



HAL
open science

Synthèse de nanotubes, graphène et hybrides par PECVD et arc électrique

Aichata Kane

► **To cite this version:**

Aichata Kane. Synthèse de nanotubes, graphène et hybrides par PECVD et arc électrique. Matériaux. Université Paris-Nord - Paris XIII; Université des sciences, de technologie et de médecine (Nouakchott), 2021. Français. NNT : 2021PA131020 . tel-03430020

HAL Id: tel-03430020

<https://theses.hal.science/tel-03430020v1>

Submitted on 16 Nov 2021

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

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

Université Sorbonne Paris Nord, Institut Galilée
Université de Nouakchott AL-Aasriya
THÈSE
Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS NORD
&
DE L'UNIVERSITE DE NOUAKCHOTT AL-AASRIYA
Discipline Génie des Procédés

Soutenue publiquement par :
Aichata KANE

Le Jeudi 25 mars 2021 (14h heure de Paris)

Titre

**SYNTHESE DE NANOTUBES, GRAPHENE ET
HYBRIDES PAR PECVD ET ARC ELECTRIQUE**

Directeur de thèse : M. Samir FARHAT
Codirecteurs: M. Aliou Hamady BARRY et M. Mourad Salim CHERIF

Jury

Mme Souad AMMAR-MERAH	Rapporteur : Professeur Université de Paris, Paris, France
M. Mohamed Lamine GAYE	Rapporteur : Professeur Université de Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD), Dakar, Sénégal
M. Mohamed Abderrahmane SANHOURY	Examineur : Maître de conférences, HDR Université de Nouakchott Al Aasriya, Nouakchott, Mauritanie
M. Aliou Hamady BARRY	Codirecteur de thèse: Professeur Université de Nouakchott Al Aasriya, Nouakchott, Mauritanie
M. Mourad Salim CHERIF	Codirecteur thèse : Professeur Université Sorbonne Paris Nord, Paris, France
M. Samir FARHAT	Directeur thèse: Maître de conférences, HDR Université Sorbonne Paris Nord, Paris, France

Thèse préparée en co-tutelle entre le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux
LSPM, CNRS-UPR 3407, Villetaneuse et le Département de Chimie, Faculté des Sciences et
Techniques de l'Université de Nouakchott AL-Assriya, BP 880, Nouakchott, Mauritanie

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1. Etat de l'art	3
<i>I- Généralités sur le carbone</i>	3
<i>II- Les nanotubes de carbone</i>	11
II.1 Nanotubes mono-paroi (SWCNTs)	12
II.2 Nanotubes multi-parois (MWCNTs)	18
<i>III- Le graphène</i>	20
<i>IV- Les hybrides</i>	24
IV.1 Hybrides à base de nanotubes	24
IV.2 Hybrides à base de graphène	31
<i>V- Procédés de synthèse</i>	33
V.1 Procédés CVD et PECVD	33
V.2 Procédé par arc électrique	39
<i>VI- Modélisation</i>	44
VI.1 Modélisation du procédé CVD.....	44
VI.2 Modélisation du procédé par arc électrique	47
<i>VII- Conclusions</i>	49
<i>Bibliographie du Chapitre 1</i>	50
Chapitre 2. Nanotubes hybrides par PECVD	61
<i>I- Dispositif expérimental</i>	62
I.1 Procédé PECVD.....	62
I.2 Protocole expérimental	65
a) Barrière de diffusion SiN ₂ , Al ₂ O ₃ et SiO ₂ /Si lithographiée.....	65
b) Dépôt du catalyseur.....	67
c) Démouillage et croissance des nanotubes hybrides	69
<i>II- Résultats</i>	73
II.1 Croissance de CNTs sur des supports barrière de diffusion SiN ₂ et Al ₂ O ₃	73
a) Effet de la température et du support-barrière sur le démouillage du film catalyseur....	73
b) Croissance des CNTs-h sur les substrats barrière SiN ₂ , Al ₂ O ₃	77

II.2 Croissance localisée de CNT-h.....	82
<i>III- Modélisation du procédé PECVD</i>	83
III.1 Position du problème	83
III.2 Chimie homogène.....	85
III.3 Chimie de surface	89
III.4 Résultats	92
<i>V- Conclusions</i>	105
<i>Bibliographie du Chapitre 2</i>	107
<i>Chapitre 3. Graphène et hybrides de graphène par arc électrique</i>	112
<i>I- Contexte de l'étude</i>	112
<i>II- Dispositif expérimental</i>	113
II.1 Le procédé par arc électrique.....	113
II.2 Protocole expérimental	120
a) Préparation de ZnO	120
b) Synthèse du graphène et ses hybrides GrCu et GrZnO.....	122
<i>III- Résultats</i>	124
III.1 Synthèse du graphène	125
III. 2 Synthèse d'hybrides graphène-cuivre GrCu.....	131
a) Effet de l'intensité du courant	135
b) Effet de la quantité de cuivre	136
III.3 Synthèse d'hybrides graphène-oxyde de zinc GrZnO.....	142
<i>IV- Modélisation du procédé arc électrique</i>	146
<i>V- Discussion</i>	158
<i>VI- Conclusions et perspectives</i>	159
<i>Bibliographie du Chapitre 3</i>	161
<i>Conclusions générales et perspectives</i>	166

ABBREVIATIONS

1D	Unidimensionnel
2D	Bidimensionnel
3D	Tridimensionnel
Al ₂ O ₃	Alumine
CNTs-h	Nanotube hybride
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
DWCNT	Nanotube à double-parois
EELS	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (electron energy loss spectroscopy)
Fe ₃ C	Carbure de fer (cemenntite)
GaAs	Arséniure de gallium
Gr	Graphène
GrCu	Hybride graphène-cuivre
GrH	Hybride de graphène
GrH	Hybride de graphène
GrM	Graphène-métal
GrSC	Graphène-semi-conducteur
GrZnO	Hybride graphène-oxyde de zinc
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
HF/BF ₃	Fluorure d'hydrogène/Trifluorure de bore
HNO ₃	Acide nitrique
KMnO ₄	Permanganate de potassium
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
MWCNT	Nanotube multi-parois
NP	Nanoparticule
CNT	Nanotube de carbone
OsO ₄	Tétraoxyde d'osmium
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
Plasma DC	Plasma à courant continu
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
rGO	Oxyde de graphène réduit
SiN ₂	Nitride de silicium
SiO ₂	Oxyde de silicium
SWCNT	Nanotube mono-paroi
VACNT	Nanotubes de carbone verticalement alignés
ZnO	Oxyde de zinc

Introduction générale

Les nanotubes de carbone et le graphène sont des matériaux carbonés nanométriques présentant une symétrie (1D) et (2D) respectivement. Ils ont ouvert la voie à l'étude d'autres nanostructures 1D (nanotubes BN et BCN, nanofils), aux matériaux 2D (graphène, dichalcogénures de métaux de transition, nitrure de bore, ...) et leurs hétérostructures avec des retombées importantes en recherche fondamentale et appliquée. Ces recherches focalisent l'intérêt aussi bien sur la connaissance des propriétés fondamentales de ces nano-objets, tant au niveau individuel, que leur manipulation pour le développement de dispositifs comme l'émission sous champ pour les forêts de nanotubes et l'absorption d'ondes radar pour le graphène et ses hybrides.

Une voie de recherche des plus convoitées consiste à développer des procédés pour leur synthèse. Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur CVD et d'arc électrique permettent aujourd'hui, la production de nanotubes verticalement alignés (VACNT) et de graphène, respectivement. Toutefois, la synthèse contrôlée de ces matériaux est indispensable pour envisager les applications visées.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse dont l'objectif est d'apporter une meilleure compréhension à ces deux procédés en adoptant une méthodologie fondée sur l'expérimentation et la modélisation.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres. Le **Chapitre 1** est un état de l'art pour présenter les nanotubes de carbone et le graphène, leurs structures, propriétés et procédés de synthèse. Nous y introduirons également un certain nombre de concepts pour la modélisation. Le **Chapitre 2** rapporte le travail effectué en synthèse, caractérisation et modélisation du procédé PECVD pour la croissance et le remplissage de nanotubes. En particulier, le réacteur PECVD y est décrit et les protocoles de synthèse détaillés. Le choix du catalyseur Co/Pd a été dicté par

des études antérieures au LSPM dans la perspective de remplir partiellement les nanotubes avec un matériau magnétique comme le cobalt pour des applications en spintronique. Le **Chapitre 3** est consacré à l'étude du procédé par arc électrique pour la synthèse de graphène et deux de ses hybrides à base de cuivre et d'oxyde de zinc. Le choix de ces deux matériaux est justifié par leurs propriétés intéressantes, leurs disponibilités et leurs bas prix. Conceptuellement d'abord, nous avons choisi un métal et un semiconducteur. Leur association avec le graphène offre alors une perspective séduisante. La **Conclusion générale** permet de revenir sur les principaux résultats de cette thèse en donnant quelques perspectives.

Chapitre 1. Etat de l'art

Les nanotubes de carbone et le graphène constituent les briques élémentaires des nanosciences et de la nanotechnologie. Outre leur importance historique dans la genèse du carbone, ils ont façonné la science moderne dans des domaines aussi variés que la physique fondamentale et appliquée, la chimie, les sciences des matériaux ou la biologie. Ils forment un système modèle pour l'étude du transport électronique à une et à deux dimensions et constituent également de nouveaux défis pour l'étude des phénomènes interfaciaux et les relations entre procédés et propriétés d'usage. Dans ce chapitre, les structures, morphologies, propriétés et applications des nanotubes et du graphène seront brièvement présentées. De même, les différents procédés menant à leur synthèse seront passés en revue avec une attention particulière aux procédés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et par arc électrique utilisés dans notre étude pour respectivement synthétiser des structures et des hybrides de nanotubes de carbone et de graphène. Ce chapitre se terminera par une revue bibliographique sur la modélisation de la croissance de ces nouveaux nanomatériaux carbonés.

I- Généralités sur le carbone

L'abondance relative de l'élément carbone arrive au quatrième rang dans le système solaire et au sixième dans tous l'univers. Toutefois, le carbone est très peu abondant sur terre avec une composition massique de 0.2% et seulement un dix neuvième rang. Il existe dans la croûte terrestre à la teneur moyenne de 180 ppm, la plupart du temps sous forme de composés, et dans l'atmosphère, sous forme de CO₂, CO et de méthane. Le carbone a **trois isotopes** : ¹²C (98,89 %), ¹³C (1,11 %) et des traces de ¹⁴C, lequel est formé à partir de ¹⁴N dans la haute atmosphère, du fait du bombardement de neutrons. Cependant, le carbone doit son importance au fait qu'il forme à lui seul plus de composés que tous les éléments réunis du tableau périodique, car il peut se lier facilement à d'autres atomes pour former des chaînes et des cycles complexes. Les composés du carbone sont innombrables, ce qui a conduit à créer un domaine particulier pour les étudier : la « Chimie Organique ». En effet, les atomes de

carbone ont une grande aptitude à créer des liaisons covalentes, pour former des composés organiques *via* des enchaînements carbonés. Ainsi, il suffit de le combiner avec H, O et N pour former des millions de molécules avec une masse moléculaire pouvant avoisiner 100 000 voire 1 000 000 ; on parle alors de macromolécules. Le carbone est par ailleurs un élément nécessaire à l'existence des êtres vivants dans le sens où il intervient dans l'échange constant de carbone en forme de CO₂, notamment lors de la photosynthèse, ou dans la composition de l'ADN. De même, le carbone intervient majoritairement dans la composition des ressources énergétiques principales de la planète comme le pétrole et le gaz naturel qui, par vapocraquage, donnent les grands intermédiaires de la pétrochimie comme les oléfines (éthylène, propylène) et les aromatiques (benzène, toluène, xylène) à l'origine de milliers de produits de la vie courante : matières plastiques, fibres synthétiques (polyester, nylon), caoutchouc, médicaments, cosmétiques, etc... . Le carbone est le sixième élément chimique du tableau périodique. Il appartient à la famille des cristallogènes. Il est connu depuis la préhistoire puisqu'il existe sous forme de suie et de charbon de bois issus de la combustion. En 1772, Lavoisier démontra que le diamant n'est autre que du carbone arrangé de manière périodique. De son côté, Carl Wilhelm Scheele découvrit en 1779 une autre structure cristalline du carbone qui se trouve être le graphite. Ces deux structures furent les premiers allotropes naturels du carbone jusqu'à ce que la découverte des fullerènes, relance de façon spectaculaire la recherche de nouveaux allotropes du carbone. En 1984, Richard Smalley de l'Université Rice à Houston reçut une demande d'Harry Kroto, chimiste à l'Université du Sussex au Royaume Uni, pour utiliser son réacteur à faisceau laser supersonique. L'idée était de simuler, sur terre, la fabrication d'un type spécial de molécules de carbone issues de l'atmosphère des étoiles géantes rouges riches en carbone. En effet, Kroto avance l'hypothèse que l'abondance du carbone dans les géantes rouges est le produit de la fusion thermonucléaire de l'hélium, en particulier du processus *triple-alpha* intervenant dans une étoile à la fin de sa vie. L'hélium se formant dans les noyaux des étoiles suite à la réaction en chaîne proton-proton, se transforme en carbone par un processus appelé *triple-alpha*, dans lequel, trois particules alpha (⁴₂He) sont transformées en carbone (¹²₆C) en passant par le béryllium (⁸₄Be) comme illustré sur la Figure 1.1.

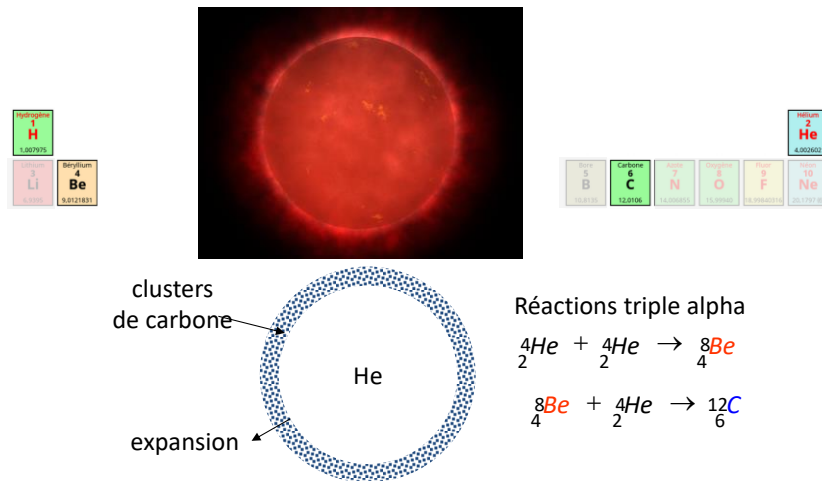


Figure 1.1. Formation du carbone dans les géantes rouges par la fusion thermonucléaire de l'hélium *via* le processus *triple-alpha*. Le tableau périodique montre la position relative des atomes impliqués : H, He, Be et C.

L'expérience qui a conduit à la découverte des fullerènes est schématisée sur la Figure 1.2. Un faisceau laser ablate un disque en graphite rotatif, produisant un plasma d'atomes et d'ions de carbone vaporisés dans de l'hélium. Les produits de l'ablation sont analysés par spectroscopie de masse et montrent des pics pairs plus intenses que les pics impairs et un pic intense attribué à C_{60} et un pic moins intense attribué à la molécule C_{70} avec soixante-dix atomes. Une hypothèse formulée considérait que les 60 atomes de carbone étaient répartis à la surface d'une sphère formant une structure hautement symétrique. Une hypothèse audacieuse. Smalley et ses co-auteurs montrent dans leur article que la distribution des agrégats contenant un nombre pair d'atomes de carbone compris entre 38 et 120 suit une loi gaussienne comme sur le spectre de masse de la Figure 1.2. La lettre dans la revue Nature [KRO1985] décrivant le C_{60} était séduisante mais n'a pas convaincu tous les scientifiques de la découverte de ce nouvel allotrope du carbone, puisque le processus d'ablation au laser ne produisait que d'infimes quantités de C_{60} . Le monde scientifique était sceptique! La pleine acceptation est venue lorsque Wolfgang Krätschmer de l'Institut Max Planck pour la physique nucléaire à Heidelberg en Allemagne, a réussi à synthétiser des fullerènes en quantités suffisantes par la technique de l'arc électrique. Ce procédé va permettre la caractérisation structurale définitive de ces molécules [KRA1990]. C'est cette même technique qui fut développée au LSPM anciennement appelé LIMHP, depuis 1998 pour la synthèse de nanotubes de carbone [FAR2001] et qui sera utilisée dans ce travail pour la synthèse du graphène et de ses hybrides.

En 1996, Smalley, Kroto et Curl ont été récompensés par le prix Nobel de chimie pour cette découverte majeure.

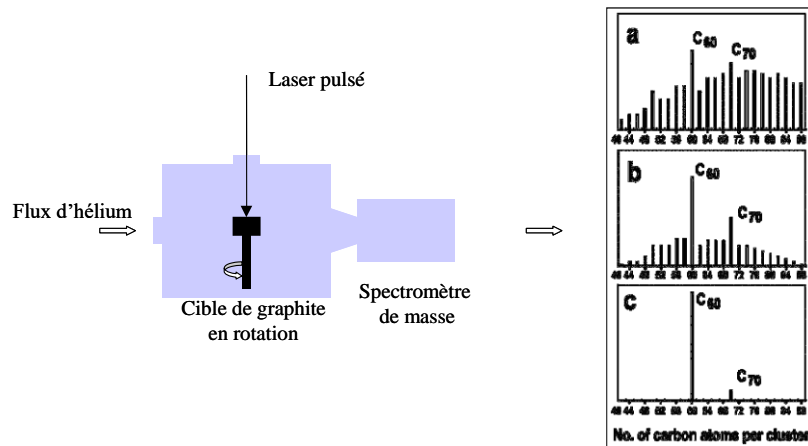


Figure 1.2. Schéma de principe de l'expérience de Smalley et spectres de masses obtenus avec différents paramètres du procédé. D'après Kroto *et al.*, [KRO85].

D'autres allotropes du carbone, comme les nanotubes de carbone (CNTs), ont été découverts en 1991. Ce sont des tubes nanométriques formés seulement de carbone qui mesurent, de quelques microns à quelques centimètres, de long et un à quelques nanomètres de diamètre. En 1952, Radushkevich et Lukyanovich ont observés grâce à la microscopie en transmission des suies de nanofibres de carbone et ont décrit cette nouvelle forme allotropique du carbone [RAD1952]. Plus tard, Oberlin *et al.*, ont observé cette même structure [OBE1976]. Ce n'est qu'en 1991 que les nanotubes ont été décrits et ainsi nommés par le scientifique japonais Iijima [IJJ1991]. Lors de l'analyse des sous-produits de l'arc électrique, utilisé au départ pour la synthèse des fullerènes C₆₀, S. Iijima a pu observer au microscope électronique en transmission (MET) un sous-produit localisé dans le dépôt qui croît sur la cathode. Les clichés au MET montrent alors des tubes creux, fermés à leurs extrémités et composés de carbone bien cristallisé. Ces structures particulières de diamètre nanométrique et de longueur micrométrique seront baptisés, **nanotubes de carbone multi-parois** (ou en anglais multi-walled carbon nanotubes MWCNTs). Les MWCNTs sont composés par des nanotubes de différents diamètres, emboîtés les uns dans les autres, à la manière de poupées russes. Par cette révélation, la découverte officielle des nanotubes de carbone lui était attribuée en 1991 par la société japonaise NEC. Depuis cette date, l'intérêt pour les nanotubes n'a fait que croître. Deux ans après, deux articles distincts d'Iijima *et al.*, et de Bethune *et al.*, ont décrit le processus de croissance des nanotubes de carbone mono-paroi (de l'anglais

single-walled carbon nanotubes SWCNTs) [III1993], [BET1993]. Qu'ils soient mono ou multi parois, ces cristaux unidimensionnels ont révolutionné le domaine de la nanotechnologie et constituent désormais des « building blocks » pour la confection de nano-objets. On pourrait alors s'interroger pourquoi le carbone est si riche en variétés allotropiques ? D'autres éléments tétravalents comme le silicium qui appartient à la même colonne que le carbone, n'ont pas cette propriété. Fait intéressant, en raison du rayon atomique faible du carbone, les électrons du carbone ont plus de labilité à s'hybrider que dans tout autre élément comme le silicium. Puisque l'hybridation électronique prédétermine la capacité des atomes de carbone à s'organiser, la structure atomique du carbone est alors stabilisée dans diverses configurations moléculaires, appelées allotropes, avec un large éventail de propriétés physiques. Avant les années 1980, seuls le graphite et le diamant étaient connus. A l'état fondamental, le carbone possède 4 électrons sur sa couche de valence ($2s^2, 2p^2$). Une fois excité, la configuration électronique du carbone devient ($2s^1, 2p^3$) ce qui conduit à trois types d'hybridations possibles : sp (linéaire), sp^2 (plane) et sp^3 (tridimensionnelle). Les orbitales hybrides résultantes sont des mélanges des orbitales atomiques où les orbitales adoptent la géométrie la plus symétrique possible. Ces différents degrés d'hybridation permettent au carbone d'établir des liaisons simples de types σ , doubles ou triples de types π . Le carbone peut ainsi se lier avec lui-même mais également avec d'autres atomes pour créer des molécules essentielles à la biochimie terrestre, comme les acides aminés ou les sucres. Ces molécules présentent des chiralités opposées et sont essentielles à la vie sur terre. Ainsi, cette propriété est typique au carbone. A titre d'exemple, le silicium, situé juste en dessous du carbone dans le tableau périodique donne des allotropes beaucoup moins stables que le carbone à savoir le silicène qui fut synthétisé pour la première fois en 2009 par Patrick Vogt, de l'Université technique de Berlin où les atomes de silicium forment des couches planes et le silicyne où ces atomes sont reliés en chaînes. Contrairement au graphène, le silicène n'est pas entièrement plan, avec des distorsions en forme de chaise dans les anneaux conduisant à des ondulations de surface ordonnées [JOS2014]. En poursuivant notre comparaison, l'abondance cosmique du carbone, dix fois supérieure à celle du silicium, suggère une plus grande variété de composants carbonés complexes à l'échelle du cosmos. Cela réduit également les possibilités d'une biochimie silicieuse. Par conséquent, l'unicité de l'élément carbone peut se manifester sous différentes formes allotropiques, avec des structures cristallographiques et électroniques variées, selon les conditions qui lui sont imposées. La Figure 1.3, résume les formes allotropiques du carbone les plus connues, à ce jour.

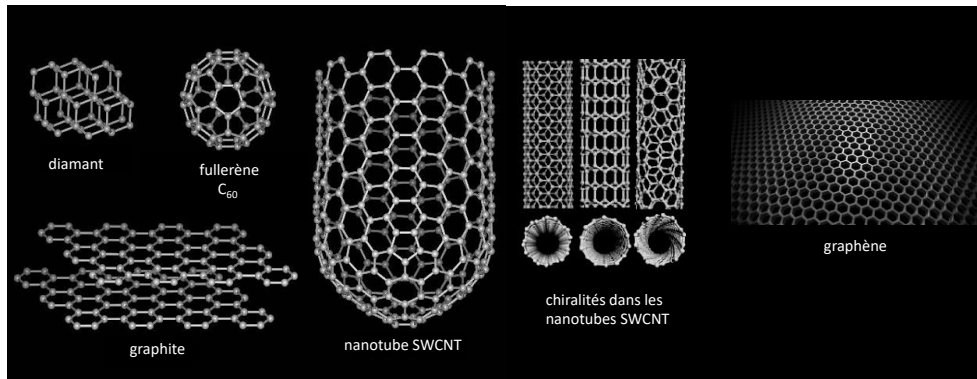


Figure 1.3. Formes allotropiques du carbone.

La disposition des atomes du carbone dans chaque cristal est la différence fondamentale entre ces structures. Ainsi, le carbone est hybridé sp^2 dans le graphite, $sp^{2+\epsilon}$ dans les fullerènes et les nanotubes, sp dans les carbynes et enfin sp^3 dans le diamant. Dans le cas des nanotubes de carbone et des fullerènes, les liaisons sont essentiellement de type sp^2 . Cependant, en raison de la courbure locale, les trois liaisons σ sont légèrement hors du plan. Par compensation, l'orbitale π se trouve délocalisée vers l'extérieur. Pour tenir compte de ce confinement quantique particulier, l'hybridation du carbone est généralement notée $sp^{2+\epsilon}$. Cela rend les nanotubes mécaniquement plus résistants, et thermiquement et électriquement plus conducteurs que le graphite. En comparaison, le **diamant** se forme dans des conditions de température et de pression très élevées les atomes de carbone sont hybridés sp^3 et chaque atome est relié de manière tétraédrique à quatre autres atomes de carbone par des liaisons covalentes dont la longueur est de 1.56 \AA , donnant ainsi une structure tridimensionnelle compacte avec des propriétés uniques. Le diamant est un matériau très dur, isolant électrique, très bon conducteur de chaleur et transparent à la lumière visible. Le **graphite** se forme dans des conditions de température et de pression normales. C'est la forme la plus abondante et la plus stable thermodynamiquement dans ces conditions. Les atomes de carbone y sont hybridés sp^2 . Chaque atome est lié à trois autres atomes voisins de manière plane (2D). Dans le graphite, les atomes s'organisent ainsi sous la forme de plans hexagonaux en nid d'abeille, appelés plans de graphène. Ces plans sont faiblement liés entre eux par des forces de van der Waals et séparés de 0.34 nm le long de la direction normale formant ainsi par empilement, une structure graphitique solide. Le graphite est mécaniquement très mou, très bon lubrifiant, bon conducteur électrique et conduit moyennement la chaleur. Il est opaque à la lumière visible. En continuant l'étude structurale, un **fullerène** est par définition une molécule en forme de cage convexe, contenant des faces hexagonales et pentagonales. Ces molécules peuvent contenir de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes de carbone [SAD2005]. La plus

connue de ces molécules est le C_{60} (Figure 1.4) qui a la forme et la symétrie d'un ballon de football où chaque atome de carbone est situé à l'un des 60 sommets d'un polyèdre, inscrit dans une sphère.

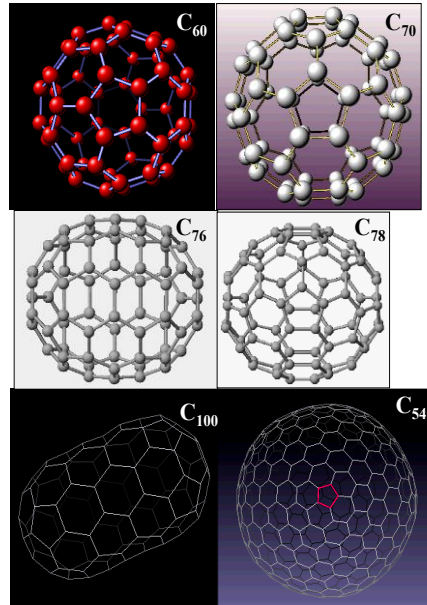


Figure 1.4. Structure de quelques fullerènes.

