correction est apportée afin de tenir compte du carbone contenu dans le greffon