Cette molécule est constituée d'une monocouche d'atomes de carbone et peut être vue comme un feuillet de graphène enroulé en sphère. Pour assurer une courbure positive, certains des hexagones du graphène doivent être remplacés par des pentagones pour satisfaire le théorème d'Euler qui stipule sur la possibilité de fermer toute structure avec 12 pentagones et un nombre de $((n/2)-10)$ hexagones. Ainsi, pour un fullerène de formule chimique C_{2n} , il y a $(2n-20)/2$ hexagones et toujours 12 pentagones. Les fullerènes peuvent contenir quelques dizaines à quelques centaines d'atomes de carbone (C_{20} , C_{36} , C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{100} , C_{540} etc..). Parmi ces molécules, le C_{60} est la forme la plus stable. Dans cette molécule, chaque atome de carbone occupe l'un des 60 sommets d'un polyèdre régulier ayant la forme d'une sphère. Il est composé de 12 pentagones et de 20 hexagones à l'image d'un ballon de football. La molécule C_{70} a une forme ellipsoïdale contenant 12 pentagones et 25 hexagones. Un fullerène pur n'est pas conducteur électrique, cependant quand celui-ci est dopé avec un métal alcalin, sa conductivité atteint celle des métaux [CAL2008]. Il existe aussi d'autres formes de fullerènes appelées oignons fullerènes où les fullerènes sont disposés de manière concentrique avec des feuillets distants de 3.35 Å. Ces oignons fullerènes possèdent une conductivité électrique importante [CAL2008]. Le **nanotube de carbone** peut être défini comme une

feuille de graphène enroulée et fermée sur elle-même, formant un cylindre creux, composé uniquement d'atomes de carbone. Selon les méthodes d'assemblage, les CNTs peuvent être des nanotubes de carbone à simple paroi ou à parois multiples. Les CNTs à parois multiples représentent des nanotubes uniques imbriqués les uns dans les autres. Le nombre de parois ainsi que leur diamètre sont variables. Le nanotube central détermine le diamètre interne des nanotubes à parois multiples. La différence entre les rayons de deux feuillets voisins est proche de 0.34 nm. Enfin, le **graphène** a été découvert en 2004 par deux chercheurs de l'Université de Manchester: le professeur Andre Geim et le professeur Kostya Novoselov [NOV 2004]. Ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2010. Depuis, l'intérêt pour le graphène s'est poursuivi. Il a été isolé expérimentalement du graphite et sa découverte a suscité un énorme intérêt pour la recherche scientifique. Ainsi, jusqu'en 2004, le graphène n'était qu'un modèle théorique simplifié du graphite. Il est alors devenu la cinquième forme allotropique du carbone et constitue désormais l'élément structurel de base des autres formes allotropiques qui sont : le graphite, les fullerènes et les nanotubes, comme schématisé sur la Figure 1.5.

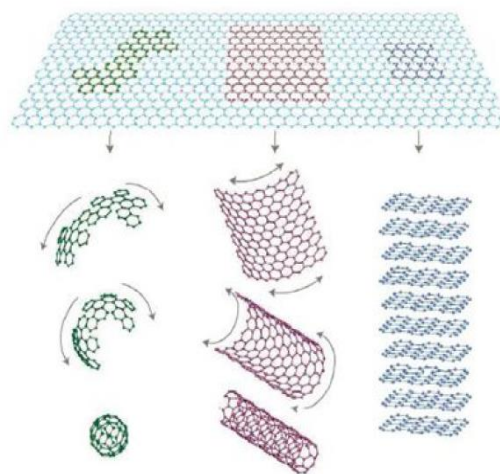


Figure 1.5. Le graphène est l'élément structurel de base aboutissant aux autres formes de carbone. D'après [GEI 2007].

Depuis la découverte des fullerènes, la richesse des variétés d'allotropes n'a cessé de croître et de bonnes perspectives sont en vue. La découverte des nanotubes et du graphène a ouvert de nouveaux domaines de la physique aux propriétés modulables et conjuguables à l'infini. D'autres allotropes apparentés à la famille des CNTs sont représentés sur la Figure 1.6, tels que les nanotorus, les nanobuds, les peapods, les nanotubes de Hackelites constitués

de cycles (5,6,7) et les Schwartzenes qui sont des structures tri-périodiques infinies de cycles (5,6,7) et qui sont encore seulement présumés mais pas encore observés expérimentalement.

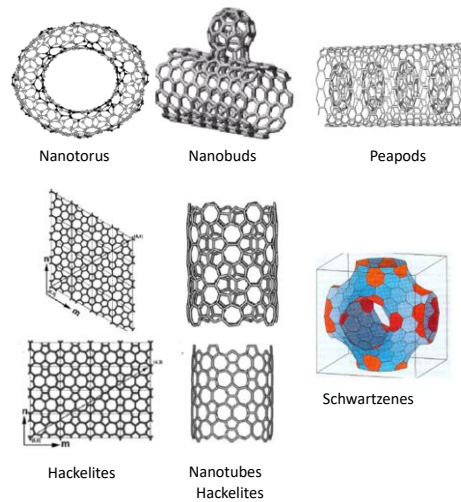


Figure 1.6. Autres structures carbonées. D'après [KAR2014], [PUR2014].

Les CNTs et le graphène ont une conjonction de propriétés uniques. Propriétés mécaniques extrêmes, propriétés électriques, propriétés d'émission sous champs, grande stabilité chimique. Mécaniquement, tout d'abord, les nanotubes sont extrêmement résistants avec un module de Young de près du Terra Pascal, soit deux cents fois celui de l'acier. Les nanotubes peuvent être courbés sans rompre, tressés ou tissés pour former des matériaux aux propriétés mécaniques intéressantes. Selon leur hélicité, les nanotubes peuvent-être conducteurs ou semi-conducteurs, avec une largeur de bande modulable. En raison de leur terminaison en pointe, les nanotubes émettent des électrons lorsqu'on les soumet à un champ électrique. Enfin, les nanotubes peuvent être remplis de l'intérieur avec des atomes hôtes par capillarité, ou fonctionnalisés sur leur surface externe par réduction des sels de diazonium, [MEN2016]. Ces potentialités justifient les nombreuses études expérimentales et théoriques consacrées aux nanotubes dans les laboratoires du monde.

II- Les nanotubes de carbone

Lors des recherches sur les fullerènes, l'équipe de Iijima mît au point un dispositif par arc électrique analogue à celui développé par Krätschmer, mais des métaux de transition (Fe, Ni, Co, ...) ont été incorporés à l'anode en graphite. L'analyse microscopique révéla la

présence, dans le dépôt recueilli à la cathode, des nanotubes de carbone. Ainsi, un nanotube de carbone (CNT) peut être décrit dans sa forme idéale comme un cylindre de graphène fermé sur chaque extrémité par la moitié d'une molécule de fullerène. Le diamètre d'un nanotube est de l'ordre de quelques nanomètres et la longueur peut atteindre jusqu'à plusieurs centimètres [LI2002], [ZHU2002], [WAN2006]. Ces objets présentent un rapport d'aspect très élevé. En fonction du nombre de cylindres contenu dans un CNT, les nanotubes sont classés en deux grandes familles : les nanotubes de carbone mono-paroi (*SWCNTs*) et les nanotubes de carbone multi-parois (*MWCNTs*) dont une variante intéressante constituée de deux parois, appelée double walled-carbon nanotubes ou (*DWCNTs*).

II.1 Nanotubes mono-paroi (SWCNTs)

Un CNT mono-paroi (SWCNT) est formé d'un seul cylindre de carbone. Ce sont des tubes de petits diamètres (typiquement 1 nm) et apparaissent enroulés et courbés collectivement plutôt que droits (Figure 1.7.a). Ils s'organisent généralement en fagots comme montré sur le cliché au TEM de la Figure 1.7.b.

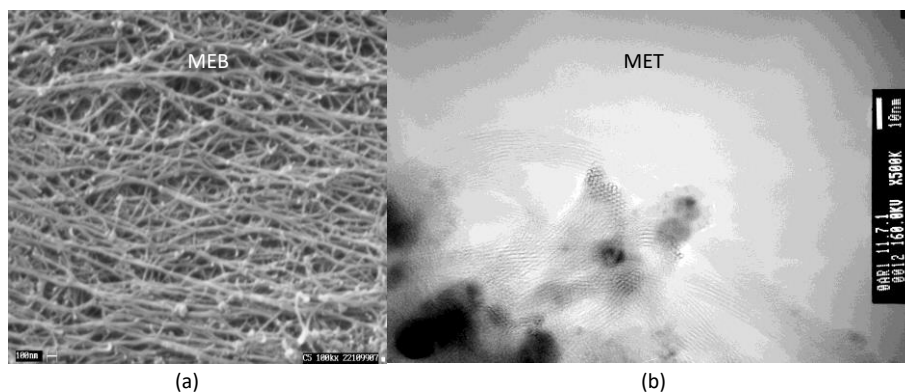


Figure 1.7. Images MEB et MET de nanotubes de carbone mono-paroi obtenus au LSPM par le procédé à arc électrique. (a) Cliché au MEB montrant des fagots de nanotubes mono-paroi courbés collectivement (échelle 100 nm) ; (b) Image haute résolution au MET montrant les fagots de nanotubes mono-paroi (échelle 10 nm). D'après [HIN2004].

Le catalyseur utilisé pour la croissance est généralement attaché aux nanotubes (Figure 1.8.a). Une image agrandie des nanotubes individuels est représentée sur la Figure 1.8.b. Elle montre la présence de carbone amorphe sur la paroi du tube. En général, un hémisphère de fullerène forme l'une de ces deux extrémités, et la seconde, est occupée par une particule métallique, utilisée comme catalyseur lors de la synthèse [BET1993]. La Figure 1.8.c montre une image

par microscopie à effet tunnel (en anglais, *scanning tunneling microscope*, *STM*), où on peut observer l'arrangement des atomes de carbone en hexagones sur la paroi d'un nanotube [SHO1977].

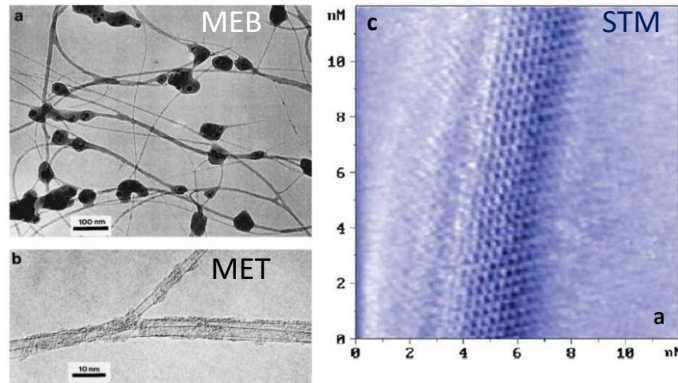


Figure 1.8. Images MEB, MET et STM de nanotubes de carbone mono-paroi. (a) zone montrant les nanotubes mono-parois et la présence du métal catalyseur [BET93] ; (b) Image haute résolution d'un nanotube mono-paroi [KIA1996] ; (c) Image d'un nanotube de carbone, obtenue par microscopie à effet tunnel [SHO1977].

Dans les nanotubes, comme dans les feuillets de graphite, les atomes de carbone sont liés par des liaisons covalentes et chacun possède trois voisins. Les premiers nanotubes observés par Iijima étaient constitués de plusieurs nanotubes emboîtés les uns dans les autres, ce sont les nanotubes multi-feuillets. Leurs diamètres varient de 4 à 30 nm pour des longueurs de l'ordre du micromètre ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$). En ajoutant au graphite de départ des métaux qui jouent le rôle de catalyseur, on peut synthétiser des nanotubes mono-feuillets, formés d'un seul feuillet de carbone et pouvant s'obtenir conceptuellement par l'enroulement d'une couche de graphène. Trois paramètres régissent alors la structure atomique du corps cylindrique d'un nanotube mono-feuillet : le rayon r , la longueur l et l'angle de chiralité θ qui détermine l'orientation de la feuille de graphène par rapport à l'axe du nanotube. Si θ vaut zéro, le nanotube est appelé nanotube "zigzag"; si θ vaut 30° , le nanotube prend le nom de "chaise" (Figure 1.9). Les deux formes zigzag et chaise sont achirales c'est-à-dire qu'elles présentent une symétrie miroir plane normale à l'axe du tube. Par opposition, tous les nanotubes d'angle θ différent de 0° et de 30° sont chiraux. La chiralité a un impact sur le transport des électrons qui se fait d'une manière unidirectionnelle dans les tubes et influence ainsi les propriétés électroniques des tubes qui varient entre celles d'un métal et d'un semi-conducteur. Ces

différents types de symétries (armchair, zigzag, chiral) sont caractérisés par l'emploi de deux indices (n, m) , dits indices de chiralité ou indices de Hamada. La chiralité d'un nanotube est définie en termes de vecteur chiral ou vecteur d'hélicité \vec{C}_h qui n'est autre que le vecteur qui relie deux points A et B pour former le tube.

Mathématiquement, le vecteur chiral est une combinaison linéaire des vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 dans le plan basal du réseau hexagonal du graphène.

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \quad 1.1$$

Ce vecteur \vec{C}_h indique la direction d'enroulement d'une feuille de graphène, dans laquelle un point de réseau B (m, n) est superposé avec une origine définie comme A $(0, 0)$ pour former le tube comme illustré sur la Figure (1.9.a). Il existe ainsi une infinité de configurations d'enroulement possibles (Figure 1.9.b) et autant de nanotubes possibles. Toutefois, afin de conserver la périodicité du réseau, les deux points formant la jointure du tube doivent être équivalents dans le réseau de Bravais.

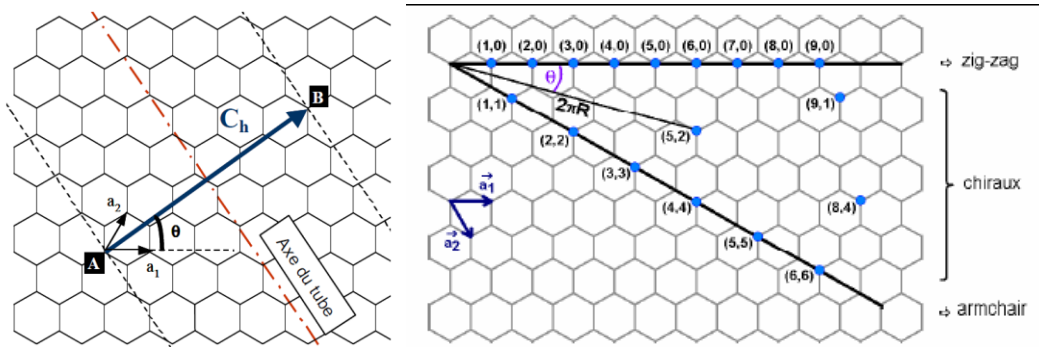


Figure 1.9. (a) Représentation schématique des différentes manières d'enroulement d'un nanotube mono-paroi ; (b) différentes configurations d'enroulement possibles.

Les indices de Hamada (n, m) , qui sont des nombres positifs entiers [HAM1992], définissent alors la structure du nanotube mono-paroi et permettent de calculer son diamètre à partir de la relation :

$$d = \frac{\|\vec{C}_h\|}{\pi} = \sqrt{3} a_{c-c} \frac{\sqrt{n^2 + 2nm + m^2}}{\pi} \quad 1.2$$

Où $\sqrt{3} a_{c-c}$ est la norme du vecteur unitaire a_1 ou a_2 et a_{c-c} la distance entre deux atomes de carbone qui vaut 1.44 \AA , [RIZ2009].

D'un autre côté, on peut calculer l'angle θ qui existe entre le vecteur chiral \vec{C}_h et le vecteur unitaire du plan de graphène \vec{a}_1 déterminant ainsi l'orientation de la feuille de graphène par rapport à l'axe du tube.

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad 1.3$$

Compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal, l'angle θ varie entre 0° et 30° et selon les indices chiraux ou l'angle θ , les configurations d'enroulement possibles peuvent être classés en 3 catégories, [YAN2007], [SHA2013]. Comme illustré sur la Figure 1.10, la symétrie d'un nanotube (n, m) peut également être caractérisée par la valeur de cet angle, comprise entre 0 et 30° . La microscopie à effet tunnel (*STM : Scanning Tunneling Microscopy*), combinée à la spectroscopie à effet tunnel (*STS : Scanning Tunneling Spectroscopy*), ont pu fournir simultanément des informations à la fois sur la structure atomique et les propriétés électroniques des nanotubes mono-feuillets. Il a été ainsi vérifié que les propriétés électriques d'un nanotube dépendent bien de son diamètre et de sa chiralité. Une évidence expérimentale à l'existence de plusieurs chiralités des nanotubes est donnée dans la Figure 1.11. En ce qui concerne les extrémités, la fermeture des tubes est permise par l'introduction de pentagones. En effet, ceux-ci ont pour effet de courber la surface du tube vers l'intérieur (courbure sphérique positive). Il faut six pentagones à chaque extrémité pour fermer complètement le nanotube. Les nanotubes peuvent être fermés par des extrémités coniques, polygonales ou demi sphériques. A titre d'exemple citons le nanotube $(5, 5)$ qui peut être clos par un demi- C_{60} , ou encore le $(9, 0)$ qui peut être fermé par un demi- C_{70} .

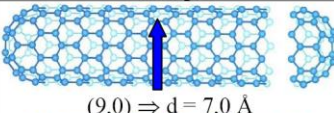
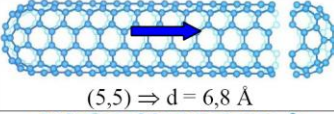
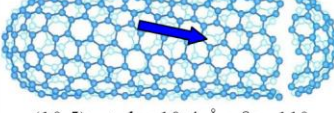
Symétrie	Indices	Angle de chiralité	Diamètre	Exemple
zigzag	$(n,0)$ $n = 0$ ou $m = 0$	$\theta = 0^\circ$	$d = a_{cc} \frac{\sqrt{3} m}{\pi}$	 $(9,0) \Rightarrow d = 7,0 \text{ \AA}$
armchair	(n,n) $n = m$	$\theta = 30^\circ$	$d = a_{cc} \frac{3n}{\pi}$	 $(5,5) \Rightarrow d = 6,8 \text{ \AA}$
chirale	(n,m) $n \neq m$	$0 < \theta < 30^\circ$ $\theta = \text{Arctan}\left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m}\right)$	$d = a_{cc} \frac{\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi}$	 $(10,5) \Rightarrow d = 10,4 \text{ \AA} ; \theta = 11^\circ$

Figure 1.10. Caractéristiques structurales d'un nanotube de carbone mono-feuillet en fonction de sa symétrie. $a_{c-c} = 1.44 \text{ \AA}$.

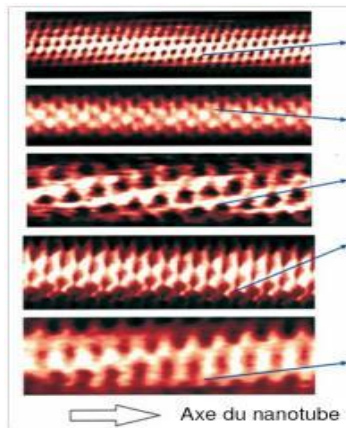


Figure 1.11. Images STM à résolution atomique de nanotubes mono feuillets individuels permettant une identification de la chiralité.

Du fait des interactions de van der Waals attractives entre parois, les nanotubes mono paroi ont la plupart du temps tendance à s'agglomérer en faisceaux de nanotubes appelés **fagots** montrés sur le cliché de microscopie en balayage de la Figure 1.7.a. Le nombre de tubes dans un fagot est généralement d'une vingtaine à une centaine de tubes. La distance, centre à centre, entre deux tubes est égale à deux fois le rayon, plus l'espace inter-tubes. Les fagots sont constitués de nanotubes de même diamètre, comme représenté sur le cliché de microscopie électronique en transmission de la Figure 1.7.b. On observe par contre une distribution de diamètres différente d'un fagot à un autre. Du fait de la présence de cycles non hexagonaux, il existe des défauts dans le réseau graphène constitutif d'une paroi, qu'il s'agisse d'un CNT mono-paroi (SWCNT) ou d'un CNT multi-parois (MWCNT). En effet, la présence de pentagone (p) introduit une courbure positive tandis qu'un heptagone (h) conduira à une courbure négative. La combinaison de plusieurs de ces défauts sur un tube peut induire un grand nombre de géométries particulières. Ainsi, une paire heptagone-pentagone peut provoquer une variation de diamètre et de chiralité le long du tube pouvant aboutir à des jonctions comme montré sur la Figure 1.12. En ce qui concerne les nanotubes mono feuillets, les propriétés électroniques sont principalement liées aux deux nombres entiers n et m qui définissent l'hélicité du tube ainsi que son diamètre. Les calculs théoriques sur des tubes infinis permettent de recenser les trois cas de figure suivants : (i) Les nanotubes de configuration armchair (n, n) sont métalliques. (ii) Les tubes (n, m) avec $n-m$ multiple de 3 non nul sont des semi-conducteurs de faible gap. (iii) Les autres nanotubes sont des semi-conducteurs à gap large ou des isolants. Plus généralement, on considère que les nanotubes de configuration (n, m) sont métalliques si $n-m$ est un multiple de 3. Dans le cas contraire, ils sont semi-conducteurs. La Figure 1.13 résume ces résultats. Grâce à toutes ces propriétés, les

nanotubes peuvent conduire à une "électronique moléculaire", dans laquelle les fonctions remplies actuellement par des composants creusés dans le silicium seraient remplies par des molécules. Les nanotubes conducteurs remplaceraient les fils en cuivre, alors que les nanotubes semi-conducteurs serviraient de composants fonctionnels.

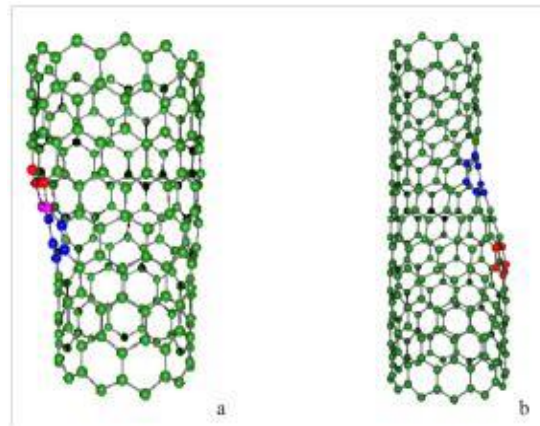


Figure 1.12. L'introduction d'une paire pentagone-heptagone provoque une variation de diamètre et de chiralité : (a) de (11,0) à (12,0) ; (b) de (9,0) à (12,0).

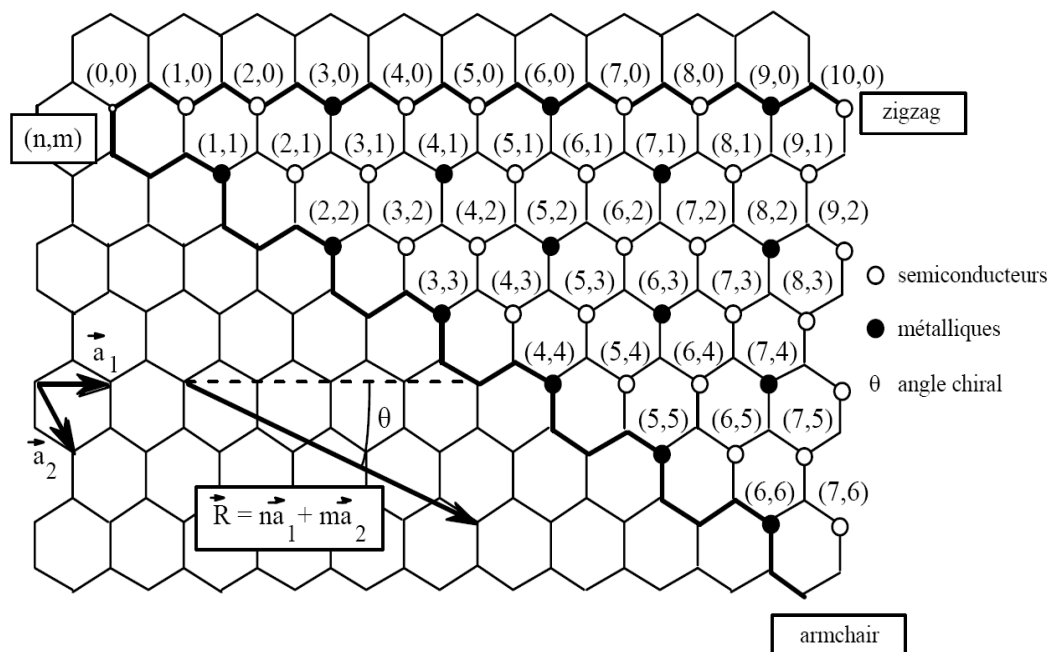


Figure 1.13. Propriétés électroniques des nanotubes de carbone d'indices de chiralité (n, m).

II.2 Nanotubes multi-parois (MWCNTs)

Ce sont les premiers nanotubes observés par Iijima en 1991. Un nanotube multi parois « parfait » peut être considéré comme un arrangement concentrique de plusieurs nanotubes mono-paroi séparés d'une distance de 3.4 Å, comme schématisé sur la Figure 1.14.a, le nanotube central détermine le diamètre interne du nanotube multi-parois et peut aller de 1 à 3 nm. Les nanotubes suivants s'arrangent autour du nanotube central et le diamètre externe dépend du nombre de feuillets composant le nanotube (Figure 1.14.b) et peut varier de 2 à 100 nm avec une longueur allant de ~100 nm à plusieurs centimètres.

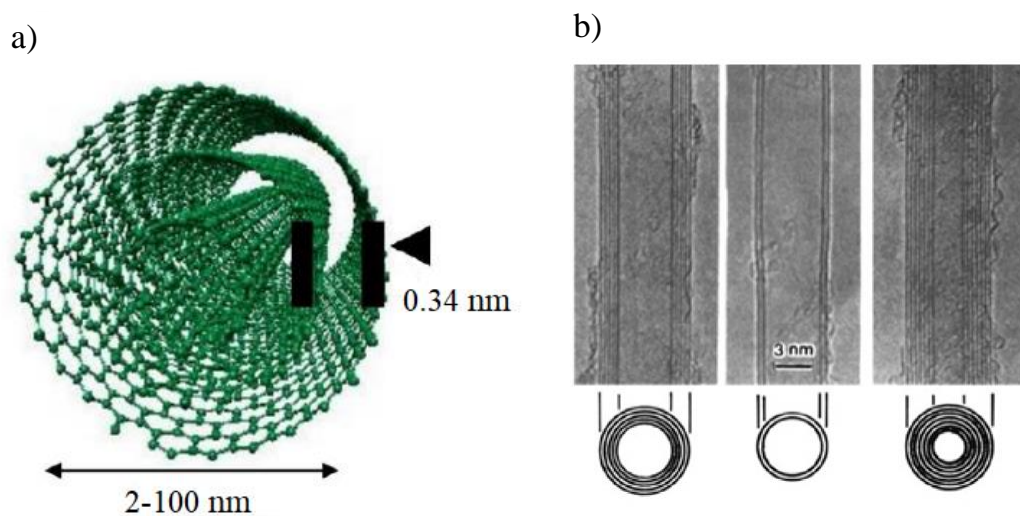


Figure 1.14. (a) Représentation schématique d'un nanotube de carbone multi-feuillets (multi-parois) ; (b) Images HRTEM obtenues par Iijima *et al.*, [IJI1991] de nanotubes multi-feuillets contenant respectivement cinq, deux puis sept feuillets.

Les CNTs multi-parois (MWCNTs) se présentent dans une variété de formes qui se manifestent à la fois dans les directions longitudinale et transversale [KAR2014]. Cependant, deux modèles ont été proposés pour décrire la structure transversale de ces nanotubes qui sont le modèle dit de « poupée russe » et le modèle dit du « parchemin ». Dans le premier, les CNTs mono-paroi (SWCNTs) sont imbriqués coaxialement les uns dans les autres comme l'indique la Figure 1.15.a. tandis que dans le second modèle (voir Figure 1.15.b), les MWCNTs sont définis comme un feuille de graphène enroulée sur elle-même de manière continue, comme un rouleau de papier. La mise en œuvre d'une structure particulière d'un nanotube multicouche dépend des conditions de synthèse. Les MWCNTs sont des métaux à

bande interdite nulle. La conduction électrique provient essentiellement de la coquille externe du nanotube multi-parois et la bande interdite nulle est due au diamètre externe du MWCNT [SHA2016].

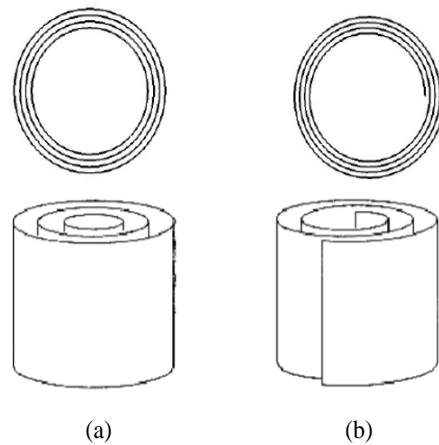


Figure 1.15. Structures de MWCNT modélisées en. (a) « poupée russe » ; (b) « parchemin ».

Presque tous les CNTs sont fermés à leurs deux extrémités. En accord avec le théorème d'Euler, cette fermeture est assurée par des pentagones assurant la courbure positive et par des heptagones donnant par endroits une courbure négative comme montré sur la Figure 1.16.

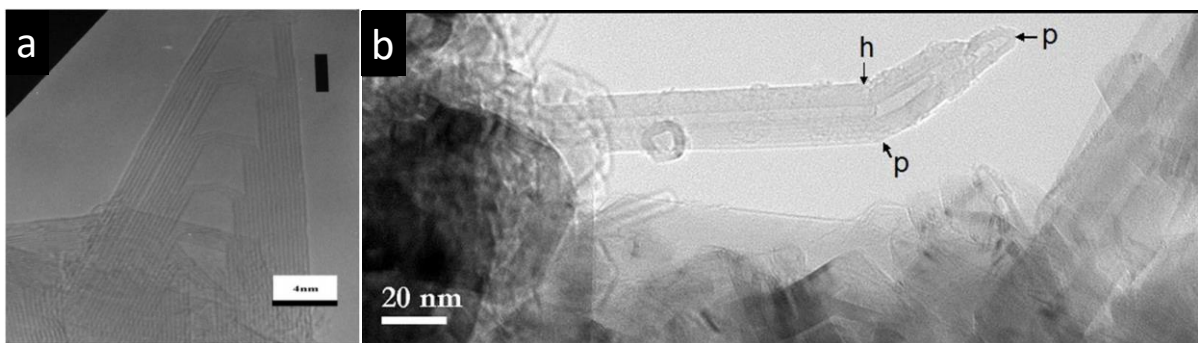


Figure 1.16. (a) Image MET d'un nanotube multi-paroi avec une extrémité en forme de cône ; (b) Image MET d'un nanotube multi-parois synthétisé au LSPM et montrant des pentagones (h) et des heptagones (p). D'après [QIU2004], [BEL2016] respectivement.

Une forme particulière de MWCNTs est observée dans les nanotubes à doubles parois obtenus par la superposition de deux nanotubes mono-feuillets disposés concentriquement (Figure 1.17). Ceci représente des avantages par rapport aux SWCNTs tel qu'une meilleure

stabilité envers les produits chimiques et une rigidité accrue avec une possibilité de dopage par intercalation entre les deux tubes [PFE2008]. Le diamètre externe d'un DWCNT peut aller de 1.6 à 5 nm et le diamètre interne varie entre 0.8 et 1.2 nm. L'utilisation des DWCNTs comme émetteurs d'électrons sous champ [ZHA2013] a montré que les DWCNTs ont des tensions de seuil similaires à ceux des SWCNTs avec une durée de vie beaucoup plus longue. De plus, la fonctionnalisation chimique de la surface externe des DWCNTs pourrait conduire à de nouveaux matériaux fonctionnels à base de CNTs avec un nanotube externe fonctionnalisé et un nanotube interne intact.

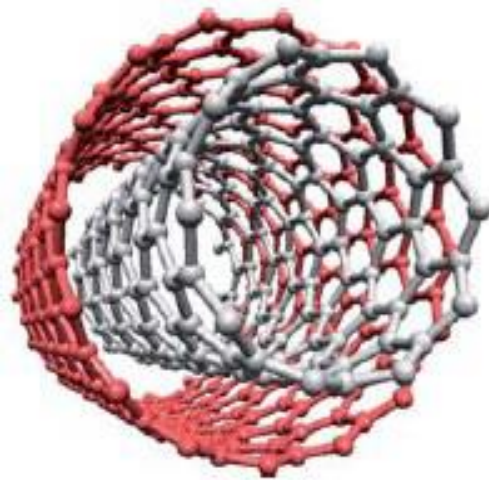


Figure 1.17. Représentation schématique d'un nanotube à double parois.

III- Le graphène

La découverte du graphène en 2004 [NOV2004] a déclenché un énorme intérêt dans la communauté scientifique. Ce dernier est un matériau bidimensionnel composé uniquement de carbone disposé en plan idéalement monoatomique. Théoriquement, un cristal purement bidimensionnel (2D) ne peut pas exister comme ont démontré il y a plus de 70 ans, les travaux de Peierls et Landau. En effet, tout système strictement 2D est thermodynamiquement instable mais la présence de vaguelettes statiques (en anglais "ripples") montrées sur la Figure 1.18.a permettent d'expliquer pourquoi le graphène est stable. Ces vaguelettes ont été observées en 2007 sur du graphène suspendu. Elles ont typiquement une hauteur hors du plan de l'ordre du nanomètre pour une taille dans le plan de quelques (~10) nanomètres. La distance entre deux carbones voisins est de ~0.14 nm [FUC2011]. Même si le graphène était théorisé par un

chercheur canadien de l'Université de McGill du nom de Philip R. Wallace depuis 1947, matériellement, le graphène n'a été isolé pour la première fois qu'en 2004 [NOV2004]. L'expérience fondatrice utilisée par l'équipe de Geim utilise la méthode d'exfoliation mécanique ou méthode du « scotch » où le graphène est retiré du graphite par micro-clivage en appliquant un ruban adhésif sur ce dernier. La structure cristalline et électronique et les propriétés physico-chimiques qui en découlent ont pu ainsi être démontrées. Du point de vue théorique, le graphène est un système électronique bidimensionnel parfait qui se définit comme un cristal ou un réseau en nid d'abeille de forme triangulaire (2D) dans la classification de Bravais. Aux nœuds se trouvent des motifs en forme d'atomes de carbone. Les liaisons entre les atomes de carbone sont covalentes, la distance interatomique entre les atomes les plus proches voisins (A et B) est $a = 1.42\text{Å}$. (Figure 1.18.b). Les vecteurs de base dans l'espace réel (réseau direct) sont définis par :

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)$$

Chaque atome de carbone est symbolisé par un cercle de couleur différente avec des atomes à des positions géométriquement non équivalentes différenciés en type A ou B ; les traits matérialisent les liaisons covalentes entre les atomes de carbone. Le motif est ainsi constitué d'un atome de chaque type. Dans une maille élémentaire, le motif apparaît une seule fois.

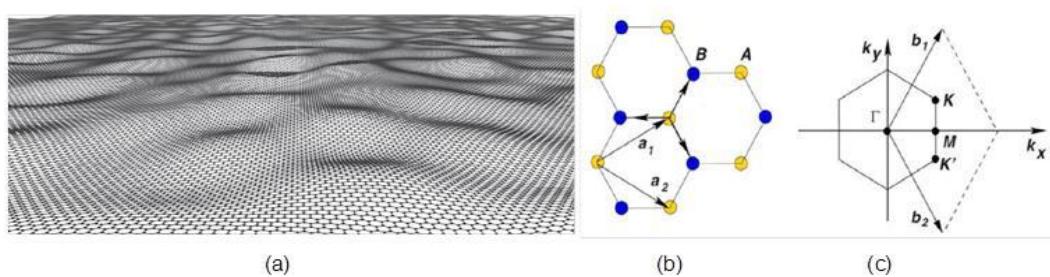


Figure 1.18. (a) Vue d'artiste d'une feuille de graphène, basée sur des données de microscopie électronique en transmission ; (b et c) Structure cristalline du graphène, dite en nid d'abeille, et qui réalise un pavage hexagonal du plan. Réseau direct (b) et réciproque (c) du graphène. Les vecteurs a_1 et a_2 et les atomes A et B définissent les réseaux de Bravais. Les vecteurs b_1 et b_2 définissent la première zone de Brillouin. D'après [FUC2011].

Le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est l'ensemble des vecteurs de base donnés par :

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)$$

L'étude des cristaux se fait en général par diffraction d'un rayonnement ayant une longueur d'onde de l'ordre de la distance interatomique. À partir de la figure de diffraction obtenue, on peut déterminer la forme du réseau, et donc la structure du cristal. La première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque et peut être visualisée par diffraction aux rayons X sur les clichés Super TEM. L'importance de cette première zone de Brillouin provient de la description des ondes dans un milieu périodique comme pour le graphène. D'après la Figure 1.18.c, la première zone de Brillouin de ce réseau réciproque est un hexagone. Les points de haute symétrie sont appelés Γ , M, K et K'. Les points K et K', appelés points de Dirac, définissent les propriétés électroniques du graphène pour les applications techniques et industrielles. On pourra alors noter la grande mobilité des électrons dans le graphène $\sim 200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ à température ambiante. Elle est trente fois plus grande que dans les matériaux de base dans l'électronique d'aujourd'hui. Ainsi, le graphène pourrait remplacer le silicium et permettre la miniaturisation extrême des transistors qui atteint aujourd'hui ses limites. Notons que les électrons du graphène conservent à température ambiante une mobilité typiquement 100 fois supérieure à celle de GaAs ou du Si [FUC2011]. Pour comprendre ce caractère inhabituel des électrons dans le graphène, nous pouvons étudier leur relation de dispersion, décrivant l'énergie d'un électron en fonction de son impulsion. La relation de dispersion est parabolique pour la majorité des matériaux. En revanche, pour le graphène mono-feuillet, les deux bandes ne sont pas séparées mais se touchent en deux points (K, K') de l'espace réciproque appelés « points de Dirac ». Ainsi, le graphène est un semiconducteur 2D à gap nul (voir Figure 1.19) avec une structure de bande particulière.

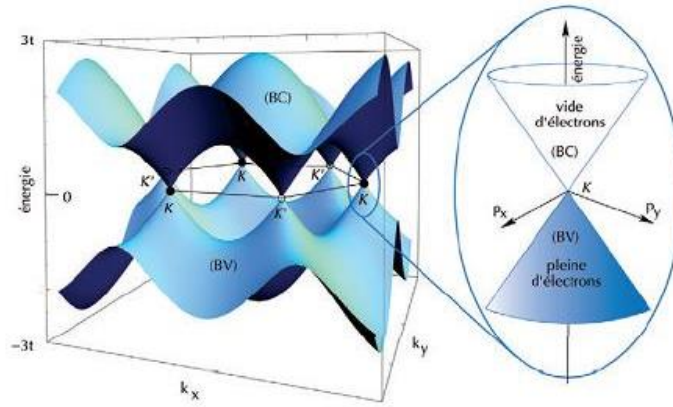


Figure 1.19. Relation de dispersion (énergie en fonction de l'impulsion) des électrons de conduction du graphène. L'agrandissement montre la proximité d'un point de contact que, par convention, on place à énergie nulle, entre les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) : la relation de dispersion, localement en forme de cône, correspond à celle d'une particule de masse nulle. D'après [FUC2011].

Au voisinage des points de Dirac, la relation de dispersion est linéaire (voir agrandissement dans la Figure 1.19), ce qui, dans le vide, correspondrait à des particules «relativistes », de masse nulle, comme les photons par exemple [FUC2011]. Ce qui rend « fameux » le cône de Dirac, c'est que la fonction de distribution des électrons est linéaire dans le graphène mono-paroi et quadratique dans le graphène bi-parois ou dans les autres matériaux 2D (Figure I.20).

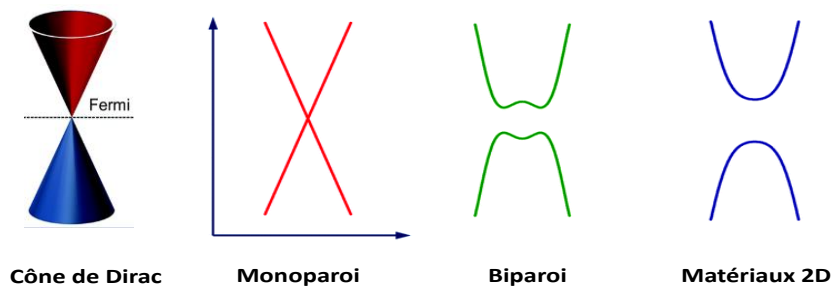


Figure 1.20. Relation de dispersion linéaire dans le graphène mono-paroi.

De par son épaisseur monoatomique, le graphène revêt des propriétés de transport non conventionnelles. De même, le graphène possède une grande surface spécifique d'environ 2630 m²/g, un fort module de Young (1 TPa), une forte conductivité thermique (5000 W.m⁻¹.K⁻¹) et un coefficient de transmission optique de (97.7%). Le graphène présente une liaison C-C parmi les plus fortes existantes (> 348 KJ/mol), ce qui implique qu'il est

chimiquement inerte. Le graphène se présente ainsi comme une membrane flexible et transparente pour des applications comme les électrodes transparentes et conductrices. Pour les propriétés mécaniques, le graphène est par exemple deux cents fois plus résistant que l'acier alors qu'il est six fois plus léger et cela est combiné à une très grande flexibilité. Mais aussi pour ces propriétés électroniques de semi-conducteur à gap nul, et pour sa capacité de conducteur électrique où les électrons subissent un transport balistique c.à.d. dans un milieu ayant une résistivité électrique négligeable.

IV- Les hybrides

IV.1 Hybrides à base de nanotubes

La structure creuse des nanotubes permet leur remplissage par des métaux ou des oxydes métalliques, donnant naissance à un nouvel ensemble de nanostructures appelées hybrides. L'encapsulation de ces nanomatériaux à l'intérieur du canal central permet de protéger le métal contre l'oxydation [LEO2003]. D'autre part, le matériau confiné renforce les nanotubes dans la direction radiale évitant ainsi leur flambage [QIA2002]. Il peut aussi conduire au réarrangement des structures cristallines des matériaux de remplissage, créant ainsi des propriétés uniques [GAU2010]. Il a été observé que les propriétés magnétiques (coercivité magnétique, polarisation de spin et moment magnétique) des nanofils ferromagnétiques sont significativement supérieures à celles de leurs homologues à l'état massif [TYA2004], [BAR2015], [CAM2012]. Ce comportement est dû, en partie, à leur faible dimensionnalité et à leur anisotropie. Le remplissage des nanotubes peut se faire de façon *ex-situ* ou *in-situ*. Dans le remplissage *ex-situ*, on ouvre d'abord les extrémités des CNTs par oxydation en phase gazeuse [AJA1993]. Cependant ce procédé peut conduire à la destruction des parois des CNTs. Ainsi, Tsang *et al.*, [TSA1994], ont développé une approche chimique pour l'ouverture des extrémités *via* un traitement acide HNO_3 et H_2SO_4 . D'autres liquides tels que KMnO_4 acidifié, OsO_4 , HF / BF_3 , etc., sont également utilisés [SAT1996]. Le procédé de traitement par acide est préférable à l'oxydation gazeuse pour le remplissage *ex-situ* car il fournit une ouverture plus efficace des extrémités des SWCNTs et des MWCNTs. Un chauffage supplémentaire en plus du traitement acide permet d'éliminer le résidu de carbone

amorphe. Pour le remplissage des CNTs deux méthodes ont été développées par voie physique *via* un remplissage par capillarité et la méthode chimique ou voie humide.

Un exemple de nanotube rempli par des nanoparticules d'oxyde de fer est donné sur la Figure 1.21. Le remplissage complet ou partiel de la cavité des CNTs est gouverné par plusieurs paramètres comme le point de fusion, la solubilité et la température de décomposition du matériau de remplissage [MON2006], [NIE2016], mais également le diamètre du canal central du nanotube [UGA1998]. Dans la méthode chimique humide, une solution de précurseur est utilisée pour remplir les CNTs pendant l'oxydation et se transformer chimiquement après un chauffage/réduction supplémentaire [TSA1994]. Cette dernière approche est largement utilisée car elle favorise le remplissage avec une hétérogénéité d'éléments et la formation de nanostructures métalliques monocristallines à l'intérieur des CNTs. Outre ceux-ci, la pression de vapeur des charges, la réactivité chimique, la tension superficielle et la viscosité du liquide sont importantes pour la capillarité et le mouillage [MON2006]. En 2016, Ni *et al.*, [NIE2016] ont découvert un autre paramètre lié au remplissage avec les iodures métalliques, qui est le potentiel redox.

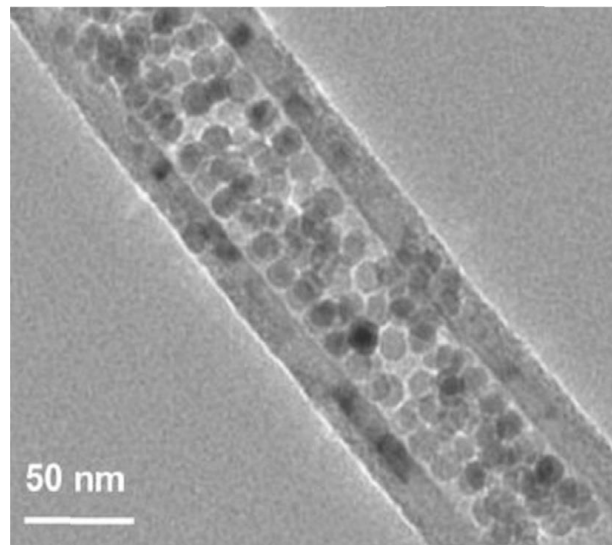


Figure 1.21. Nanotube de carbone multi-parois rempli *ex-situ* par des nanoparticules $Fe_{3-x}O_4$.
D'après [BAA2013].

Le remplissage *in-situ* implique un remplissage en une seule étape évitant ainsi l'étape d'ouverture. Cette méthode permet de générer des CNTs avec des extrémités fermées des deux côtés. Le remplissage *in-situ* permet d'encapsuler des alliages [LV2008], des composés métalliques [CAV2007], des métaux de transition purs (Figure 1.22), généralement Fe [WOL2010], Co [ZHAO2010] et Ni [SEN2010], qui sont à la base, des catalyseurs pour la

croissance des CNTs. Ainsi, l'excès de catalyseur est encapsulé à l'intérieur des CNTs sous forme de nanofils [MON2006]. Kozhuharova *et al.*, [KOZ2003] ont ainsi synthétisé des MWCNTs remplis de Fe alignés sur un substrat en Si oxydé revêtu de couches de Co de ~ 2 nm d'épaisseur (dépôt pulvérisé) et ont observé un remplissage de ~60% des nanotubes. Le catalyseur est apporté par un organométallique comme le ferrocène. De tels tubes, ayant des noyaux métalliques d'un diamètre de 20 à 40 nm, présenteraient un comportement ferromagnétique avec une forte anisotropie uniaxiale et une coercivité magnétique de 53 mT à température ambiante remarquablement supérieure à celle du Fe massif. Cependant, d'autres éléments, présentant une activité catalytique faible pour le carbone, comme le palladium ont également été encapsulés par PECVD [CHA2003]. De même, Zhang et Wang [ZHA2003] ont utilisé cette méthode pour remplir des CNTs avec des nanofils de Cu aussi longs que plusieurs dizaines de micromètres. Hampel *et al.*, [HAM2006], ont montré que le rendement, le diamètre et la longueur des nanofils remplis ne dépendent que de la concentration en ferrocène dans la phase gazeuse et que le temps de dépôt n'avait aucune influence sur ces nanofils. Hayashi *et al.*, [HAY2005] ont réussi à synthétiser des CNTs remplis de Pd alignés verticalement en appliquant un bias négatif au substrat dans un système PECVD. Une synthèse unique de CNTs alignés verticalement remplis de nanofils de Ni et décorés par des nanoparticules de Ni a été rapportée en utilisant un procédé hybride de pulvérisation PECVD [BAR2015]. Le remplissage des cavités de CNT avec des nanofils de Ni a été attribué au film de Ni déposé sur le substrat, tandis que la décoration à l'extérieur des parois de CNT était le résultat de la pulvérisation magnétron. De même, des nanofils bimétalliques ont également été encapsulés dans des CNTs. En 2016, Ramachandran *et al.*, [RAM2016] ont synthétisé des CNTs remplis de nanofils bimétalliques de Ni-Co en incorporant des nanostructures de Ni-Co dans les pores tridimensionnels de nanoparticules de silice mésoporeuses, fournissant un site catalytiquement actif pour la croissance des CNTs. Ils ont constaté que les MWCNTs ainsi obtenus étaient remplis de manière quasi continue de nanofils Ni-Co de structure FCC. De même, Rousseau *et al.*, [ROU2017], ont pu synthétiser des MWCNTs partiellement remplis de Co-Pd par PECVD *in-situ*. Selon leur observation, la présence du Pd a amélioré le remplissage, en raison de la solution eutectique que forme le Pd avec le Co.

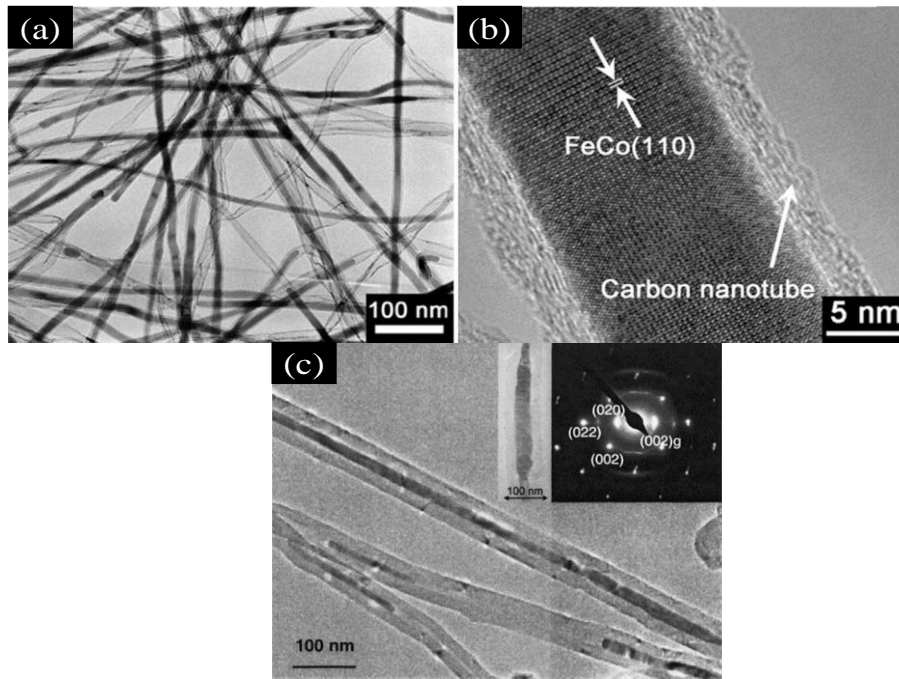


Figure 1.22. Remplissage *in-situ*: (a) alliage FeCo ; (b) grossissement de l'image (a) ; (c) remplissage des nanofils de cobalt. D'après [LV2008], [KOZ2003], respectivement.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour décrire le remplissage des CNTs pendant leur croissance. En 2003, Chan *et al.*, ont produit des nanofils de Pd sur un substrat en tungstène par le procédé PECVD assisté par plasma micro-ondes à partir de CH_4/H_2 . Le Pd présente une température de fusion supérieure à $1550\text{ }^\circ\text{C}$, bien plus élevée que la température de croissance des CNTs utilisés lors de la synthèse ($650\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$). Aussi, afin d'expliquer le mécanisme de remplissage Chan *et al.*, ont suggéré que le palladium peut former un mélange eutectique à bas point de fusion. Ce dernier favoriserait la croissance et le remplissage.

En 2006, Müller *et al.*, [MÜL2006] ont proposé un mécanisme de croissance pour décrire la croissance de CNTs remplis de Fe sur un substrat de silicium revêtu d'une fine couche de métal (Fe ou Co) par la décomposition catalytique du ferrocène. Au début du processus, les atomes de carbone (C) diffusent dans les nanoparticules (NP) de catalyseur formés à partir de la couche métallique. La dissolution du carbone C et les faibles diamètres des NP de catalyseur diminuent le point de fusion de ces derniers. Ainsi, les NP sont à l'état liquide et peuvent changer de forme facilement. Lorsque la concentration en carbone C à l'intérieur des NP dépasse un état sursaturé, les couches graphitiques commencent à s'isoler pour former des nanotubes de carbone. Les petites nanoparticules métalliques avec des

diamètres inférieurs au diamètre du tube interne peuvent diffuser dans les cavités et peuvent s'accumuler avec le nanofil déjà développé. La tension superficielle du catalyseur augmente à mesure que le carbone précipite, ce qui entraîne une dissolution supplémentaire du carbone et à l'épaississement des CNTs. Près du substrat, le remplissage est principalement continu. Si une nanoparticule plus grande que le diamètre intérieur se dépose sur une extrémité de tube ouvert, elle serait enfermée dans le tube et un nouveau tube avec le même diamètre qu'avant ou un diamètre extérieur plus grand continuerait à croître. Le taux de croissance au début jusqu'à 100 nm/s, diminue graduellement pour finalement se stabiliser lorsqu'une nanoparticule se dépose sur l'extrémité ouverte. Un niveau de défaut élevé entraîne la fermeture du nanotube. En d'autres termes, les changements de direction dus à des défauts (par exemple l'incorporation de pentagones et d'heptagones) déstabilisent la structure ouverte et conduisent à la fermeture du tube. Récemment, Kumari *et al.*, [KUM2017] ont rapporté la croissance de CNT alignés verticalement remplis de Fe₃C, Co ou Ni sous forme de fragment en utilisant des métallocènes comme source de catalyseur et du benzène comme source de carbone dans un procédé de CVD thermique accompagné d'un gradient de champ magnétique. Ils ont trouvé que le remplissage se produit par la diffusion à l'état solide et non par action capillaire. Pendant la croissance, les atomes métalliques diffusent à la surface interne des tubes. Celle-ci est favorisée par les faibles interactions entre Fe, Co, Ni et le graphite. L'énergie de migration des atomes Fe, Co, Ni pour diffuser sur le graphène a été rapportée à près de 0.404 eV, 0.468 eV et 0.222 eV, respectivement [LIU2011]. Au cours de la croissance et la diffusion, les métaux sont emprisonnés dans des sites énergétiquement favorisés. Ceci conduit à regrouper des atomes de métal à l'intérieur de la cavité des CNTs et éventuellement à former des nanofils, comme schématisé sur la Figure 1.23.

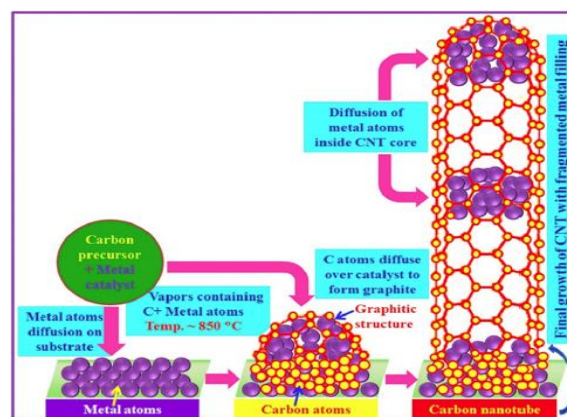


Figure 1.23. Modèle de croissance et de remplissage *in-situ* de MWCNTs *via* un procédé de CVD thermique. D'après [KUM2017].

Plus récemment, des nanotubes encapsulés par du cobalt ont été synthétisés au LSPM en collaboration avec le groupe Thales à partir de C_2H_2/NH_3 en utilisant un protocole de démouillage de Co/Pd sur TiSiN. L'application d'un bias au substrat a permis le remplissage du canal central jusqu'à des hauteurs de $\sim 1.4 \mu m$ (Figure 1.24).

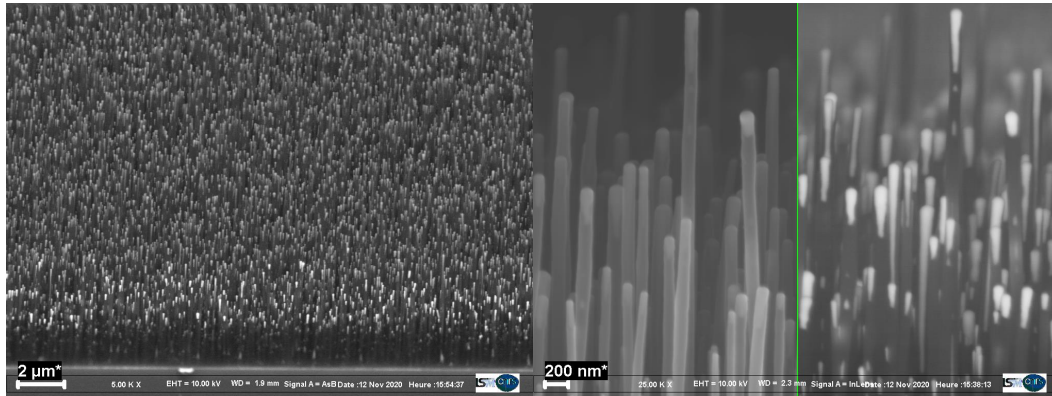


Figure 1.24. Nanotubes de carbones remplis *in-situ* par un mélange Co/Pd. D'après [AND2021].

Le diagramme de phase Co-Pd de la Figure 1.25 permet d'expliquer partiellement ce résultat. En effet, un eutectique apparaissant à la température $1217 \text{ }^\circ\text{C}$, bien inférieure aux températures de fusion du cobalt ($1495 \text{ }^\circ\text{C}$) et de palladium ($1555 \text{ }^\circ\text{C}$). Il est à noter que ces températures sont à corriger par l'effet de taille dans le modèle de Gibbs-Thomson. En effet, en considérant l'équation de Laplace appliquée à une nanoparticule.

$$\Delta P = \gamma \cdot \text{div}(\vec{n})$$

avec P : pression en un point (exprimée en Pascals), γ : Tension superficielle (exprimée en $N \cdot m^{-1}$ ou $J \cdot m^{-2}$), n : vecteur unitaire normal à la surface. Dans l'approximation de la particule sphérique, on peut alors écrire.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$$

où R représente le rayon de la particule. De cette relation, on déduit que plus le rayon de courbure est faible plus il existe une différence de pression au travers de l'interface, c'est-à-dire dans notre cas, entre l'intérieur et l'extérieur de la particule. Considérons maintenant un cristal solide de symétrie sphérique et de rayon R en équilibre avec son liquide. Si R est grand, alors la température de fusion est T_f° , la température de fusion du matériau à l'état massif. A pression ambiante, l'enthalpie libre de la phase liquide s'écrit :

$$dG_l = -S_l \cdot dT$$

Où S_l représente l'entropie molaire du liquide. En ce qui concerne la phase solide, l'expression de l'enthalpie libre est plus complexe puisqu'il faut prendre en compte la contribution due aux forces de pression induites par la courbure :

$$dG_s = -S_s \cdot dT + V_s \cdot dP_s$$

avec S_s représentant l'entropie molaire du solide et V_s son volume molaire.

A l'équilibre entre les phases, on obtient alors l'équation suivante :

$$dT = -\frac{2 \cdot V_s \cdot \gamma}{(S_l - S_s)} d\left(\frac{1}{R}\right) = -\frac{2 \cdot V_s \cdot \gamma}{S_{fusion}} d\left(\frac{1}{R}\right) \quad 1.4$$

Ce qui nous conduit, par intégration, entre R , taille finie d'une nanoparticule et l'infini, matériau sous sa forme massive à l'équation suivante :

$$T_f(R) - T_f^\circ = \frac{-2V_s \cdot \gamma}{S_{fusion}} \cdot \frac{1}{R} \quad 1.5$$

On pourrait à travers cette équation, remarquer que la température de fusion d'une particule de Co ou de Pd de rayon R , $T_f(R)$, décroît en $1/R$ par rapport à la température de fusion du matériau massif T_f° .

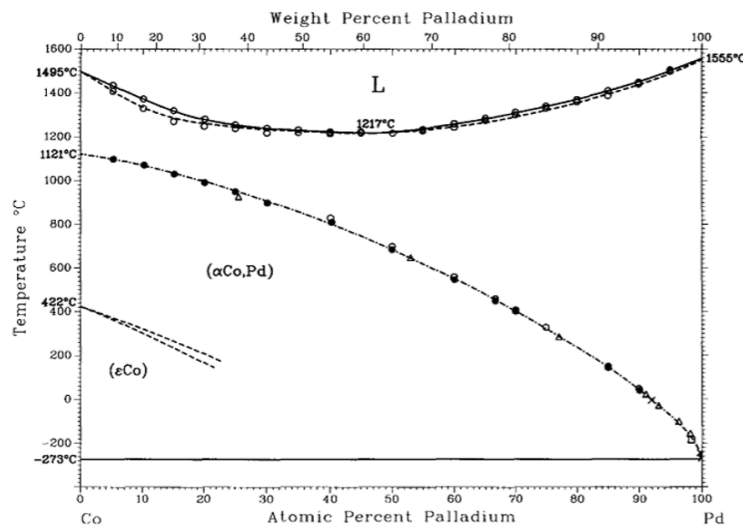


Figure 1.25. Diagramme de phase du système Co-Pd. [EST2014].

IV.2 Hybrides à base de graphène

La transformation d'une feuille de graphène (Gr) d'épaisseur un atome en architectures tridimensionnelles étend les propriétés exceptionnelles du graphène à de nouveaux matériaux hybrides de graphène (GrH) tels que le graphène semi-conducteur (GrSC) ou les hybrides métaux-graphène (GrM). En effet, le graphène présente une conjonction impressionnante de propriétés mécaniques, thermiques, photoélectriques. En raison de sa structure de bande unique, ces propriétés sont modulables et conjuguables à l'infini. Cependant, les propriétés du graphène sont efficaces dans la direction plane, ce qui limite la portée et les applications du graphène. Pour élargir le champ applicatif du graphène, de nouveaux hybrides sont proposés en combinant la grande surface spécifique du graphène avec des nanotubes de carbone, des métaux nanométriques ou des oxydes métalliques semi-conducteurs améliorant ainsi la cinétique de transfert d'électrons au sein de nouveaux réseaux conducteurs 3D. La synergie entre les propriétés axiales des nanotubes [KIM2014], des nanoparticules métalliques confinées quantiques (M) ou semi-conductrices (SC) [BAD2015] et du graphène est donc le principal enjeu pour déterminer les performances de ces nanostructures hybrides très prometteuses pour de nouvelles applications. Les matériaux hybrides peuvent être classés comme des matériaux structurellement hybrides (composites) ou des matériaux hybrides fonctionnellement. Dans les composites, la matrice est composée d'un métal comme le cuivre [HID2019], [XIA2017] et le graphène à faible concentration de 0.5% à 5% massique est utilisé comme charge pour fournir un degré plus élevé de renforcement des propriétés mécaniques ou thermiques. Les propriétés mécaniques exceptionnelles du graphène ainsi que sa grande surface, sa bonne hydrophobicité et sa mouillabilité améliorée pour les réactifs organiques permettent plusieurs applications industrielles. Le graphène mélangé avec d'autres composés tels que les polymères [CSE2018], [KWE2019], [FEI2018], [VAL2019], les oxydes [ZHU2020] ou l'urée [KON2020] ont été proposés pour la fabrication de nouveaux nanocomposites. Cela comprend, mais sans s'y limiter, les membranes échangeuses d'anions [CSE2018], les membranes nanocomposites pour la séparation du CO₂ [KWE2019], les membranes pour la nanofiltration [FEI2018], le blindage contre les interférences électromagnétiques [VAL2019], les batteries [ZHU2020] et les catalyseurs pour la production de biodiesel par trans-estérification, [KON2020]. Dans les matériaux hybrides fonctionnels, la matrice est principalement composée de graphène, et le métal ou le semi-conducteur est utilisé en plus petites quantités mais impérativement en tailles nanométriques pour améliorer des propriétés fonctionnelles spécifiques. De tels hybrides fonctionnels sont envisagés comme

électrode dans l'électronique [PRA2014], le stockage d'énergie [DON2012], les détecteurs [HWA2014], [LI2016], la photonique et l'optoélectronique [CHO2014], [ECH2011], [EMA2012], [ENG2012], [LI2014], [REC2013], [XU2014], [LEE2015], [XIE2003], ou comme matériaux absorbant les micro-ondes [GRE2019]. Les hybrides GrM ou GrSC pourraient induire une interaction avec le rayonnement électromagnétique incident, dans des contextes de collecte de lumière, électriques, diélectriques ou magnétiques. Plus précisément, le cuivre métallique et l'oxyde de zinc semi-conducteur présentent un grand intérêt car ils sont peu coûteux et leurs propriétés peuvent être contrôlées lors du procédé de synthèse. Les nanoparticules de cuivre ont une conductivité thermique relativement élevée ($400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et une conductivité électrique élevée. En raison des résonances plasmon de surface localisées, le cuivre est une bonne alternative aux métaux nobles tels que l'argent ou l'or. Les nanoparticules de cuivre ont donc été proposées comme nanoparticules plasmoniques ou comme catalyseurs sélectifs. Cependant, une mauvaise stabilité chimique permet aux nanoparticules de cuivre d'être facilement oxydées pour former de l'oxyde de cuivre. Ils peuvent également s'agglomérer lorsque les forces d'attraction l'emportent sur les forces répulsives. Ainsi, les propriétés intrinsèques des nanoparticules de cuivre sont entravées, puisque les surfaces des agglomérats deviennent la référence pour le transfert des propriétés, même si les tailles des cristallites de poudre sont de l'ordre du nanomètre. Pour éviter ces écueils, les nanoparticules de cuivre pourraient être recouvertes de graphène qui agit comme couche de passivation pour protéger la surface métallique sous-jacente de l'oxydation. De plus, les hybrides GrCu permettent une forte localisation du champ à l'interface GrCu. En conséquence, une intensité accrue des résonances de plasmon de surface localisées supportées par les nanostructures hybrides induit une intensité de fluorescence beaucoup plus améliorée de la nanostructure hybride revêtue de colorant [LI2016]. Les nanomatériaux semi-conducteurs d'oxyde de zinc ont une large bande interdite de 3.37 eV, une mobilité électronique relativement élevée ($200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le ZnO contre $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le TiO_2), une forte liaison à l'exciton énergie (60 meV), une forte luminescence à température ambiante, couplée à une grande transparence optique, des activités antifongiques et antimicrobiennes. Ces propriétés physico-chimiques distinctives ont le potentiel de permettre le développement de nouveaux systèmes, structures et dispositifs pour transformer l'énergie en signaux optiques ou électriques pour la détection. Des hybrides GrZnO ont déjà été proposés pour détecter l'hydrogène moléculaire [LIU2013], les vapeurs d'éthanol [YI2011] et le soufre hydrogène [CUO2010]. Pour l'absorption des micro-ondes, les hybrides GrZnO interagissent avec des micro-ondes de fréquences spécifiques fournissant des réponses au

rayonnement électromagnétique de la gamme gigahertz. Afin d'élargir la portée de ces nouveaux hybrides de graphène et de tirer profit de ces nouvelles capacités, les méthodes de synthèse doivent être développées et améliorées. Dans ce sens, les stratégies de synthèse proposées pour les hybrides de graphène (GrH) pourraient être classées en deux approches fondamentalement différentes [BAD2015]. La méthode *in-situ*, dans laquelle les métaux (M) ou les semi-conducteurs (SC) croissent directement sur les structures de graphène Gr ou *vice versa*. Les procédés d'assemblage, dans lesquels le graphène Gr (avec moins de 10 couches), le métal (M) et le semi-conducteur (SC) sont synthétisés séparément puis assemblés spontanément par dispersion physique dans des solutions ou par assemblage électrostatique ou covalent et traitement ultérieur en solution. Dans ces méthodes, la source de graphène est soit l'oxyde de graphène (GO) produit par la méthode de Hummer [HUM1958], l'oxyde de graphène réduit (rGO), ou du graphène synthétisé par la CVD ou la PECVD.

V- Procédés de synthèse

D'une manière générale, les méthodes de synthèse des nanotubes et du graphène peuvent être classées en méthodes « top-down » par amincissement d'un matériau massif comme dans l'exfoliation mécanique du graphite pour aboutir au graphène ou en méthodes « bottom-up », c'est à dire par construction atome par atome comme dans le procédé CVD activé thermiquement utilisé pour produire des nanotubes ou du graphène. Le procédé par arc électrique apparait comme une combinaison des méthodes top-down, car il part du graphite et bottom-up, car le graphite est ablaté à haute température en atomes et radicaux carbonés qui construisent les nanotubes ou le graphène. Dans ce qui suit, nous développerons les deux procédés utilisés dans ce travail, à savoir l'arc électrique et la PECVD.

V.1 Procédés CVD et PECVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) a le potentiel de synthétiser du graphène ou des nanotubes qui peuvent satisfaire les besoins de l'industrie. Dans ce procédé, des sources de carbone comme CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 etc., sont décomposées à la surface de catalyseurs métalliques à des températures relativement élevées (650-1000 °C). Au contact de la surface chaude du catalyseur métallique, la symétrie est rompue pour aboutir soit à des nanotubes, si

l'épaisseur du catalyseur est nanométrique (1-20 nm), ou à du graphène, si l'épaisseur du catalyseur est plus conséquente (plusieurs μm). La Figure I.26 récapitule les deux situations. Dans le cas des nanotubes, le chauffage d'une faible couche de catalyseur aboutit à son démouillage pour former des nanoparticules isolées (Figure 1.26.(a-b)).

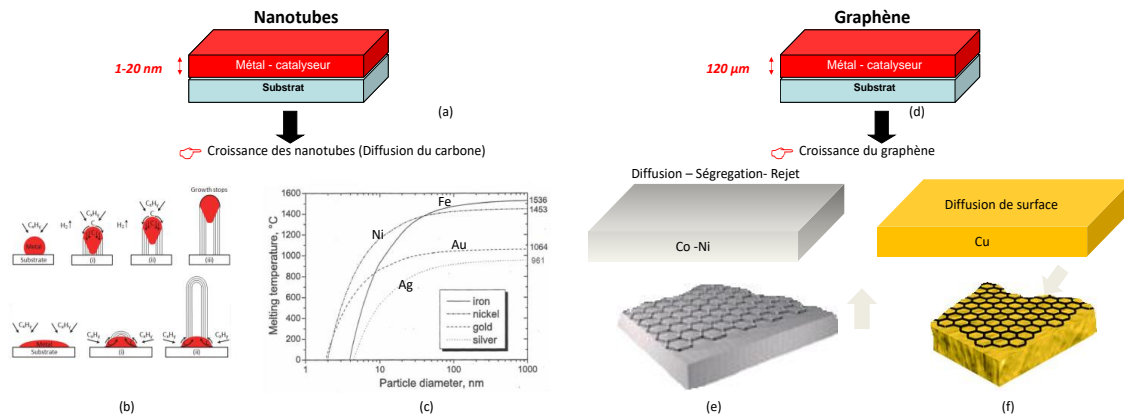


Figure 1.26. Rupture de symétrie par CVD dans le cas des nanotubes (a-c) ; et du graphène (d-f).

Une fois la source de carbone injectée dans le réacteur, ces nanoparticules sont saturées de carbone et le nanotube croît par son sommet ou par sa base comme illustré dans la Figure 1.26.b. En accord avec le modèle de Gibbs-Thomson discuté plus haut dans l'équation 1.5, la température de fusion est d'autant plus basse que le diamètre de la nanoparticule est faible, comme montré dans la Figure 1.26.c pour Fe, Ni, Ag et Au. Le démouillage à l'état solide a la même origine que le démouillage des liquides, c'est-à-dire une réduction de l'énergie de la surface/interface par changement de forme du film. En effet, les films métalliques continus sont métastables lorsqu'ils sont déposés sur un substrat sous forme SiO_2 , Al_2O_3 ou TiSiN . Leur évolution spontanée lors d'un recuit thermique à des températures suffisamment élevées conduit à des nanostructures très spécifiques (Figure 1.27). La température de recuit est parfois bien inférieure à la température de fusion du film, mais peut également se produire au-dessus de la température de fusion du matériau.

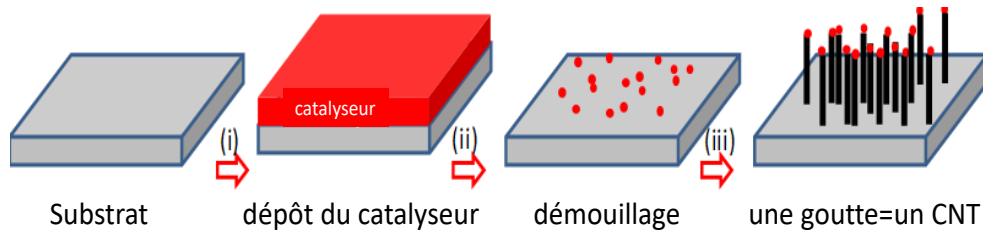


Figure 1.27. Formation des nanotubes après (i) dépôt du catalyseur (ii) démouillage et (iii) croissance par CVD. D'après [ROU2017].

La physique de cette instabilité morphologique a été décrite par le modèle de Zhong *et al.*, [ZHO2012]. Afin de considérer l'effet de l'épaisseur initiale, Zhong *et al.*, ont proposé un modèle fondé sur la conservation du volume du métal ainsi que de l'énergie du système avant et après la formation des nanoparticules. Leur modèle considère une sphère tronquée formée par démouillage avec une surface S_1 en contact avec l'atmosphère gazeuse et une surface S_2 en contact avec le support (Figure 1.28). Pour un film d'épaisseur h , le diamètre de la nanoparticule D , produite après le démouillage, est déterminé à partir de l'angle de contact θ à partir des deux relations :

$$D = \frac{6h \sin \theta}{1 - \cos \theta} \quad \text{pour } < 90^\circ \quad 1.6$$

$$D = \frac{6h}{1 - \cos \theta} \quad \text{pour } > 90^\circ \quad 1.7$$

Pour le démouillage de métaux à forte énergie de surface sur des oxydes à faible énergie de surface, $\theta \sim 90^\circ$ conduisant à la relation $D \sim 6h$ vérifiée expérimentalement [AND2020].

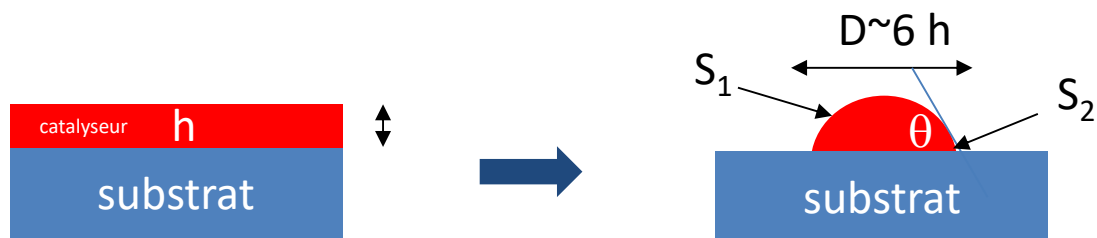


Figure 1.28. Démouillage à l'état solide lors de la croissance de nanotubes.

Les énergies de surface de quelques métaux et oxydes ou apparentés (nitrures, silicures) exprimés en J/m^2 sont récapitulées dans le Tableau 1.1

Tableau 1.1 : Energies de surface de métaux et d'oxydes ou apparentés en J/m².

	Expérience	Théorie	Ref
Ni	2.08	2.01	[TYS1977], [SUN2002]
Co	2.22	2.77	[TYS1977], [SUN2002]
Fe	2.12, 1.72	2.22	[TYS1977], [SUN2002]
Mo	2.51	3.45	[TYS1977], [SUN2002]
Cr	2	3.5	[TYS1977], [SUN2002]
W	2.76	4	[TYS1977], [SUN2002]
Ta	2.49	3.08	[TYS1977], [SUN2002]
Ti	1.75	2.52	[TYS1977], [SUN2002]
TiN		1.6-1.4	[MAR2000], [KAM2002]
ZrSi₂	0.8-1.2		[D'HE1996]
TiSi₂	0.8-0.9		[D'HE1996]
CoSi₂	0.72-0.8	1.65	[YAO2003], [ZHAN2010]
NiSi₂		1.13	[ZHAN2010]
SiO₂	0.043-0.106		[SUN2002],
Al₂O₃	0.062-0.1	0-0.1	[SUN2002], [LOD2004]
MgO	0.1		[SUN2002]

Concernant le graphène (Figure 1.26.d), le précurseur carboné diffuse à la surface du catalyseur métallique dont l'épaisseur (de quelques μm) est plus importante que dans le cas des nanotubes. Selon la solubilité du carbone dans le métal on peut distinguer deux mécanismes.

(i) La dissolution-ségrégation-rejet (Figure 1.26.e) : si le catalyseur dissout le carbone (Co, Ni). Dans un premier temps, le carbone est dissout dans le métal, puis cette étape est suivie d'une phase de formation du graphène due au refroidissement rapide du substrat : c'est la ségrégation.

(ii) La diffusion de surface (Figure 1.26.f) : si le catalyseur ne dissout pas le carbone comme dans le cas du cuivre. Après une étape de nucléation, des domaines de graphène

croissent par un mécanisme d'incorporation du carbone aux nucléi formés à la surface [SEA2014].

Une variante du procédé CVD, appelée PECVD utilise une technique d'activation par plasma [WAN2004], [MAL2008], [YUA2009], [KIM2010], [NAN2010], [KAL2012], [YAM2013], [KIM2011], [BO2013], [SUN2015], [BOY2015], [MEH2016]. La capacité du plasma à supporter simultanément plusieurs espèces réactives est un avantage clé. La PECVD peut fournir un environnement chimique riche, y compris des radicaux, molécules et ions provenant de la décomposition du mélange hydrogène-hydrocarbure [MEH2016]. Comparé à la CVD, la PECVD offre l'avantage de températures de substrat plus basses et de vitesses de décomposition de gaz plus élevées. Ainsi, la vitesse de réaction de surface est réduite, mais la nucléation et la qualité sont mieux contrôlées. En PECVD, les réacteurs sont généralement à parois froides et les plasmas sont générés en appliquant un champ électrique externe. Dans des conditions d'équilibre, le transport de masse peut être décrit comme une combinaison de plusieurs effets chimiques, y compris la diffusion du précurseur à travers la couche limite de gaz à proximité immédiate du substrat et les réactions chimiques en phase gazeuse et en surface.

Plusieurs sources plasma ont été utilisées pour activer le gaz. Pour la croissance des CNTs nous pouvons distinguer des plasmas à courant continu [TEO2002], [HAN2002], radiofréquence, des réacteurs plasma à couplage inductif [DEL2002a], [DEL2002b], radio fréquence à couplage capacitif [SAT2002], [ISH2002] et des réacteurs à plasma micro-ondes [BOW2000], [TSA2002], [HIN2014], [ROU2017]. Dans ce travail, nous-nous intéresserons au plasma micro-ondes qui a été utilisé pour la synthèse des nanotubes de carbone dans le réacteur Bell-Jar de la Figure 1.29.

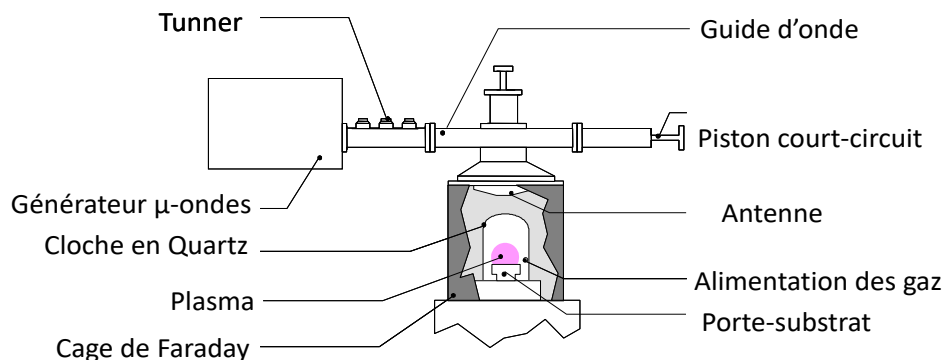


Figure 1.29. Schéma de principe du réacteur PECVD du LSPM.

Un plasma micro-ondes est produit par l'application d'un champ électrique à haute fréquence dans un gaz à basse pression. Le dispositif est composé d'une génératrice micro-onde de puissance 1.2 kWatt opérant à une fréquence 2.45 GHz, soit une longueur d'onde d'environ 12.2 cm, d'un guide d'onde et d'une cage de Faraday assurant l'étanchéité électromagnétique du réacteur. L'alimentation en gaz comprend des lignes équipées de débitmètres massiques contrôlés électroniquement. Les ondes sont guidées et appliquées dans un réacteur en quartz et créent ainsi une cavité résonnante où le champ électrique présente des ventres et des nœuds. Les électrons de faible masse et de charge négative sont accélérés par le champ électrique et provoquent, entre autres, des réactions d'ionisation, d'excitation et de dissociation. Les réactions de dissociation conduisent à la formation de radicaux hautement réactifs. Le processus d'ionisation crée des ions et des électrons qui sont accélérés par le champ électrique appliqué. Ces ions et électrons peuvent ensuite participer à diverses réactions, y compris des réactions de dissociation, conduisant à la formation de plus radicaux. Enfin, les atomes et molécules excités, qui sont généralement plus réactifs que les espèces à l'état fondamental, contribuent également à la réactivité accrue du plasma, supprimant ainsi le besoin en températures élevées pour réaliser des réactions chimiques, ce qui est un avantage de la PECVD.

Toutefois, comme discuté plus haut, la croissance des nanotubes n'est possible, que si un catalyseur d'épaisseur nanométrique est placé sur le substrat. Pour ce faire, le substrat est préparé par un procédé de dépôt physique en phase vapeur PVD permettant de déposer un film continu de 1 à quelques nm d'épaisseur. Une fois placé dans le réacteur PECVD, le substrat est d'abord chauffé entre 650° C et 850° C avant d'envoyer un mélange d'hydrogène et de méthane qui se décompose à la température du plasma (~2200 K) créant de nombreuses espèces hydrocarbonées radicalaires (H, CH₃, CH₂, CH, C...) ou moléculaires (C₂H₂,...). Le chauffage du substrat a pour effet de désagréger la couche continue de catalyseur. On forme ainsi des nanoparticules métalliques plus ou moins isolées qui vont se saturer de carbone *via* les précurseurs carbonés et faire croître des nanotubes alignés à la surface du substrat. Le procédé peut être décomposé en différents processus ou étapes élémentaires : incluant (i) Le transfert de matière dans la phase gazeuse, depuis l'entrée du réacteur jusqu'au voisinage du substrat. (ii) Les réactions homogènes en phase gazeuse (pendant le transfert). (iii) L'adsorption du gaz précurseur sur la surface du précurseur métallique. (iv) La réaction chimique en surface par incorporation des atomes carbonés. (v) La désorption des produits des réactions. (vi) La diffusion (transfert de matière) des produits de la réaction depuis le

substrat jusqu'à la sortie du réacteur. Des champs électromagnétiques extérieurs appliqués au plasma, peuvent affecter le processus de croissance, par exemple en favorisant l'alignement vertical du nanotube de carbone dans les procédés DC montré sur la Figure 1.30 [AUB2005], [KAT2006], [NEY2012a].

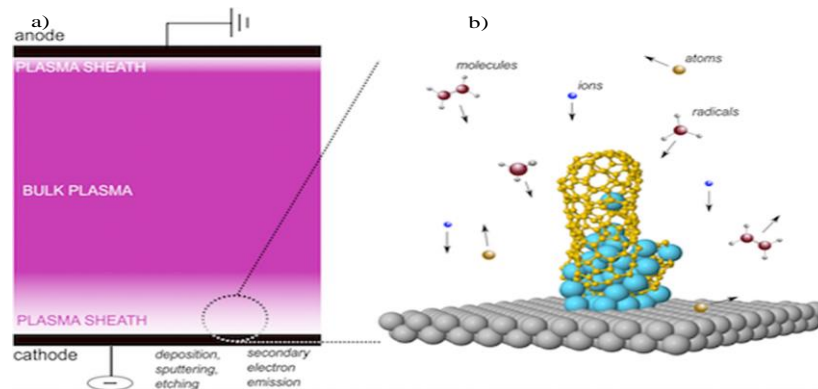


Figure 1.30. (a) Plasma DC ; (b) Principaux éléments présents dans la gaine du plasma à proximité de la cathode contribuant à la croissance des CNTs. D'après [NEY2012b].

V.2 Procédé par arc électrique

Le procédé par arc électrique a joué un rôle important dans la genèse et la découverte de plusieurs matériaux carbonés, incluant les fibres de carbone [BAC1960], [WIL1978], [EBB1996], les fullerènes [KRA1990], les nanotubes de carbone [IIJ1991], [EBB1992], [MOR2004], [FAR2001], [FAR2006] et plus récemment le graphène [SUB2009], [KAR2009], [WU.C2010], [WAN2010], [KEI2011], [SHE2012], [HUA2013], [KAR2013], [COT2018], [KAN2020].

Le procédé par arc électrique consiste à faire passer un courant électrique entre deux électrodes en carbone, dans un gaz inerte à une pression sub-atmosphérique. L'atmosphère du gaz inerte peut être statique ou dynamique sans incidence notable sur la qualité des produits. Cette méthode permet aussi bien la synthèse de graphène, de nanotubes multi-parois ou par ajout de métaux de transition au graphite de l'anode, de nanotubes mono-paroi [BET1993], [IIJ1993], [AJA1993]. La Figure 1.31 représente un exemple de réacteur à arc électrique développé au LSPM.

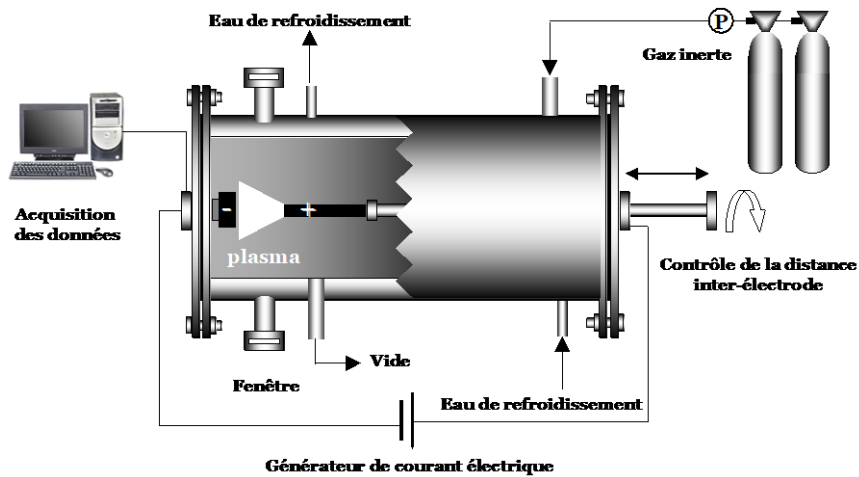


Figure 1.31. Représentation schématique d'un réacteur à arc électrique pour la croissance de SWCNTs, de MWCNTs et de graphène. D'après [HIN2004].

L'enceinte réactionnelle est remplie d'un gaz inerte, généralement de l'hélium [LIA2012], de l'argon [KIM2012], de l'hydrogène [CAI2012], [MOR2019], de l'azote [GRE2008], du méthane [CHA2014], ou un mélange de gaz [FAR2001], [AND2005], [MOH2013]. Certains auteurs ont effectué la décharge en phase liquide [SCA2010], [SAR2018]. Après la mise sous tension (alternatif CA ou continue CC), les électrodes sont mises en contact pour générer un arc électrique. Un plasma est alors allumé entre les électrodes dont la distance est maintenue à quelques (1 à 3) millimètres. Durant le processus de vaporisation, l'anode composite est vaporisée et consommée en continu sous l'effet du plasma à très haute température $\sim 4000\text{--}6000\text{ K}$ [WIL2002]. Les vapeurs de carbone quittant l'anode se condensent à partir de la phase gazeuse au voisinage des zones froides de la cathode. Les produits de la synthèse sont le dépôt cathodique de couleur grise qui contient des MWCNTs ainsi que de la suie recueillie sur les parois froides. Le produit principal de la synthèse est constitué de SWCNT contenus dans une collerette spongieuse de couleur noire qui entoure le dépôt en contact avec la cathode.

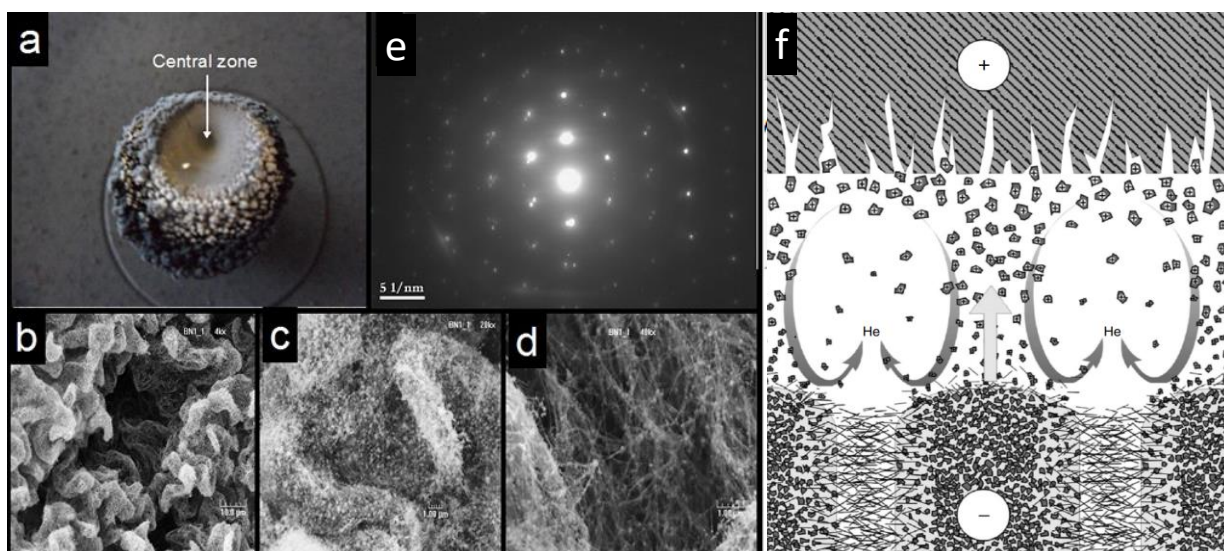


Figure 1.32. (a) Photographie du dépôt obtenu par arc électrique ; (b-d) Images MEB montrant une structure fractale de nanotubes multi-parois ; (e) Cliché en diffraction de l'échantillon sous TEM. D'après [BEL2016] ; (f) Mécanisme de croissance de MWCNTs dans l'arc à partir d'éclats graphitiques chargés positivement libérés de l'anode. Les nanotubes se développent près de la surface de la cathode à partir d'espèces de carbone de faible poids moléculaire. D'après [MOR2004]

La vaporisation du carbone depuis l'anode dans l'arc électrique a fait l'objet de nombreuses études revues dans l'ouvrage de Moravsky *et al.*, [MOR2004]. Le scénario le plus communément accepté est illustré sur la Figure 1.32.f. Le carbone est vaporisé à partir de l'anode poreuse en graphite polycristallin sous la forme de cristallites de graphite de quelques ~ 3 nm de taille. En raison de la faible ionisation des petites molécules de carbone, les fines cristallites servent de support de charge positive dans le plasma. En revanche, la croissance de MWCNTs est principalement due aux petits radicaux C_n ($n = 1-3$). Ainsi, la présence de ces cristallites de graphite semble être le principal facteur limitant le rendement en MWCNTs, [MOR2004]. En revanche, le contrôle des paramètres de synthèse, y compris la tension de l'arc, le courant, la pression du gaz inerte et la vitesse de refroidissement des électrodes, peuvent améliorer ce rendement, [RAN2017].

A titre d'exemple, la synthèse sélective de nanotubes bi-parois a été reportée par la technique d'arc électrique à partir d'un catalyseur en forme de mélange de poudres métalliques Fe, Co et Ni et de S dans un rapport atomique de (2: 1: 4: 1) en présence d'un mélange d'argon et d'hydrogène gazeux à une pression de 0.5 atm. Une densité en DWCNTs atteignant jusqu'à 70% en poids du carbone total a été trouvée dans un film mince entourant la cathode (Figure 1.33).

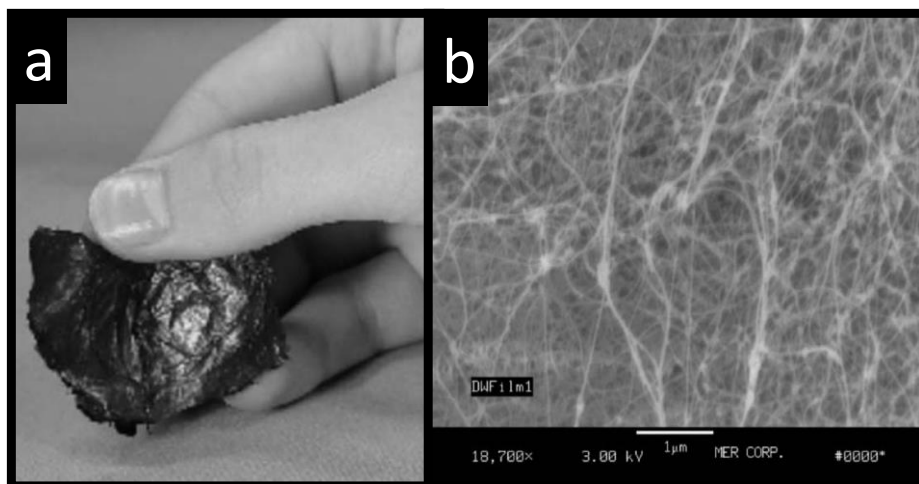


Figure 1.33. (a) Photographie d'un fragment de film solide de DWCNTs avec un éclat métallique, qui s'est formé sur la surface latérale de la cathode en graphite lors la synthèse par arc électrique en présence de catalyseur $\text{Fe}_2\text{CoNi}_4\text{S}$ dans des conditions optimales ; (b) Cliché MEB des DWCNTs obtenus. D'après [MOR2004].

En 2009, Subrahmanyam *et al.*, [SUB2009] ont rapporté pour la première fois la synthèse de flocons de graphène par la méthode de l'arc électrique. Ils ont utilisé une anode en graphite avec différents mélanges gazeux H_2 -He pour produire des flocons de graphène avec 2 à 4 couches. Les gaz réactifs tels que H_2 ou CO_2 pourraient éviter la formation de nanotubes et aboutir à des plans de graphène. Karmakar *et al.*, [KAR2009] démontrent par ailleurs que la synthèse du graphène pourrait être contrôlée par l'application d'un champ magnétique externe stable non uniforme. Ils ont réussi à synthétiser en masse du graphène avec quelques feuillets en sublimant l'anode en graphite dans une atmosphère d'argon. Le champ magnétique améliore l'empilement des précurseurs de carbone de préférence le long de la surface de la cathode, aidant ainsi à la formation de structures en forme de feuille de graphène. Comme discuté par Moravsky *et al.*, [MOR2004], un champ magnétique extérieur appliqué extérieurement à la décharge pourrait déplacer le flux de particules chargées positivement vers l'extérieur du plasma. Ces charges positives qui contribuent au dépôt cathodique pourraient ainsi être limitées améliorant le rendement en graphène. Wu *et al.*, [WU.Y2010] ont synthétisé du graphène à plusieurs couches à grande échelle en utilisant un mélange de dioxyde de carbone (CO_2) et d'hélium (He) comme gaz tampon et des courants de 100 à 200 A. La taille de cristallite dans le plan obtenue à partir des spectres Raman était de 6 nm. Wang *et al.*, [WAN2010] ont synthétisé des structures coniques dites « nanohorns » de graphène et de carbone dans de l'air. Le rendement en graphène dépendait de la pression de

l'air, qui variait entre 400 et 1000 Torr. Keidar *et al.*, [KEI2011] ont discuté de plusieurs approches pour améliorer la contrôlabilité du processus de l'arc électrique pour la synthèse de graphène et de nanotubes de carbone. Cela comprend des améliorations expérimentales de l'arc en appliquant un champ magnétique externe ainsi qu'en proposant des approches déterministes pour estimer à partir de simulations multi échelles, la densité électronique et la distribution de la température dans le réacteur à arc. Des flocons de graphène à une ou à quelques couches avec des tailles de l'ordre de 0.1 à 1 μm ont été obtenus [KEI2011]. Shen *et al.*, [SHE2012] ont étudié l'effet de plusieurs gaz tampons à différentes pressions sur le rendement en graphène. Les feuilles de graphène produites dans des mélanges $\text{H}_2 - \text{He}$ ont donné la meilleure cristallinité et la plus grande surface spécifique (Figure 1.34).

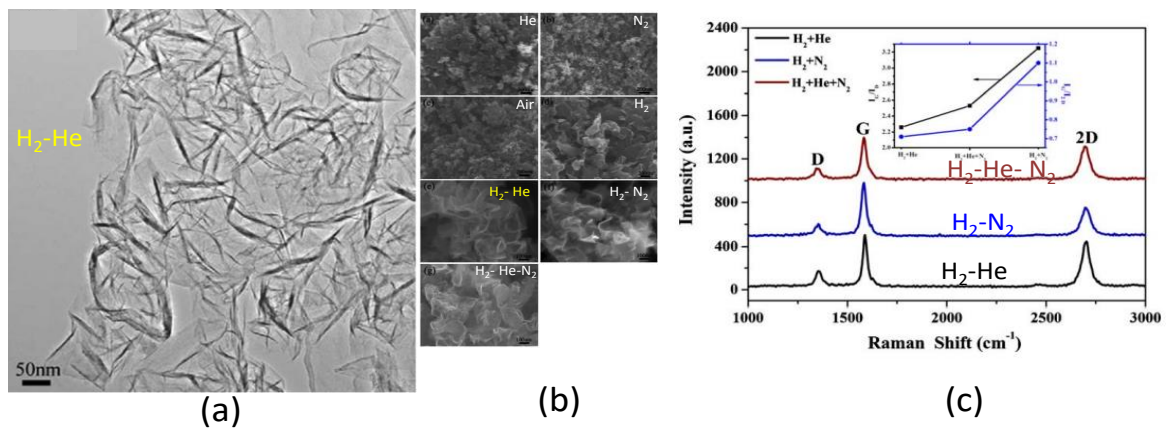


Figure 1.34. Etude de l'effet du gaz sur la qualité du graphène étudié par (a) TEM ; (b) MEB ; (c) Raman. D'après [SHE2012].

En 2013, Huang *et al.*, [HUA2013] ont reporté la synthèse de graphène à l'échelle du gramme par la méthode de l'arc électrique utilisant du graphite comme source de carbone et du ZnO ou du ZnS comme catalyseurs. Étant donné que l'oxyde de zinc (ZnO) a une structure cristalline hexagonale similaire à celle du graphène, ils ont supposé que les atomes de carbone préféreraient nucléer à la surface du ZnO pour former des feuilles de graphène. Karmakar *et al.*, [KAR2013] ont appliqué un champ magnétique externe dans différents gaz tampons non réactifs N_2 , Ar, He et leurs mélanges. La taille des cristallites des feuilles synthétisées a été estimée à 136 nm. Cotul *et al.*, [COT2018] ont obtenu des flocons de graphène de haute pureté avec de l'hélium, de l'azote et leurs mélanges comme atmosphère du réacteur. Le degré de pureté des échantillons synthétisés a été augmenté en augmentant à la fois le courant et le diamètre de l'électrode. En 2020, A. Kane *et al.*, [KAN2020] ont proposé une méthode de

synthèse de graphène et d'hybrides de Cu et de ZnO en une seule étape par arc électrique et ont proposé un modèle thermocinétique pour décrire les conditions de croissance. Depuis la première expérience de l'arc électrique de Krätschmer *et al.*, en 1990, et malgré trois décennies de recherche intensive, la croissance des nanomatériaux de carbone par l'arc électrique a été entravée par le manque de compréhension quantitative des processus [KEI2011]. L'inconvénient majeur de ce procédé reste la difficulté du contrôle *in-situ* la pureté finale du matériau et les propriétés physiques. En effet, le flux de gaz réactif hors équilibre conduit à des flux de matière turbulents et de forts gradients sur une large gamme d'échelles de temps et d'espace, rendant la modélisation de telles décharges très complexe [FAR2006].

VI- Modélisation

La modélisation de la croissance de nanotubes et plus récemment de graphène a fait l'objet de quelques travaux dans la littérature. Il ne s'agit en aucun cas ici d'une étude bibliographique complète vu l'étendu du sujet, mais plutôt de quelques références choisies à titre d'exemple, pour illustrer les approches utilisées dans ce travail. Nous nous limiterons ici aux réacteurs de types CVD et arc électrique.

VI.1 Modélisation du procédé CVD

Un réacteur CVD est une enceinte dans laquelle des gaz sont introduits en contact avec un substrat chaud. Selon le cas, les parois du réacteur peuvent être, soit chaudes ou froides. L'intérêt principal de cette technologie est qu'elle offre la possibilité de déposer dans le même réacteur mais à des conditions différentes, soit des nanotubes ou du graphène avec une grande uniformité sur de larges surfaces. La synthèse par dépôt chimique en phase vapeur a été entravée par le manque de compréhension quantitative de la chimie en phase gazeuse et du mécanisme de croissance à l'échelle requise pour les applications. Les réacteurs CVD les plus fréquemment utilisés, que ce soit à paroi chaude, c'est-à-dire à plasma activé thermiquement ou à paroi froide, ont été développés en grande partie par des moyens empiriques. La conception du réacteur et le choix des conditions de fonctionnement ont été réalisés par des séries d'expériences fastidieuses et chronophages. Si ces approches empiriques ont produit

beaucoup de résultats intéressants, on commence à atteindre certaines limites. Par conséquent, une analyse théorique plus rationnelle *via* des outils de modélisation et de simulation devient nécessaire pour améliorer les conceptions existantes. Dans le cas des réacteurs à paroi froide, les gradients thermiques élevés à proximité du substrat apportent des difficultés supplémentaires. Dans ce cas, contrairement à la CVD thermique, la zone de croissance ne peut plus être considérée comme isotherme. Ainsi, un traitement simultané des équations d'écoulement de fluide, de masse et de transfert de chaleur devient nécessaire pour déterminer les profils de vitesse, d'espèce et de température. De plus, en fonction de la position horizontale ou verticale du réacteur, les gradients de température peuvent produire des variations de densité conduisant à des flux secondaires qui viennent se superposer au flux principal. Cela affecte les temps de séjour, les réactions en phase gazeuse et la distribution spatiale des espèces. Les phénomènes de base pourraient être classés en (i) activation du mélange gazeux H_2 / CH_4 , (ii) dynamique des gaz et la cinétique chimique du plasma, et (iii) interactions gaz-surface. La décomposition d'un mélange H_2 / CH_4 qui pourrait générer plus d'une centaine d'espèces et plusieurs centaines de réactions chimiques! Sachant que chaque espèce est modélisée par sa propre équation différentielle partielle, le traitement complet de toute la chimie du gaz et de la surface, dans des géométries complexes, reste une tâche extrêmement difficile. L'intérêt de la modélisation étant de proposer des stratégies et des protocoles de synthèse pour optimiser les paramètres de la croissance qui peuvent être validés par l'expérience. Ceci étant extrêmement bénéfique pour l'orientation des travaux expérimentaux et l'amélioration de la compréhension du mécanisme de croissance des CNTs.

Dans l'approche utilisée par Hinkov *et al.*, [HIN2014] au LSPM, un réacteur PECVD activé par plasma est modélisé en configuration 2D axisymétrique. Le domaine de calcul comprend l'enceinte du réacteur le porte substrat et la zone de plasma. Le volume du plasma a été estimé à partir d'observations expérimentales et la géométrie a été créée à l'aide du code ANSYS Design Modeler et le maillage est généré à l'aide de l'application ANSYS Meshing. Les dimensions choisies du réacteur se réfèrent au montage expérimental. Les hypothèses suivantes ont été adoptées :

- Le plasma est en équilibre thermodynamique local (LTE). Cette hypothèse implique d'utiliser une température unique pour toutes les espèces.
- Le flux est supposé laminaire avec des valeurs relativement faibles du nombre de Reynolds (faible débit d'entrée).
- Le plasma est modélisé en régime permanent dans un domaine physique axisymétrique.
- Les pertes radiatives sont négligées.

- Seules les espèces neutres sont impliquées dans la chimie en phase gazeuse et de surface.

La chimie en phase gazeuse considérée implique 13 espèces neutres et se compose de 43 réactions conduisant à la conversion du mélange CH₄/H₂. Par ailleurs, le modèle de chimie de surface a permis de simuler la croissance de nanotubes sur du nickel, à partir d'un modèle de chimie hétérogène. Ce dernier implique à la fois des espèces gazeuses, des molécules adsorbées, des atomes et des sites libres. Le mécanisme surfacique proposé consiste en 18 réactions hétérogènes impliquant des sites de surface vacants S_{Ni} sur une particule de catalyseur de nickel, 7 espèces de surface (CH₄ (s), CH₃ (s), CH₂ (s), CH (s), C (s), H (s), CNT) et 5 espèces gazeuses (C₂H₂, CH₄, CH₃, H₂, H). Ces réactions comprennent l'adsorption et la désorption du site de surface, l'élimination et l'addition d'hydrogène et la diffusion du carbone. La vitesse de dépôt est régie à la fois par la cinétique chimique et la vitesse de diffusion du gaz vers la surface. Ainsi, la croissance de MWCNTs sur le substrat a été calculée avec une densité de sites de surface Γ exprimée en mol/cm². Pour la résolution, le code CFD ANSYS Fluent utilise la méthode des volumes finis pour résoudre les équations de conservation de la masse totale, de la quantité de mouvement et de l'énergie, et les équations de conservation des espèces individuelles. Un exemple de profil de température calculé est donné dans la Figure 1.35.

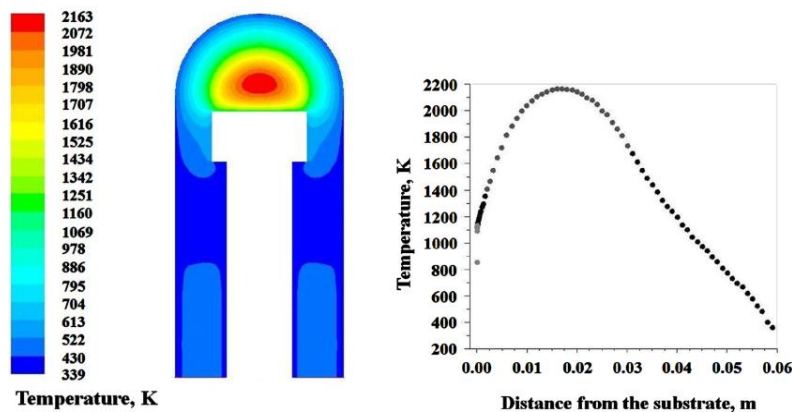


Figure 1.35 Distribution de la température dans un réacteur PECVD utilisé pour la croissance de nanotubes sur du Ni par PECVD. D'après [HIN2014].

Pour une densité de sites surfaciques $\Gamma = 5.0 \times 10^{-10}$ mol/cm², le taux de croissance des nanotubes calculé était de 8.3 μ m/h. En variant la température du substrat de 873 K à 1273 K une augmentation de la vitesse de croissance des nanotubes de 0.5 à 45 μ m/h a été observée.

Le tracé d'Arrhenius a permis de démontrer que le processus est thermiquement activé avec une énergie d'activation de 1.2 kJ /mol.

VI.2 Modélisation du procédé par arc électrique

Les caractéristiques principales des décharges d'arc sont typiquement une courte longueur de l'espace inter-électrodes, soit environ 3 mm, une anode à ~ 4 000 K et un plasma à ~10 000 K. L'anode fournit la matière première pour la croissance du graphène ou des nanotubes. Dans ce qui suit, nous avons comparé nos travaux publiés dans le cadre de ce travail Kane *et al.*, 2020 [KAN2020] avec ceux récents du groupe de Princeton par Khrabry *et al.*, 2019 [KHR2019]. Dans notre cas, les simulations numériques 2D-axisymétriques en régime permanent de la décharge d'arc de carbone dans une atmosphère d'hélium ont été effectuées à l'aide du code ANSYS Fluent. Le modèle d'arc comprend un modèle en phase gazeuse couplé aux modèles de transfert de chaleur et de courant électrique dans les électrodes pour déterminer la vitesse, la température et les distributions d'espèces chimiques dans le plasma d'arc dans des conditions de synthèse de graphène spécifiques, donnant ainsi un aperçu des mécanismes de croissance. La modélisation vise à comprendre comment les espèces se comportent lors de la vaporisation de l'anode et comment ces espèces sont transportées aux régions froides du réacteur. Le débit et les trajectoires calculés attestent d'un jet turbulent dans l'espace de l'arc [KAN2020]. Dans la Figure 1.36, le modèle plasma du LSPM a été comparé aux simulations du groupe de Princeton [KHR2019] avec un excellent accord. La présence de tourbillons autour des électrodes contrôle la dynamique du mélange de vapeur de carbone avec l'hélium gazeux, augmentant ainsi le flux massique d'espèces de gaz de la zone de plasma vers la région de cathode froide. De petits amas de carbone, par exemple C₂, sont envisagés pour former des espèces carbonées supérieures qui auraient tendance à développer des fragments de graphène, [KAN2020].

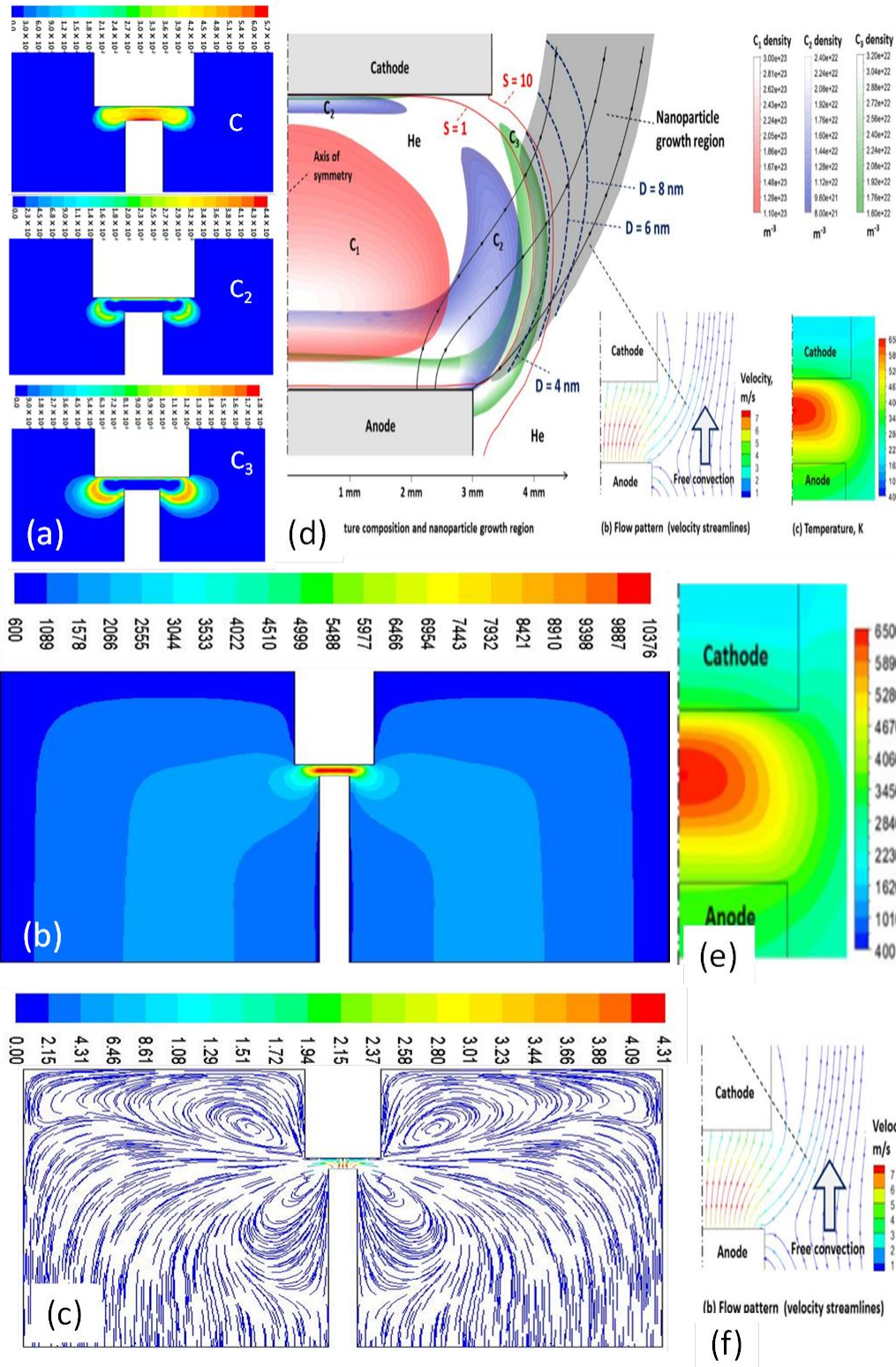


Figure 1.36. Résultats des simulations de l'arc électrique de carbone pour la synthèse du graphène. (a-c) LSPM et (d-f) Princeton. (a et d) Profils de densité d'espèces de carbone le long des lignes de courant; (b et e) Profils de température ; (c et f) Profils de vitesses. D'après [KAN2020] et [KHR2019].

VII- Conclusions

Nous avons présenté dans ce chapitre une revue bibliographique sur le carbone et ses allotropes naturels et synthétiques en présentant l'historique de la découverte des fullerènes allant de l'hypothèse avancée par Harry Kroto jusqu'à la concrétisation de son hypothèse par Richard Smalley, puis par Wolfgang Krätschmer. La découverte des nanotubes de carbone en 1991 et l'isolement du graphène en 2004 sont deux jalons importants dans la genèse du carbone. Puis, nous nous sommes intéressés aux nanotubes de carbone et au graphène en présentant leurs structures et propriétés desquelles découlent une large gamme d'applications permettant une miniaturisation et une capacité améliorée des dispositifs électroniques avec des retombées dans le domaine de la biologie, de la médecine et de l'environnement. Pour les nanotubes de carbone, leur structure unidimensionnelle creuse combinée à leur tenue mécanique sert de moule pour la confection de nanofils ferromagnétiques présentant une meilleure tenue à l'oxydation. Ainsi, des hybrides de nanotube CNTs-h sont obtenus en combinant les propriétés du CNT et du matériau confiné. La préparation de ces hybrides pourrait se réaliser *ex-situ* ou *in-situ*, pendant la synthèse même des nanotubes. En ce qui concerne le graphène, ce plan 2D peut être utilisé dans plusieurs domaines tels que l'électronique, le stockage de l'énergie ou le dessalement de l'eau de mer etc. Sa structure plane permet d'élaborer de nouveaux matériaux hybrides 3D en combinant la grande surface spécifique du graphène avec le caractère unidimensionnel des nanotubes de carbone, ou nanométrie des métaux, oxydes métalliques ou semi-conducteurs améliorant ainsi la cinétique de transfert d'électrons au sein de nouveaux réseaux conducteurs 3D. Concernant la synthèse, nous avons focalisé l'état de l'art sur deux procédés largement utilisés, la PECVD et l'arc électrique. Ces techniques seront utilisées dans les chapitres 2 et 3 respectivement pour la synthèse des nanotubes hybrides, graphène, et des hybrides de graphène.

Bibliographie du Chapitre 1

A

- [AJA1993] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature* 362, 522-525, 1993.
- [AND2005] Y. Ando, X. Zhao, S. Inoue, T. Suzuki, T. Kadoya. Mass production of high-quality single-wall carbon nanotubes by H₂-N₂ arc discharge. *Diamond Relat. Mater* 14, 729-732, 2005.
- [AND2020] A. Andalouci, O. Brinza, C. Porosnicu, C. Lungu, F. Mazaleyrat, Y. Roussigné, S. M. Chérif, S. Farhat. Morphological and magnetic study of plasma assisted solid-state dewetting of ultra-thin cobalt films on conductive titanium silicon nitride supports. *Thin Solid Films* 703, 137973(1)-137973(11), 2020.
- [AND2021] A. Andalouci. Optimization of dewetting, growth and encapsulation of carbon nanotubes by PECVD. Thèse de doctorat, Université sorbonne Paris Nord (USPN), 2021.
- [AUB2005] J.F. AuBuchon, C. Daraio, L.-H. Chen, A.I. Gapin, S. Jin. Iron silicide root formation in carbon nanotubes grown by microwave PECVD. *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 24215-24219, 2005.

B

- [BAA2013] W. Baaziz, X. Liu, I. Florea, S. Begin-Colin, B.P. Pichon, C. Ulhaq, O. Ersen, M. Soria-Sanchez, S. Zafeiratos, I. Janowska, D. Begin, C. Pham-Huu. Carbon nanotube channels selectively filled with monodispersed Fe₃xO₄ nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* 1, 13853-13861, 2013.
- [BAC1960] R. Bacon. Growth, structure, and properties of graphite whiskers. *J. Appl. Phys* 31, 283-290, 1960.
- [BAD2015] S. Badhulika, T.T. Thakoor, C. Villarreal. A. Mulchandani. Graphene hybrids: Synthesis strategies and applications in sensors and sensitized solar cells. *Front. Chem* 3, 38(1)-38(19), 2015.
- [BAR2015] M. Baro, A.R. Pal. One-step grown multi-walled carbon nanotubes with Ni filling and decoration. *J. Phys. Appl. Phys* 48, 225303(1)-225303(6), 2015.
- [BEL2016] A. B. Belgacem, I. Hinkov, S.B. Yahia, O. Brinza, S. Farhat. Arc discharge boron nitrogen doping of carbon nanotubes. *Materials Today Communications* 8, 183-195, 2016.
- [BET1993] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* 363, 605-607, 1993.
- [BO2013] Z. Bo, Y. Yang, J. Chen, K. Yu, J. Yan, K. Cen. Plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis of vertically oriented graphene nanosheets. *Nanoscale* 5, 5180-5204, 2013.
- [BOW2000] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D.J. Werder, S. Jin. Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett* 77, 2767-2769, 2000.
- [BOY2015] D.A. Boyd, W.-H. Lin, C.-C. Hsu, M.L. Teague, C.-C. Chen, Y.-Y. Lo, W.-Y. Chan, W.-B. Su, T.-C. Cheng, C.-S. Chang, C.-I. Wu, N.-C. Yeh. Single-step deposition of high-mobility graphene at reduced temperatures. *Nat. Commun* 6, 6620(1)-6620(8), 20

C

- [CAI2012] X. Cai, H. Cong, C. Liu. Synthesis of vertically-aligned carbon nanotubes without a catalyst by hydrogen arc discharge. *Carbon* 50, 2726-2730, 2012.
- [CAL2008] M. Calafat. Formation de poudres dans des décharges d'acétylène en Plasma Micro-onde Multipolaire excité à la Résonance Cyclotronique Electronique Répartie. Etude des nanocomposites carbone-carbone et leurs applications. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [CAM2012] L. Camilli, M. Scarselli, S.D. Gobbo, P. Castrucci, F.R. Lamastra, F. Nanni, E. Gautron, S. Lefrant, F. D'Orazio, F. Lucari, M. De Crescenzi. High coercivity of iron-filled carbon nanotubes synthesized on austenitic stainless steel. *Carbon* 50, 718-721, 2012.
- [CAV2007] C.E. Cava, R. Possagno, M.C. Schnitzler, P.C. Roman, M.M. Oliveira, C.M. Lepiensky, A.J.G. Zarbin, L.S. Roman. Iron- and iron oxide-filled multiwalled carbon nanotubes: electrical properties and memory devices. *Chem. Phys. Lett* 444, 304-308, 2007.
- [CHA2003] L.H. Chan, K.H. Hong, S.H. Lai, X.W. Liu, H.C. Shih. The formation and characterization of palladium nanowires in growing carbon nanotubes using microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 423, 27-32, 2003.
- [CHA2014] K.T. Chaudhary, J. Ali, P.P. Yupapin. Growth of small diameter multi-walled carbon nanotubes by arc discharge process. *Chin. Phys B* 23, 035203(1)-035203(6), 2014.
- [CHO2014] B. Cho, J. Yoon, M.G. Hahm, D.H. Kim, A.R. Kim, Y.H. Kahng, S.W. Park, Y.-J. Lee, S.-G. Park, J.-D. Kwon, C.S. Kim, M. Song, Y. Jeong, K.-S. Nama, H.C. Kob. Graphene-based gas sensor: Metal decoration effect and application to a flexible device. *J. Mater. Chem. C* 2, 5280-5285, 2014.
- [COT2018] U. Cotula, E.D.S. Parmaka, C. Kaykilarlia, O. Sarayb, O. Colakc D. Uzunsoya. Development of high purity, few-layer graphene synthesis by electric arc discharge technique. *Acta Phys. Pol. A* 134, 289-291, 2018.
- [CSE2018] L. Cseri, J. Baugh, A. Alabi, A. AlHajaj, L. Zou, R.A.W. Dryfe, P.M. Budd, G. Szekely. Graphene oxide-polybenzimidazolium nanocomposite anion exchange membranes for electrodialysis. *J. Mater. Chem. A* 6, 24728-24739, 2018.
- [CUO2010] T.V. Cuong, V.H. Pham, J.S. Chung, E.W. Shin, D.H. Yoo, S.H. Hahn, J.S. Huh, G.H. Rue, E.J. Kim, S.H. Hur, P.A. Kohl. Solution-processed ZnO-chemically converted graphene gas sensor. *Mater. Lett* 64, 2479-2482, 2010.

D

- [DEL2002a] L. Delzeit, I. McAninch, B.A. Cruden, D. Hash, B. Chen, J. Han, M. Meyyappan. Growth of multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor. *J. Appl. Phys* 91, 6027-6033, 2002.
- [DEL2002b] L. Delzeit, C.V. Nguyen, R.M. Stevens, J. Han, M. Meyyappan. Growth of carbon nanotubes by thermal and plasma chemical vapour deposition processes and applications in microscopy. *Nanotechnology* 13, 280-284, 2002.
- [DON2012] X. Dong, X. Wang, L. Wang, H. Song, H. Zhang, W. Huang, P. Chen. 3D Graphene foam as a monolithic and macroporous carbon electrode for electrochemical sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 3129-3133, 2012.
- [D'HE1996] F.M. d'Heurle. Interfaces in Silicides. *J. Phys. IV France* 06, C2-29-C2-46, 1996.

E

- [EBB1992] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* 358, 220-222, 1992.
- [EBB1996] T.W. Ebbesen. Carbon nanotubes, Preparation and Properties; Ebbesen, T.W., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1996.
- [ECH2011] T.J. Echtermeyer, L. Britnell, P.K. Jasnós, A. Lombardo, R.V. Gorbachev, A.N. Grigorenko, A.K. Geim, A.C. Ferrari, K.S. Novoselov. Strong plasmonic enhancement of photovoltage in graphene. *Nat. Commun* 2, 458(1)-458(5), 2011.
- [EMA2012] N.K. Emani, T.F. Chung, X. Ni, A.V. Kildishev, Y.P. Chen, A. Boltasseva. Electrically tunable damping of plasmonic resonances with graphene. *Nano Lett*, 12, 5202-5206, 2012.
- [ENG2012] M. Engel, M. Steiner, A. Lombardo, A.C. Ferrari, H.V. Löhneysen, P. Avouris, R. Krupke. Light-matter interaction in a microcavity-controlled graphene transistor. *Nat. Commun* 3, 906(1)-906(6), 2012.
- [EST2014] R. Esterina. Solid-State dewetting of magnetic binary alloy thin film and application as nanowire and nanotube growth catalyst. PhD Thesis. Massachusetts Institute of Technology, 2014

F

- [FAR2001] S. Farhat, M. Lamy de la Chapelle, A. Loiseau, C.D. Scott, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier. Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases. *J. Chem. Phys* 15, 6752-6759, 2001.
- [FAR2006] S. Farhat, C. Scott. Review of the arc process modeling for fullerene and nanotube production. *J. Nanosci. Nanotechnol* 6, 1189-1210, 2016.
- [FEI2018] F. Fei, L. Cseri, G. Szekely, C.F. Blanford. Robust covalently crosslinked polybenzimidazole/graphene oxide membranes for high-flux organic solvent nanofiltration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 16140-16147, 2018.
- [FUC2011] J.-N. Fuchs, M.O. Goerbig, B. Plaçais. Le graphène Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon, *Reflets de la Physique* 25, 4-9, 2011.

G

- [GAU2010] U.K. Gautam, P.M. Costa, Y. Bando, X. Fang, L. Li, M. Imura, D. Golberg. Recent developments in inorganically filled carbon nanotubes: successes and challenges. *Sci. Technol. Adv. Mater* 11, 054501(1)-054501(9), 2010.
- [GEI2007] A. K. Geim, K. S. Novoselov. The rise of graphène. *Nature Materials* 6, 183-191, 2007.
- [GRE2008] V.V. Grebenyukov, E.D. Obraztsova, A.S. Pozharov, N.R. Arutyunyan, A.A. Romeikov, I.A. Kozyrev. Arc synthesis of single walled carbon nanotubes in nitrogen atmosphere. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostructures* 16, 330-334, 2008.
- [GRE2019] M. Green, X. Chen. Recent progress of nanomaterials for microwave absorption. *JMAT* 5, 503-541, 2019.

H

- [HAM1992] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama. New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules. *Physical Review Letters* 68, 1579-1581, 1992.
- [HAM2006] S. Hampel, A. Leonhardt, D. Selbmann, K. Biedermann, D. Elefant, C. Müller, T Gemming, B. Büchner. Growth and characterization of filled carbon nanotubes with ferromagnetic properties. *Carbon* 44, 2316-2322, 2006.

- [HAN2002] J. Han, J.-B. Yoo, C.Y. Park, H.-J. Kim, G.S. Park, M. Yang, I.T. Han, N. Lee, W. Yi, S.G. Yu, J.M. Kim. Tip growth model of carbon tubules grown on the glass substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys* 91, 483-486, 2002.
- [HAY2005] Y. Hayashi, T. Tokunaga, S. Toh, W.J. Moon, K. Kaneko. Synthesis and characterization of metal-filled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition. *Diam. Relat. Mater* 14, 790-793, 2005.
- [HID2019] P. Hidalgo-Manrique, X. Lei, R. Xu, M. Zhou, I.A. Kinloch, R.J. Young. Copper/graphene composites: A review. *J. Mater. Sci* 54, 12236-12289, 2019.
- [HIN2004] I. Hinkov. Analyse et modélisation du procédé de synthèse de nanotubes de carbone par arc électrique. Thèse de doctorat, Université Paris 13, 2004.
- [HIN2014] I. Hinkov, S. Farhat, C.P. Lungu, A. Gicquel, F. Silva, A. Mesbahi, O. Brinza, C. Porosnicu, A. Anghel. Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes. *J. of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* 4, 196-209, 2014
- [HUA2013] L. Huang, B. Wu, J. Chen, Y. Xue, D. Geng, Y. Guo, G. Yu, Y. Liu. Gram-scale synthesis of graphene sheets by a catalytic arc-discharge method. *Small* 9, 1330-1335, 2013.
- [HUM1958] W.S. Hummers, J.R.E Offeman. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc* 80, 1339-1339, 1958.
- [HWA2014] K.-Y. Hwa, B. Subramani. Synthesis of zinc oxide nanoparticles on graphene-carbon nanotube hybrid for glucose biosensor applications. *Biosens. Bioelectron* 62, 127-133, 2014.

I

- [IJJ1991] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56-58, 1991.
- [IJJ1993] S. Iijima, T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* 363, 603-605, 1993.
- [ISH2002] H. Ishida, N. Satake, G.H. Jeong, Y. Abe, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Tohji, K. Motomiga. Experimental study of fullerene-family formation using radio-frequency-discharge reactive plasmas. *Thin Solid Films* 407, 26-31, 2002.

J

- [JOS2014] D. Jose, A. Datta. Structures and chemical properties of silicene: unlike graphene, *Acc. Chem. Res.* 47, 593-602, 2014.

K

- [KAL2012] G. Kalita, K. Wakita, M. Umeno. Low temperature growth of graphene film by microwave assisted surface wave plasma CVD for transparent electrode application. *RSC Adv* 2, 2815-2820, 2012.
- [KAM2002] H.M. Kamal, N.S. Argenti, C.S. Blair. Obtaining silicide free spacers by optimizing sputter etch for deep submicron CMOS processes. *IEEE Trans. Semicond. Manuf* 15, 350-354, 2002.
- [KAN2020] A. Kane, I. Hinkov, O. Brinza, M. Hosni, A.H. Barry, S.M. Cherif, S. Farhat. One-Step Synthesis of Graphene, Copper and Zinc Oxide Graphene Hybrids via Arc Discharge: Experiments and Modeling. *Coatings* 10, 308(1)-308(24), 2020.
- [KAR2009] S. Karmakar, N.V. Kulkarni, A.B. Nawale, N.P. Lalla, R. Mishra, V.G. Sathe, S.V. Bhoraskar, A.K. Das. A novel approach towards selective bulk synthesis of few-layer graphenes in an electric arc. *J. Phys. D Appl. Phys* 42, 115201(1)-115201(14), 2009.

- [KAR2013] S. Karmakar, A.B. Nawale, N.P. Lalla, V.G. Sathe, S.K. Kolekar, V.L. Mathe, A.K. Das, S.V. Bhoraskar. Gas phase condensation of few-layer graphene with rotational stacking faults in an electric-arc. *Carbon* 55, 209-220, 2013.
- [KAR2014] P.S. Karthik, A.L. Himaja, S.P. Singh. Carbon-allotropes: synthesis methods, applications and future perspectives. *Carbonlett* 15, 219-237, 2014.
- [KAT2006] T. Kato, R. Hatakeyama. Formation of Freestanding Single Walled Carbon Nanotubes by Plasma Enhanced CVD. *Chem. Vap. Deposition* 12, 345-352, 2006.
- [KEI2011] M. Keidar, A. Shashurin, J. Li, O. Volotskova, M. Kundrapu, T.S. Zhuang. Arc plasma synthesis of carbon nanostructures: Where is the frontier? *J. Phys. D Appl. Phys* 44, 174006(1)-174006(6), 2011.
- [KHR2019] A. Khrabry, I.D. Kaganovich, A. Khodak, V. Vekselman, Y. Raitses. Validated Modeling of Atmospheric-Pressure Anodic Arc. *ISPC24 –24th International Symposium on Plasma Chemistry, Naples (Italy) June 9-14, 2019*.
- [KIA1996] C.H. Kiang, P.H.M. Van Loosdrecht, R. Beyers, J.R. Salem, D.S. Bethune, W.A. Goddard III, H.C. Dorn, P. Burbank, S. Stevenson. Novel structure from arc-vaporized carbon and metals: single-layer nanotubes and metallofullerenes. *Surf. Rev. Lett* 3, 765-769, 1996.
- [KIM2010] M. Kim, N.S. Safron, E. Han, M.S. Arnold, P. Gopalan. Fabrication and Characterization of Large-Area, Semiconducting Nanoperforated Graphene Materials. *Nano Lett* 10, 1125-1131, 2010.
- [KIM2011] J. Kim, M. Ishihara, Y. Koga, K. Tsugawa, M. Hasegawa, S. Iijima. Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett* 98, 091502(1)-091502(3), 2011.
- [KIM2012] Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo. Catalytic metal-free formation of multi-walled carbon nanotubes in atmospheric arc discharge. *Carbon N. Y* 50, 4588-4595, 2012.
- [KIM2014] S.H. Kim, W. Song, M.W. Jung, M.-A. Kang, K. Kim, S.-J. Chang, S.S. Lee, J. Lim, J. Hwang, S. Myung, K.-S. An. Carbon Nanotube and graphene hybrid thin film for transparent electrodes and field effect transistors. *Adv. Mater* 26, 4247-4252, 2014.
- [KON2020] W. Kong, F. Liu, Y. Liu. Design of nitrogen-doped graphitized 2D hierarchical porous carbons as efficient solid base catalysts for transesterification to biodiesel. *Green Chem* 22, 903-912, 2020.
- [KOZ2003] R. Kozhuharova, M. Ritschel, D. Elefant, A. Graff, A. Leonhardt, I. Mönch, T. Mühl, C.M. Schneider. Synthesis and characterization of aligned Fe-filled carbon nanotubes on silicon substrates. *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 14, 789-791, 2003.
- [KRA1990] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. Solid C60: A new form of carbon. *Nature* 347, 354-358, 1990.
- [KRO1985] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 162-163, 1985.
- [KUM2017] R. Kumari, A. Singh, B.S. Yadav, D.R. Mohapatra, A. Ghosh, P. Guha, P.V. Satyam, M.K. Singh, P.K. Tyagi. Filled-carbon nanotubes: 1 D nanomagnets possessing uniaxial magnetization axis and reversal magnetization switching. *Carbon* 119, 464-475, 2017.
- [KWE2019] H. Kweon, C.W. Lin, M.M.F. Hasan, R. Kaner, G.N. Sant. Highly permeable polyaniline-graphene oxide nanocomposite membranes for CO₂ separations. *ACS Appl. Polym. Mater* 1, 3233-3241, 2019.

L

- [LEE2015] J. Leem, M.C. Wang, P. Kang, S. Nam. Mechanically self-assembled, three-dimensional graphene-gold hybrid nanostructures for advanced nanoplasmonic sensors. *Nano Lett* 15, 7684-7690, 2015.
- [LEO2003] A. Leonhardt, M. Ritschel, R. Kozhuharova, A. Graff, T. Mühl, R. Huhle, I. M€onch, D. Elefant, C.M. Schneider. Synthesis and properties of filled carbon nanotubes. *Diam. Relat. Mater* 12, 790-793, 2003.
- [LI2002] G.D. Li, Z.K. Tang, N. Wang, J.S. Chen. Structural study of the 0.4-nm single-walled carbon nanotubes aligned in channels of AlPO₄-5 crystal. *Carbon* 40, 917-921, 2002.
- [LI2014] X.H. Li, W.C.H. Choy, X.G. Ren, D. Zhang, H.F. Lu. Highly intensity surface enhanced Raman scattering by using monolayer graphene as the nanospacer of metal film-metal nanoparticle coupling system. *Adv. Funct. Mater* 24, 3114-3122, 2014.
- [LI2016] Y.F. Li, F.X. Dong, Y. Chen, X.L. Zhang, L. Wang, Y.G. Bi, Z.N. Tian, Y.F. Liu, J. Feng, H.B. Sun. As-grown graphene/copper nanoparticles hybrid nanostructures for enhanced intensity and stability of surface plasmon resonance. *Sci. Rep* 6, 37190(1)-37190(8), 2016.
- [LIA2012] F. Liang, T. Shimizu, M. Tanaka, S. Choi, T. Watanabe. Selective preparation of polyhedral graphite particles and multi-wall carbon nanotubes by a transferred arc under atmospheric pressure. *Diamond Relat. Mater* 30, 70-76, 2012.
- [LIU2011] X. Liu, C.Z. Wang, Y.X. Yao, W.C. Lu, M. Hupalo, M.C. Tringides, K.M. Ho. Bonding and charge transfer by metal adatom adsorption on graphene. *Phys. Rev. B* 83, 235411(1)-235411(12), 2011.
- [LIU2013] J.W. Liu, J. Wu, M.Z. Ahmad, W. Wlodarski. Hybrid aligned zinc oxide nanowires array on CVD graphene for hydrogen sensing. In Proceedings of the 2013 Transducers & Eurosensors XXVII: 17th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems Barcelona, Spain, 16–20 June 2013; pp. 194–197.
- [ŁOD2004] Z. Łodziana, N.-Y. Topsøe, J.K. Nøskov. A negative surface energy for alumina. *Nature Mater* 3, 289-293, 2004.
- [LV2008] R. Lv, F. Kang, J. Gu, X. Gui, J. Wei, K. Wang, D. Wu. Carbon nanotubes filled with ferromagnetic alloy nanowires: lightweight and wide-band microwave absorber. *Appl. Phys. Lett* 93, 223105(1)-223105(3), 2008.

M

- [MAL2008] A. Malesevic, R. Vitchev, K. Schouteden, A. Volodin, L. Zhang, G.V. Tendeloo, A. Vanhulsel, C.V. Haesendonck. Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Nanotechnology* 19, 305604(1)-305604(6), 2008.
- [MAR2000] M. Marlo, V. Milman. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals. *Phys. Rev. B* 62, 2899-2907, 2000.
- [MEH2016] A. Mehedi, B. Baudrillart, D. Alloyeau, O. Mouhoub, C. Ricolleau, V. D. Pham, C. Chacon, A. Gicquel, J. Lagoute, S. Farhat. Synthesis of graphene by cobalt-catalyzed decomposition of methane in plasma-enhanced CVD: Optimization of experimental parameters with Taguchi method. *J. Appl. Phys* 120, 065304(1)-065304(11), 2016.
- [MEN2016] T. Menanteau. Contrôle de la fonctionnalisation par réduction des sels de diazonium via lepiégeage radicalaire. Chimie théorique et/ou physique. Université d'Angers, 2016.
- [MOH2013] M.I. Mohammad, A.A. Moosa, J.H. Potgieter, M.K. Ismael. Carbon nanotubes synthesis via arc discharge with a yttria catalyst. *ISRN Nanomater* 2013, 1-7, 2013.

- [MON2006] M. Monthioux, E. Flahaut, J.P. Cleuziou. Hybrid carbon nanotubes: strategy, progress, and perspectives. *J. Mater. Res* 21, 2774-2793, 2006.
- [MOR2004] A.P. Moravsky, E.M. Wexler, R.O. Loutfy. Growth of carbon nanotubes by arc discharge and laser ablation. In *Carbon Nanotubes Science and Applications*; Meyyappan, M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2004; pp. 65–97.
- [MOR2019] A.O. Morales, J.O. López, B.L. Acevedo, R.G. Aguilar. Thermoluminescence of single wall carbon nanotubes synthesized by hydrogen-arc-discharge method. *Applied Radiation and Isotopes* 145, 32-38, 2019.
- [MÜL2006] C. Müller, D. Golberg, A. Leonhardt, S. Hampel, B. Büchner. Growth studies, TEM and XRD investigations of iron-filled carbon nanotubes. *Phys. Status Solidi* 203, 1064-1068, 2006.

N

- [NAN2010] G. Nandamuri, S. Roumimov, R. Solanki. Remote plasma assisted growth of graphene films. *Appl. Phys. Lett* 96 154101(1)-154101(3), 2010.
- [NEY2012a] E.C. Neyts, A.C.T. van Duin, A. Bogaerts. Insights in the Plasma-Assisted Growth of Carbon Nanotubes through Atomic Scale Simulations: Effect of Electric Field. *J. Am. Chem. Soc* 134, 1256-1260, 2012.
- [NEY2012b] E.C. Neyts. PECVD growth of carbon nanotubes: From experiment to simulation. *J. Vac. Sci. Technol. B* 30, 030803(1)-030803(17), 2012.
- [NIE2016] C. Nie, A.-M. Galibert, B. Soula, E. Flahaut, J. Sloan, M. Monthioux. A new insight on the mechanisms of filling closed carbon nanotubes with molten metal iodides. *Carbon* 110, 48-50, 2016.
- [NOV2004] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, 666-669, 2004.

O

- [OBE1976] A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth* 32, 335-349, 1976.

P

- [PFE2008] R. Pfeiffer, T. Pichler, Y. Kim, H. Kuzmany. Double-wall carbon nanotubes. Part of the Topics in Applied Physics book series In: Jorio A, Dresselhaus G, Dresselhaus M, eds. *Carbon Nanotubes*, Vol. 111, Springer Berlin, Heidelberg, 495 2008.
- [PRA2014] K.P. Prasad, Y. Chen, P. Chen. Three-dimensional graphene-carbon nanotube hybrid for high-performance enzymatic biofuel cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 3387-3393, 2014.
- [PUR2014] R. Purohit, K. Purohit, S. Rana, R. S. Rana, V. Patel. Carbon Nanotubes and Their Growth Methods. *Procedia Materials Science* 6, 716-728, 2014.

Q

- [QIA2002] D. Qian, G.J. Wagner, W.K. Liu, M.-F. Yu, R.S. Ruoff. Mechanics of carbon nanotubes. *Appl. Mech. Rev* 55, 495-533, 2002.
- [QIU2004] J. Qiu, Y. Li, Y. Wang, W. Li. Production of carbon nanotubes from coal. *Fuel Process Technol* 85, 1663-1670, 2004.

R

- [RAD1952] L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich. The structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron catalyst. *Zh. Fiz. Khim* 26, 88- 95, 1952.
- [RAM2016] K. Ramachandran, T. Raj kumar, K. J. Babu, G. Gnana kumar. Ni-Co bimetal nanowires filled multiwalled carbon nanotubes for the highly sensitive and selective non-enzymatic glucose sensor applications. *Sci. Rep* 6, 36583(1)-36583(12), 2016.
- [RAN2017] G. Raniszewski, S. Wiak, L. Pietrzak, L. Szymanski, Z. Kolacinski. Influence of Plasma Jet Temperature Profiles in Arc Discharge Methods of Carbon Nanotubes Synthesis. *Nanomaterials* 7, 50(1)-50(12), 2017.
- [REC2013] N. Reckinger, A. Vlad, S. Melinte, J.F. Colomer, M. Sarrazin. Graphene-coated holey metal films: Tunable molecular sensing by surface plasmon resonance. *Appl. Phys. Lett* 102, 211108(1)-211108(4), 2013.
- [RIZ2009] S. RIZK. Elaboration et caractérisation de nanostructures Carbones par procédé CVD assiste par plasma Micro-onde. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, 2009.
- [ROU2017] O. Rousseau, C. Locard, A. Kane, Y. Roussigné, S. Farhat, S.M. Chérif. Elaboration and Magnetic Properties of Cobalt-Palladium Magnetic Nanowires Encapsulated in Carbon Nanotubes. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* 07, 1-12, 2017.

S

- [SAD2005] A.K.F Sadana B. Liang, S. Brinson, S. Arepalli, S. Farhat, R. H. Hauge, R. E. Smalley, W. E. Billups. Functionalization and Extraction of Large Fullerenes and Carbon coated Metal Formed during the Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes by Laser Oven, DC Arc and HiPco Production Methods. *J. Phys. Chem. B* 109, 4416-4418, 2005.
- [SAR2018] A.H. Sari, A. Khazali, S.S. Parhizgar. Synthesis and characterization of long CNTs by electrical arc discharge in deionized water and NaCl solution. *International Nano Letters* 8, 19-23, 2018.
- [SAT1996] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G.N. Subbanna, C.N.R. Rao, Novel Experiments with Carbon Nanotubes: opening, Filling, Closing and Functionalizing Nanotubes. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* 29, 4925-4934, 1996.
- [SAT2002] N. Satake, G.H. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, H. Ishida, K. Tohji, K. Motomiya. Production of carbon nanotubes by controlling radio-frequency glow discharge with reactive gases. *Physica B: Condensed Matter* 323, 290-292, 2002.
- [SCA2010] S. Scalese, V. Scuderi, S. Bagiante, F. Simone, P. Russo, L. D'Urso, G. Compagnini, V. Privitera. Controlled synthesis of carbon nanotubes and linear C chains by arc discharge in liquid nitrogen. *Journal of Applied Physics* 107, 014304(1)-014304(6), 2010.
- [SEA2014] C.M. Seah, S.P. Chai, A.R. Mohamed. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals. *Carbon* 70, 1-21, 2014.
- [SEN2010] J. Sengupta, A. Jana, N.D. Singh, C. Mitra, C. Jacob. Site-selective synthesis of in situ Ni-filled multi-walled carbon nanotubes using Ni(salen) as a catalyst source. *Nanotechnology* 21, 415605(1)-415605(6), 2010.
- [SHA2013] M. A. Shah, K. A. Shah. Nanotechnology: The Science of Small, Wiley India Pvt. Ltd, 2013. pp 1-204
- [SHA2016] K.A. Shah, B.A. Tali. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing* 41, 67-82, 2016.

[SHE2012] B. Shen, J. Ding, X. Yan, W. Feng, J. Li, Q. Xue. Influence of different buffer gases on synthesis of few-layered graphene by arc discharge method. *Appl. Surf. Sci* 258, 4523-4531, 2012.

[SHO1977] K. Shou. Functionalization and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes for Nanorobotic Applications. Thèse de doctorat, 1977.

[SUB2009] K.S. Subrahmanyam, L.S. Panchakarla, A. Govindaraj, C.N.R. Rao. Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method. *J. Phys. Chem. C* 113, 4257-4259, 2009.

[SUN2002] C. Sun, J.C. Berg. Effect of moisture on the surface free energy and acid-base properties of mineral oxides. *J. Chromatogr. A* 969, 59-72, 2002.

[SUN2015] J. Sun, Y. Chen, M. K. Priyadarshi, Z. Chen, A. Bachmatiuk, Z. Zou, Z. Chen, X. Song, Y. Gao, M. H. Rummeli, Y. Zhang, Z. Liu. Direct Chemical Vapor Deposition-Derived Graphene Glasses Targeting Wide Ranged Applications. *Nano Lett* 15, 5846-5854, 2015.

T

[TEO2002] K.B.K. Teo. M. Chhowalla. G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, J. Olivier, D. Pribat. Characterization of plasma-enhanced chemical vapor deposition carbon nanotubes by Auger electron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B* 20, 116-121, 2002.

[TSA1994] S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.J.F. Harris, M.L.H. Green. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature* 372, 159-162, 1994.

[TSA2002] C.L. Tsai, C.F. Chen, L.K. Wu. Bias effect on the growth of carbon nanotips using microwave plasma chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett* 81, 721-723, 2002.

[TYA2004] P.K. Tyagi, M.K. Singh, A. Misra, U. Palnitkar, D.S. Misra, E. Titus, N. Ali, G. Cabral, J. Gracio, M. Roy, S.K. Kulshreshtha. Preparation of Ni-filled carbon nanotubes for key potential applications in nanotechnology. *Thin Solid Films* 469-470, 127-130, 2004.

[TYS1977] W.R. Tyson, W.A. Miller. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. *Surf. Sci* 62, 267-276, 1977.

U

[UGA1998] D. Ugarte, T. Stockli, J.M. Bonard, A. Chatelain, W.A. de Heer, Filling carbon nanotubes. *Appl Phys A Mater* 67, 101-105, 1998.

V

[VAL2019] C. Vallés, X. Zhang, J. Cao, F. Lin, R.J. Young, A. Lombardo, A.C. Ferrari, L. Burk, R. Rolf Mülhaupt, I.A. Kinloch. Graphene/polyelectrolyte layer-by-layer coatings for electromagnetic interference shielding. *ACS Appl. Nano Mater* 2, 5272-5281, 2019.

W

[WAN2004] J. Wang, M. Zhu, R.A. Outlaw, X. Zhao, D.M. Manos, B.C. Holloway. Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon* 42, 2867-2872, 2004.

[WAN2006] H. Wang, Z. Xu. Order in vertically aligned carbon nanotube arrays. *Appl. Phys. Lett* 88, 213111-213113, 2006.

[WAN2010] Z. Wang, N. Li, Z. Shi, Z. Gu. Low-cost and large-scale synthesis of graphene nanosheets by arc discharge in air. *Nanotechnology* 21, 175602(1)-175602(4), 2010.

- [WIL1978] P.G Wiles, J. Abrahamson. Carbon fibre layers on arc electrodes—I: Their properties and cool-down behaviour. *Carbon* 16, 341-349, 1978.
- [WIL2002] M. Willson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, B. Raguse, Book Study the Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies, CRC press compagny 2002.
- [WOL2010] F. Wolny, T. Muhl, U. Weissker, K. Lipert, J. Schumann, A. Leonhardt, B. Buchner. Iron filled carbon nanotubes as novel monopole-like sensors for quantitative magnetic force microscopy, *Nanotechnology* 21, 435501(1)-435501(5), 2010.
- [WU.C2010], C. Wu, G. Dong, L. Guan. Production of graphene sheets by a simple helium arc-discharge. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 42, 1267-1271, 2010.
- [WU.Y2010] Y. Wu, B. Wang, Y. Ma, Y. Huang, N. Li, F. Zhang, Y. Chen. Efficient and large-scale synthesis of few-layered graphene using an arc-discharge method and conductivity studies of the resulting films. *Nano Res* 3, 661-669, 2010.

X

- [XIA2017] Q. Xiao, X. Yi, B. Jiang, Z. Qin, J. Hu, Y. Jiang, H. Liu, B. Wang, D. Yi. In-situ synthesis of graphene on surface of copper powder by rotary CVD and its application in fabrication of reinforced Cu-matrix composites. *Adv. Mater. Sci*, 2, 5-6, 2017.
- [XIE2003] H. Xie, H.Y. Lee, W. Youn, M. Choi. Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities. *J. Appl. Phys* 94, 4967-4971, 2003.
- [XU2014] M. Xu, J. Feng, Y.S. Liu, Y. Jin, H.Y. Wang, H.B. Sun. Effective and tunable light trapping in bulk heterojunction organic solar cells by employing Au-Ag alloy nanoparticles. *Appl. Phys. Lett* 105, 153303(1)-153303(5), 2014.

Y

- [YAM2013] T. Yamada, M. Ishihara, M. Hasegawa. Large area coating of graphene at low temperature using a roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 532, 89-93, 2013.
- [YAN2007] Y. Yan, M.B. Chan-Park, Q. Zhang. Advance in carbon-nanotube assembly. *Small* 3, 24-42, 2007.
- [YAO2003] W.J. Yao, N. Wang, B. Wei. Containerless rapid solidification of highly undercooled Co-Si eutectic alloys. *Mater. Sci. Eng A* 344, 10-19, 2003.
- [YI2011] J. Yi, J.M. Lee, W. Park. Vertically aligned ZnO nanorods and graphene hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors. *Sens. Actuators B*, 155, 264-269, 2011.
- [YUA2009] G.D. Yuan, W.J. Zhang, Y. Yang, Y.B. Tang, Y.Q. Li, J.X. Wang, X.M. Meng, Z.B. He, C.M.L. Wu, I. Bello, C.S. Lee, S.T. Lee. Graphene sheets via microwave chemical vapor deposition. *Chem. Phys. Lett* 467, 361-364, 2009.

Z

- [ZHA2003] G.Y. Zhang, E.G. Wang. Cu-filled carbon nanotubes by simultaneous plasma assisted copper incorporation. *Appl. Phys. Lett* 82, 1926-1928, 2003.
- [ZHAN2010] C. Zhang, F. Yan, C.S. Allen, B.C. Bayer, S. Hofmann, B.J. Hickey, D. Cott, G. Zhong, J. Robertson. Growth of vertically-aligned carbon nanotube forests on conductive cobalt disilicide support. *Journal of Applied Physics* 108, 024311(1)-024311(6), 2010.
- [ZHAO2010] D.-L. Zhao, J.-M. Zhang, X. Li, Z.-M. Shen. Electromagnetic and microwave absorbing properties of Co-filled carbon nanotubes. *J. Alloy. Comp* 505, 712-716, 2010.

- [ZHA2013] J. Zhao, Y. Su, Z. Yang, L. Wei, Y. Wang, Y. Zhang. Arc synthesis of double-walled carbon nanotubes in low pressure air and their superior field emission properties. *Carbon* 58, 92-98, 2013.
- [ZHO2012] G. Zhong, J.H. Warner, M. Fouquet, A.W. Robertson, B. Chen, J. Robertson. Growth of Ultrahigh Density Single-Walled Carbon Nanotube Forests by Improved Catalyst Design. *ACS nano* 6, 2893-2903, 2012.
- [ZHU2002] H. Zhu, C. Xu, D. Wu, B. Wei, R. Vajtai, P. Ajayan. Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube. *Science* 296, 884-892, 2002.
- [ZHU2020] Y. Zhu, J. Li, X. Yun, W. Zhou, L. Xi, N. Li, Z. Hu. Hydrothermal synthesis of nanoflakes-assembled (Ni_{0.5}Co_{0.5})_{0.85}Se microspheres as cathode and reduced graphene oxide/porous Fe₂O₃ nanospheres composite as anode for novel alkaline aqueous batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng* 8, 561-572, 2020.

Chapitre 2. Nanotubes hybrides par PECVD

Ce chapitre est dédié à la synthèse de nanotubes de carbone hybrides (CNTs-h) alignés verticalement par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition). Les CNTs-h ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés intéressantes, comme présenté au Chapitre 1. Par exemple, des nanofils ferromagnétiques encapsulés à l'intérieur de CNTs peuvent être utilisés en tant que support pour l'enregistrement magnétique à haute densité en raison de leur taille nanométrique et de leurs fortes propriétés anisotropes [TYA2005], comme catalyseur [ZHA2004], ou dans les batteries Li-ion [YU2016]. L'objectif de cette étude est de synthétiser des nanotubes hybrides perpendiculairement à la surface des substrats. Pour ce faire, nous avons utilisé deux types de substrats : (i) des substrats ayant des propriétés de barrière de diffusion (SiN_2 et Al_2O_3) permettant d'avoir une distribution de tailles dense et de faibles tailles des nanoparticules catalytiques. Ceci permet d'assurer la nucléation et la croissance des CNTs. L'alignement des tubes est assuré par l'effet de forces de Van der Waals entre les CNTs, (ii) des substrats modelés par lithographie permettant d'avoir des zones de croissance sélectives favorisant l'alignement vertical des CNTs. Nous avons utilisé, en vue de la croissance des CNTs, comme catalyseur des bicouches Pd/Co. En effet, le cobalt a été largement utilisé pour la croissance des CNTs et a montré son efficacité comme catalyseur [HAL2008]. L'association du Pd avec le cobalt permet la formation d'un composé eutectique favorisant le remplissage du CNT par le matériau ferromagnétique et l'obtention de CNTs-h [ROU2017], présentant à la fois les propriétés du nanotube et du matériau encapsulé [GAU2010]. Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux antérieurs initiés sur ce sujet au LSPM, en vue d'optimiser les conditions de synthèse tout en testant d'autres approches comme la croissance localisée des CNTs à partir de substrats lithographiés sous forme d'îlots assurant une croissance sélective.

Nous présenterons, le dispositif expérimental et le protocole du démouillage et de la croissance des CNTs seront présentés et discutés. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux calculs numériques simulant le procédé PECVD pour prédire les champs de vitesse, la température et la distribution des espèces chimiques dans le plasma d'hydrogène pour les conditions de synthèse des hybrides CNTs, les réactions dans la phase gazeuse et à la surface du substrat, fournissant ainsi un aperçu précieux sur les mécanismes de croissance.

I- Dispositif expérimental

I.1 Procédé PECVD

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) est une méthode de synthèse polyvalente, peu coûteuse, largement utilisée pour la production de CNTs. C'est une dérivée de la CVD fondée sur la décomposition de sources de carbone gazeux à la surface de nanoparticules métalliques. Ces derniers ont pour rôle d'abaisser la barrière d'énergie pour la décomposition du précurseur hydrocarboné, ici le méthane.

Le dispositif PECVD utilisé est de type Bell-Jar. Il est représenté sur la Figure 2.1 en situation de synthèse de CNTs où on peut visualiser distinctement le plasma de forme hémisphérique, au-dessus du porte substrat chauffé par le passage d'un courant continu dans une résistance en graphite, conçu et réalisé au LSPM.

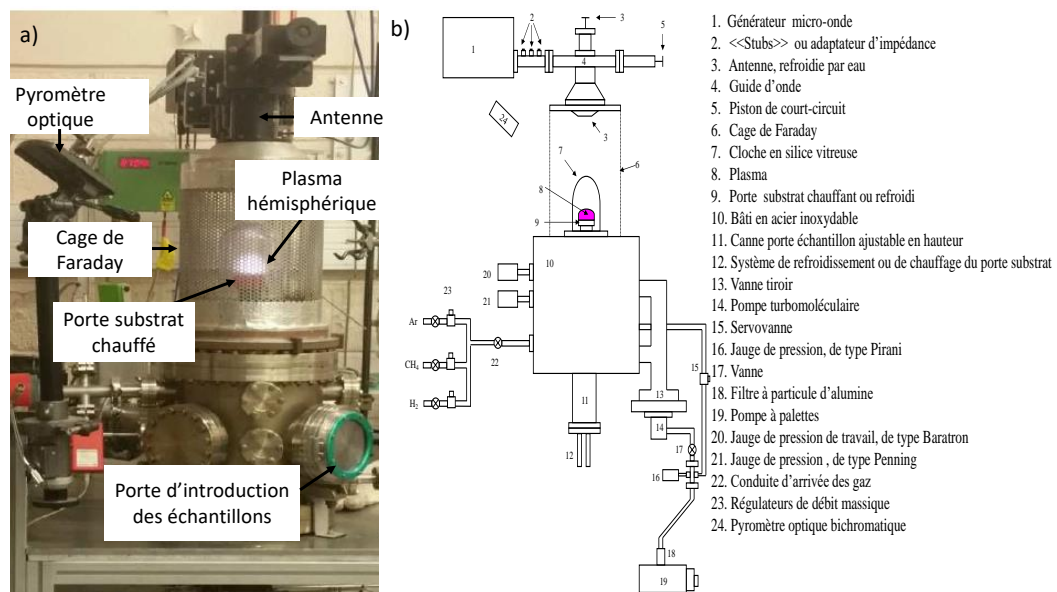


Figure 2.1. Réacteur Bel-jar utilisé pour la synthèse des CNTs-h par PECVD. (a) photographie du plasma hémisphérique au-dessus du substrat lors de la synthèse des CNTs-h ; (b) représentation schématique du principe de fonctionnement du réacteur. D'après [LOM2003].

Comme représenté sur la Figure 2.1.b, le réacteur est en position verticale à parois froides et est constitué d'une enceinte réactionnelle composée d'une cloche en silice de 10 cm de diamètre à l'intérieur d'une cavité délimitée par une cage de Faraday en acier inoxydable à double parois de 280 mm de diamètre et d'une hauteur de 240 mm. L'antenne est refroidie par

un flux d'eau et le réacteur est positionné sur un bâti en acier inoxydable. La cloche en silice où le dépôt des CNTs a lieu, procure un environnement contrôlé dans lequel diverses réactions hétérogènes se produisent. On trouve à l'intérieur de la cloche un porte substrat en graphite de forme cylindrique creuse sur lequel un disque résistif en molybdène est positionné. En effet, lors de la synthèse, le chauffage s'effectue au niveau du porte substrat. Les circuits des gaz sont connectés par le bas de la chambre réactionnelle. Ces gaz réagissent au niveau du substrat d'où l'intérêt du disque en molybdène, ce dernier permettant de maintenir la température stable au niveau du substrat (température de la réaction), mais également, fournit une inertie chimique par rapport à l'hydrogène atomique issu du gaz H_2 .

Le porte substrat agencé dans la partie centrale de l'enceinte est supporté par une canne de translation se déplaçant le long de la chambre réactionnelle suivant son axe vertical et à travers un disque en cuivre appelé « quart d'onde ». Ce dernier sert à réfléchir l'onde magnétique, donnant lieu à une nouvelle onde stationnaire avec des ventres et des nœuds. La canne permet d'une part d'introduire les échantillons dans l'enceinte mais aussi de régler la distance entre le plasma et le substrat d'une manière à maintenir le maximum de la puissance du plasma au-dessus des échantillons sous forme hémisphérique. Afin d'éviter une conduction électrique entre la canne et le porte substrat, une entretoise en alumine est placée entre les deux pièces. Une unité de chauffage externe est connectée au réacteur (Figure 2.2.a) permettant de faire circuler le courant électrique à travers une résistance en graphite placée sous le support en molybdène. Cette unité a été conçue pour ajuster automatiquement le flux de courant par rapport à la température mesurée par le thermocouple intégré dans le support du substrat et positionné à la face sud du substrat comme montré sur la Figure 2.2.b.

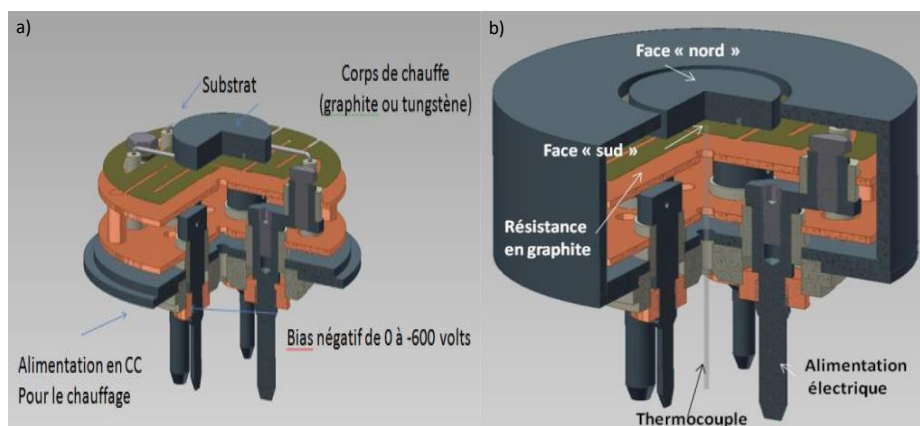


Figure 2.2. Système de chauffage et de contrôle de la température du substrat. (a) système de chauffage connecté au porte substrat ; (b) schéma montrant le positionnement du thermocouple à la face sud du substrat.

Afin de suivre l'évolution *in-situ* de la température du substrat pendant la synthèse (face nord sur la Figure 2.3), un pyromètre infrarouge bichromatique, modèle IGAQ-10 de chez IMPAC, est installé. Ce pyromètre fonctionne dans la gamme de température de 350 °C à 1300 °C avec une incertitude de mesure de ~0.5%. Ignorant l'émissivité des matériaux utilisés lors de la synthèse (émissivité considérée constante), ce pyromètre permet de mesurer la température locale du substrat sur lequel les échantillons sont positionnés. Muni d'un capteur, la mesure est effectuée à l'aide de deux longueurs d'ondes courtes et voisines dont le rapport forme un quotient. Un pointeur laser permet de localiser l'endroit de la mesure. L'évolution temporelle de la température du substrat est contrôlée à l'aide d'un ordinateur. La température mesurée par le pyromètre est considérée comme la température exacte du substrat.

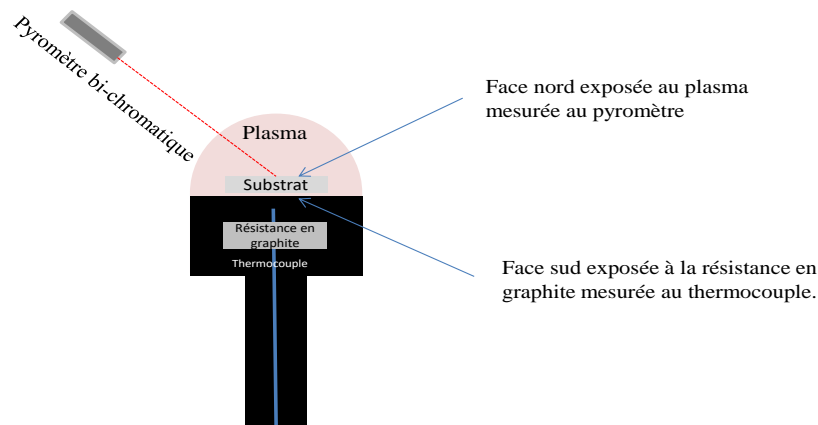


Figure 2.3. Schéma de mesure de la température du substrat.

Au sommet de la cage de Faraday, un système de générateur micro-ondes avec un guide d'onde est installé, donnant lieu à un plasma hémisphérique stable au-dessus des échantillons. Le générateur micro-ondes est de type SAIREM (GMP 12 KE/T de puissance maximale 1.2 kW et d'une fréquence de 2.45 GHz). Le guide d'onde de forme rectangulaire est muni de « stubs » ou adaptateurs d'impédance et d'un piston de court-circuit. Ce dernier, situé à l'extrémité du guide d'onde, permet de créer un système d'ondes quasi-stationnaires nécessaires à la génération du plasma, et de maintenir le maximum de champ électrique au-dessus du substrat. Les « stubs » permettent de propager les ondes stationnaires qui vont être transmises à travers le guide d'onde puis injectées dans la cavité délimitée par la cage de Faraday où est placée la chambre de dépôt, conduisant ainsi à positionner le maximum de champ électrique au voisinage du substrat.

La chambre de réaction est connectée à un système de pompage permettant d'atteindre un vide poussé de 10^{-7} mbar. Une pompe primaire permet d'atteindre une pression de 10^{-3} mbar puis, une deuxième pompe de type turbo moléculaire est actionnée pour atteindre un vide secondaire de 10^{-7} mbar. En outre, le réacteur est muni de deux jauges de pression; une jauge APG (active pirani gauge) et une jauge AIM (active inverse magnetron) permettant de mesurer les pressions fournies par les deux pompes, respectivement.

L'ensemble du système est relié à une unité de contrôle, permettant de réguler en temps réel la température, la pression de la synthèse, la puissance du plasma et les débits massiques des gaz dans les gammes H₂ [0-500 sccm], CH₄ [0-10 sccm], O₂ [0-50 sccm] (sccm : standard cubic centimeter per minute). Ces débitmètres massiques sont de type Tylan FC-2900.

1.2 Protocole expérimental

La croissance de CNTs dépend de plusieurs paramètres tels que la densité du catalyseur actif, qui est associée à la réductibilité du catalyseur, à la température de croissance, à la chimie de la source de carbone [HE2012] et également de la nature des interactions entre le substrat utilisé et le catalyseur. Comme présenté dans l'introduction de ce chapitre, nous avons utilisé deux approches pour la synthèse et l'alignement vertical des CNTs-h, partant de conclusions issues de travaux antérieures au LSPM (thèse Wafa Bouzamouche 2016). Nous avons tout d'abord utilisé des barrières de SiN₂ et de Al₂O₃ dont le rôle est d'empêcher la diffusion du catalyseur à travers le substrat. Une seconde approche a consisté à utiliser un substrat Si/SiO₂ architecturé par lithographie pour la réalisation d'ilots de différentes dimensions sur lesquels croîtront les CNTs-h, afin de voir si des effets stériques peuvent contribuer à améliorer leur croissance et leur alignement vertical. Le dépôt du catalyseur Pd/Co, sur tous les substrats-barrières a été réalisé par la technique d'évaporation par faisceau d'électrons.

Ces différents protocoles expérimentaux sont décrits dans ce qui suit.

a) Barrière de diffusion SiN₂, Al₂O₃ et SiO₂/Si lithographiée

Le dépôt du substrat barrière SiN₂ sur silicium a été réalisé par pulvérisation cathodique au Laboratoire d'Études et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les

Surfaces (IRTES-LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. SiN₂ est un matériau amorphe de structure de type pyrite appartenant à la famille SiN_x. Ce matériau présente des propriétés mécaniques et électroniques intéressantes [WEI2003]. Des liaisons interatomiques fortes et une dureté de l'ordre de 46.7 GPa [DIN2011], font de ce matériau un bon candidat comme barrière de diffusion. L'autre barrière de diffusion que nous avons testée est l'alumine Al₂O₃ déjà connue pour ces propriétés de barrière dans la croissance des CNTs alignés verticalement. En effet, Al₂O₃ a une excellente combinaison de propriétés physiques et chimiques, telles que la stabilité thermique, l'inertie chimique, une bonne isolation électrique, une faible densité et perméabilité, une résistance et une ténacité élevées [MUÑ2015]. La barrière en alumine a été réalisée par pulvérisation par faisceau d'électrons à la salle blanche de l'Université Paris Diderot. Le procédé a consisté à déposer sur un substrat Si, recouvert d'une couche native de SiO₂, une fine couche d'Al de 1 nm d'épaisseur qui a été oxydée après le dépôt sous une atmosphère oxygénée afin d'obtenir une couche d'alumine.

Le substrat à motifs lithographiés a été élaboré par un procédé de lift-off dans la salle blanche de l'Université Sorbonne Paris Nord. Celui-ci consiste à évaporer et dissoudre le métal déposé sur des motifs de résine, respectivement, de sorte à laisser les surfaces non recouvertes initialement de résine intactes. Les motifs de résine ont été réalisés sur un substrat de Si revêtu d'une fine couche de SiO₂ par photolithographie. La préparation du substrat à motifs passe par trois étapes essentielles, illustrées sur la Figure 2.4.a. (i) dépôt d'une résine à motif sur le substrat SiO₂/Si par photolithographie (ii) dépôt du catalyseur Pd/Co par la méthode de pulvérisation par faisceau électron. (iii) lift-off du métal déposé sur les motifs de résine. La Figure 2.4.b, montre l'image MEB du substrat après le lift-off. Les zones de catalyseur sont de différentes tailles et serviront de site de nucléation pour la croissance ultérieure de CNTs.

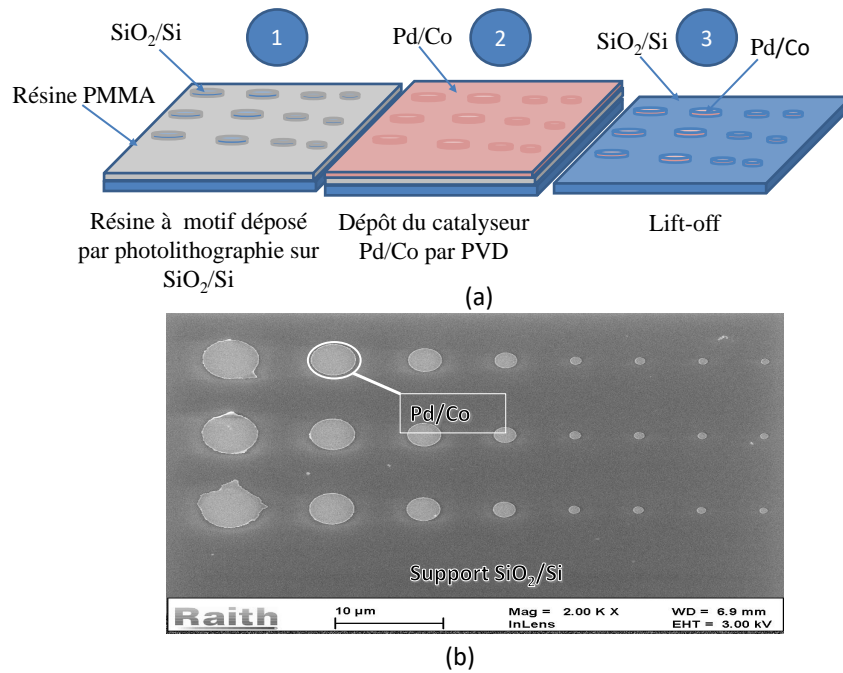


Figure 2.4. Substrat lithographié. (a) étapes de préparation du substrat à motifs ; (b) image MEB du substrat à motifs après lift-off.

b) Dépôt du catalyseur

Le dépôt du catalyseur a été élaboré à l'aide d'un évaporateur de type Plassys MEB 550S, représenté sur la Figure 2.5, disponible en salle blanche du Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) de l'Université Paris Diderot. Le principe est fondé sur l'évaporation d'éléments métalliques (Fe, Co, Pd, Ni, etc...) par bombardement à l'aide d'un faisceau d'électrons et leurs condensation sur des surfaces froides. Il permet de déposer de fines couches de catalyseurs de 1 à 20 nm d'épaisseur, allant sur des surfaces de 4 pouces maximum [SUF2015].

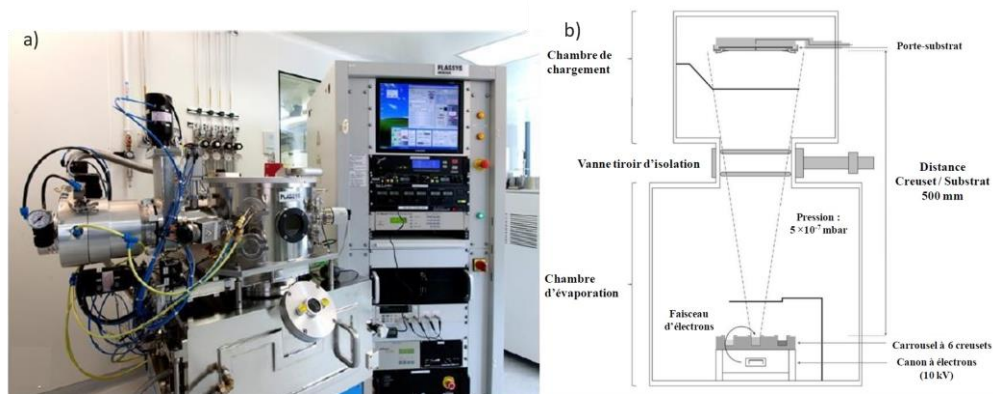


Figure 2.5. (a) Photographie de l'évaporateur PLASSYS MEB 550s ; (b) Chambre de dépôt des couches minces.

Le dépôt des couches minces est réalisé dans une enceinte composée de deux chambres en vis-à-vis (Figure 2.5.b). Une chambre d'évaporation, maintenue sous vide poussé entre 10^{-6} - 10^{-7} mbar, pouvant contenir au maximum 6 creusets simultanément, d'où la possibilité de déposer des multicouches de catalyseur successivement et sans remise à l'atmosphère du substrat, et une chambre de chargement où le porte substrat est introduit [TEN2011]. L'avantage de cette méthode est la pureté des films et le contrôle précis de l'épaisseur des couches déposées.

Le faisceau électronique est généré par effet thermoélectrique en chauffant un filament de tungstène à une température avoisinant les 2800 °C, en y passant un courant électrique de l'ordre de quelques A. Le flux d'électrons thermoïonique est alors accéléré dans un champ électrique, généralement de 5 à 10 kV, permettant de le diriger sur le matériau à évaporer, placé dans un creuset refroidi par circulation d'eau, et des bobines magnétiques voisines assurent sa focalisation à l'endroit du creuset et un balayage de toute sa surface. L'énergie cinétique des électrons est convertie en énergie thermique lorsque le faisceau frappe la surface du matériau à évaporer. La température de surface du matériau augmente, entraînant la formation d'un liquide fondu. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, du fait que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte, les atomes du matériau se vaporisent et se propagent en ligne droite jusqu'au substrat plus froid, placé en vis à vis du creuset, où ils se condensent.

Nous avons déposé par cette même technique, des bicouches de Pd (6 nm)/ Co (9 nm) respectivement sur des substrats Si/SiO₂ lithographiés et sur des systèmes avec barrières SiN₂ et Al₂O₃ (Figure 2.6). Ce choix est justifié par la capacité du Pd à provoquer le remplissage du

canal central du CNT par la composition catalytique en comparaison au catalyseur Co seul qui n'aboutit à aucun remplissage dans nos conditions de synthèse, comme cela a été montré dans des travaux antérieurs effectués au LSPM [BOU2016], [ROU2017]. Il est à noter que dans ces travaux, il n'avait pas été utilisé de barrières de diffusion.

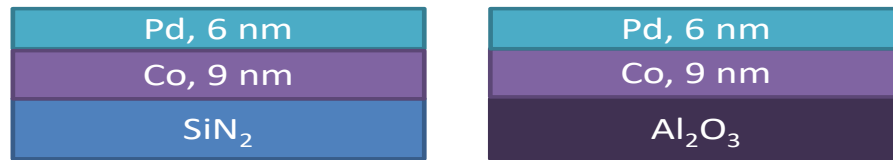


Figure 2.6. Schéma descriptif de la composition des couches catalyseur/barrières de diffusion.

c) Démouillage et croissance des nanotubes hybrides

L'étape de démouillage du catalyseur est une étape cruciale dans le procédé d'élaboration des CNTs. Comme discuté dans le chapitre 1, il s'agit de désagréger la couche initiale de catalyseur en une assemblée de nanoparticules de forme et de répartition bien contrôlées, par un prétraitement thermique *in-situ* dans le réacteur PECVD. Une fois le vide secondaire (10^{-7} mbar) atteint, le traitement thermique est mis en route. Cette étape comprend deux phases successives : (a) un traitement purement thermique pendant 10 min où le catalyseur en film continu est dissocié en nanoparticules métalliques isolées et auto-organisées (Figure 2.7.a), (b) un traitement sous plasma hydrogène (Figure 2.7.b) d'une puissance de 340 Watt, durant 10 min, permettant de réduire la taille des nanoparticules et aussi de les réduire chimiquement [ROU2017]. Cette étape est primordiale pour la croissance des CNTs, car les particules ne sont catalytiquement actives que dans leur état purement métallique [YAN2014].

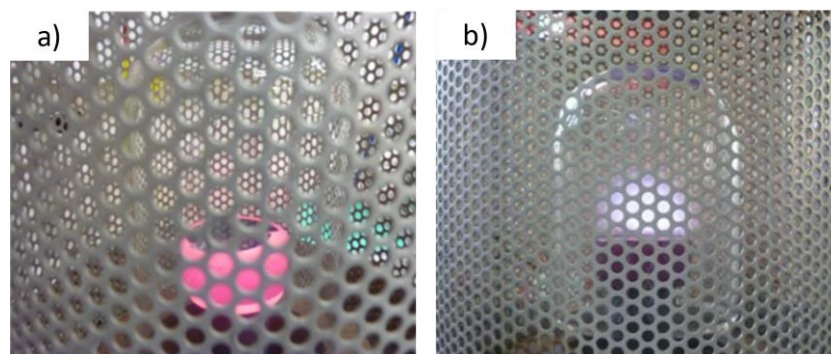


Figure 2.7. Photographie du réacteur lors du prétraitement du catalyseur : (a) traitement purement thermique pendant 10 min ; (b) traitement thermique suivie d'un plasma hydrogène pour une durée totale de 20 min.

Après l'étape du démouillage, la température du substrat, la pression et la puissance du plasma sont maintenues à leurs valeurs de consigne. La croissance des CNTs-h peut alors être initiée par l'injection des gaz CH_4 et O_2 dans le plasma d'hydrogène qui a servi à la réduction. D'après nos études antérieures au LSPM [ROU2017], la proportion des gaz a été fixée à $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2$: 10/90/2 sccm pour une durée de 20 min. La Figure 2.8 résume schématiquement les différentes étapes.

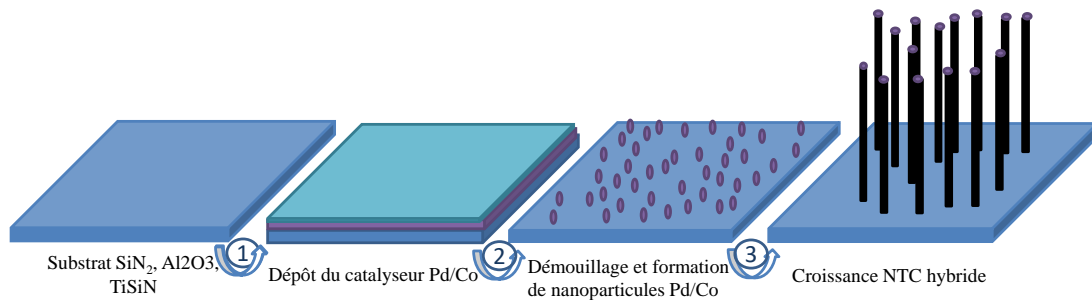


Figure 2.8. Etapes essentielles pour la croissance des CNTs. (Reprise figure 1.27)

Lors de la croissance, l'énergie apportée par le plasma sert à mieux exciter, dissocier, et ioniser les molécules. En effet, le méthane est la molécule d'hydrocarbure la plus stable. Sa décomposition n'est favorisée thermodynamiquement qu'au-dessus de $600\text{ }^\circ\text{C}$ en raison des vitesses de réaction très lentes [TES2011]. Par conséquent, la présence du plasma avec des électrons énergétiques permet une décomposition plus facile du méthane. Les électrons libres présents dans le gaz sont accélérés par le champ électromagnétique créé par l'application de la puissance micro-ondes. Ces électrons chauffent le gaz par excitation vibrationnelle et rotationnelle des molécules en transférant une partie de leur énergie par collisions avec les molécules H_2 , CH_4 , et O_2 conduisant à la formation des radicaux libres (CH_3 , CH_2 , CH etc.....) et des ions (H^+ , H_2^+ , H_3^+ , C^+ , etc.....) qui diffusent dans la couche limite au voisinage de la surface des particules de catalyseur pour former les CNTs, comme schématisé sur la Figure 2.9. La distribution de ces espèces dans nos conditions de synthèse sera abordée dans le paragraphe modélisation de ce chapitre.

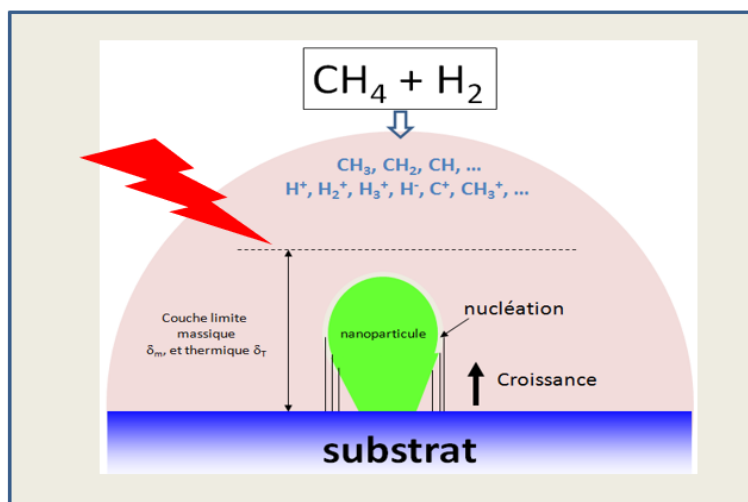


Figure 2.9. Schéma du principe de croissance de CNTs dans le plasma PECVD.

Pendant la croissance des nanotubes hybrides CNTs-h, une autre phase de carbone dite carbone amorphe a-C est susceptible de se former par la décomposition du méthane. La vitesse de dépôt est contrôlée par la dissociation du gaz précurseur et l'élimination de tout excès de carbone qui entraîne la formation justement de ce carbone amorphe. Le dépôt de ce dernier à la surface du catalyseur inhibe la formation des CNTs en réduisant l'activité et la durée de vie du catalyseur. Il a été largement rapporté dans la littérature scientifique que l'hydrogène atomique est l'espèce active responsable de l'élimination de tout excès de carbone [BEL2006]. Ainsi, l'utilisation de H₂, dans un rapport approprié avec CH₄, favoriserait une meilleure sélectivité des CNTs et éviterait par voie de conséquence la formation du carbone amorphe a-C. Dans le but de maximiser la durée de vie du catalyseur et le rendement en CNTs, l'eau a déjà été proposée comme agent de gravure du carbone amorphe lors de la croissance des CNTs [HAT2004], [CHE2016]. Ainsi, dans nos conditions, nous avons ajouté une petite quantité d'O₂ (2 sccm) afin de produire de l'eau *in-situ* et améliorer l'élimination du carbone amorphe a-C et le rendement en CNTs. A la fin de la réaction, le plasma est éteint et le réacteur est refroidi à la température ambiante. La Figure 2.10 récapitule l'évolution temporelle des étapes essentielles de la croissance des CNTs utilisées dans ce travail.

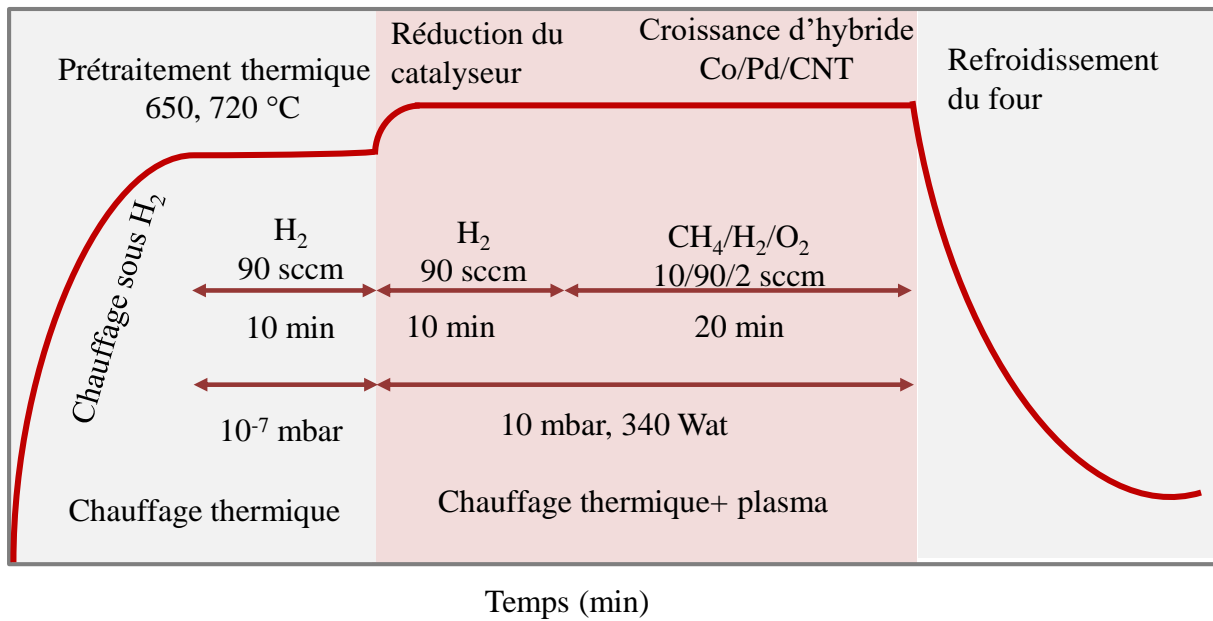


Figure 2.10. Evolution temporelle des différents stades de croissance des CNTs-h.

Les conditions d'élaboration des CNTs hybrides sont récapitulées dans le Tableau 2.1. Elles sont issues de travaux antérieurs dans l'équipe en l'absence de barrière de diffusion [LOC2015].

Tableau 2.1. Conditions de synthèse des CNTs hybride par PECVD

Paramètres	Valeurs
Pression (mbar)	10
Puissance (Watt)	340
Débit de gaz H ₂ (sccm)	90
Débit de gaz CH ₄ (sccm)	10
Débit de gaz O ₂ (sccm)	2
Temps de prétraitement (min)	20
Temps de croissance (min)	20

II- Résultats

Afin d'identifier la qualité structurale des CNTs-h, nous avons utilisé la technique de spectroscopie Raman (HR800, HORIBA Jobin-Yvon) fonctionnant en mode confocal dans l'air dans la configuration de rétrodiffusion avec une longueur d'onde d'excitation de 632.8 nm. Un MEB-FEG de type Zeiss Supra 40 VP a été utilisé pour visualiser la topographie et l'arrangement des CNTs-h.

II.1 Croissance de CNTs sur des supports barrière de diffusion SiN₂ et Al₂O₃.

a) Effet de la température et du support-barrière sur le démouillage du film catalyseur

Avant la croissance des CNTs, nous avons étudié le démouillage des bicouches Pd/Co sur les deux barrières de diffusion en SiN₂ et en Al₂O₃. Nous avons au préalable effectué une première série d'expériences consistant uniquement en un traitement thermique à 650 °C (panel haut de la Figure 2.11) alors que pour une seconde série, le traitement thermique a été suivi d'un recuit (650 °C) sous plasma hydrogène (débit massique de 90 sccm) pour une durée totale de 20 min (panel bas de la Figure 2.11).

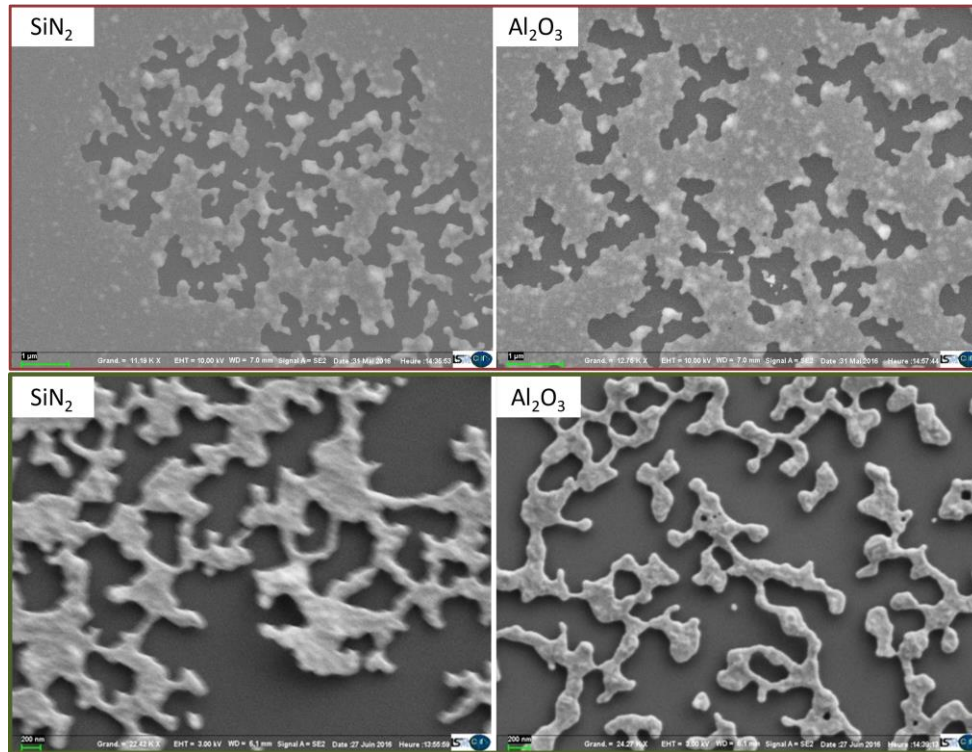


Figure 2.11. Démouillage des films Pd (6 nm)/Co (9 nm) à $T=650\text{ °C}$: (Panel haut) traitement purement thermique pendant 10 min (échelle 1 μm); (Panel bas) traitement thermique suivi de chauffage sous plasma hydrogène pour une durée totale de 20 min (échelle 200 nm).

Nous constatons qu'au bout de 10 min de traitement thermique seul, le film Pd/Co est encore au stade de démouillage partiel. On peut y noter la croissance de vides avec des surfaces recouvertes de film catalytique sur les deux barrières. Après l'étape de recuit sous plasma hydrogène, le démouillage est nettement amélioré avec la formation de formes allongées et interconnectées. Il semble ainsi, qu'à cette température le processus de démouillage du catalyseur en nano-ilots auto-assemblés, servant de germes de croissance pour les CNTs, ne soit pas encore achevé. Ainsi, nous avons effectué une nouvelle série d'expériences de traitement thermique à une température plus élevée, soit 720 °C (pendant 10 min) et une autre sous plasma hydrogène pour une durée totale de 20 min (10 min de traitement thermique + 10 min sous plasma hydrogène). Les micrographies de microscopie électronique correspondant à ces étapes sont présentées sur la Figure 2.12.

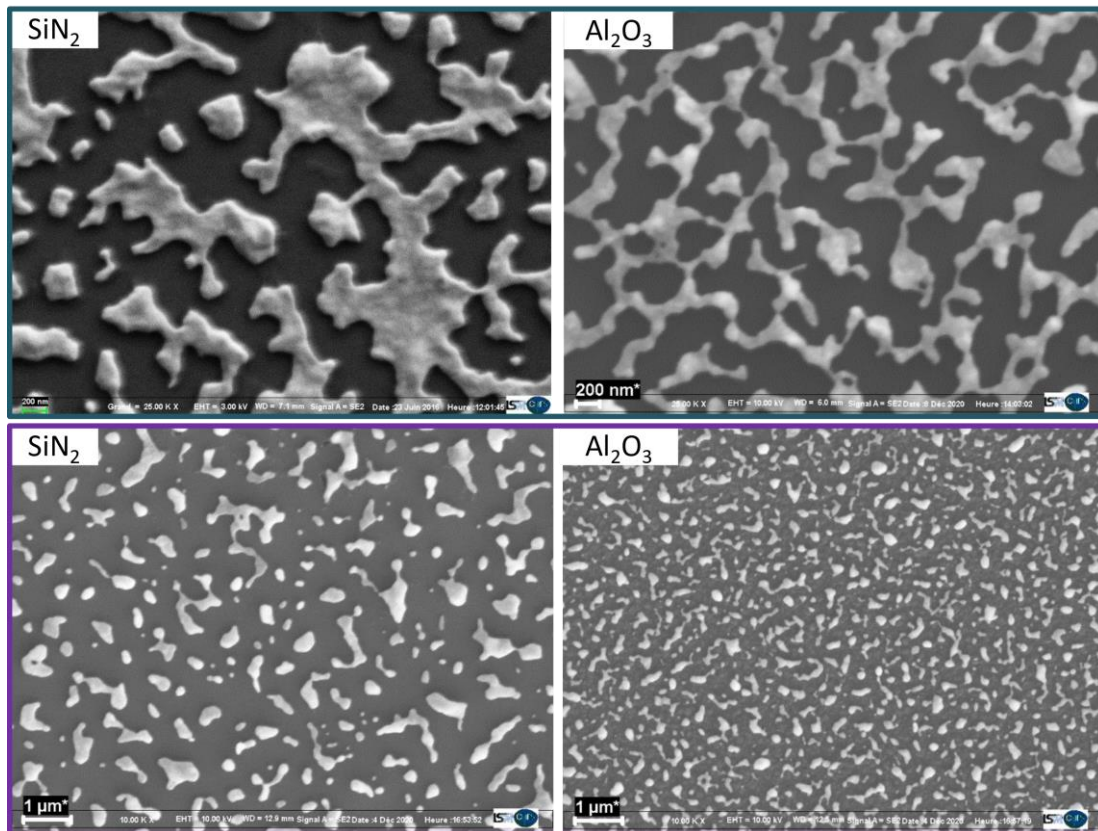


Figure 2.12. Démouillage des films Pd (6 nm)/Co (9 nm) à $T=720\text{ °C}$: (Panel haut) traitement purement thermique pendant 10 min (échelle 200 nm) ; (Panel bas) traitement thermique suivi de traitement sous plasma hydrogène pour une durée totale de 20 min (échelle 1 μm).

Après le traitement thermique, sur le panel haut de la Figure 2.12, nous constatons la présence de formes allongées et interconnectés, mais moins marquées qu'à 650 °C . Après l'application du plasma (panel bas de la Figure 2.12), le film catalytique s'est transformé en nanoparticules isolées de forme hétérogènes. L'énergie apportée par le plasma à 720 °C a nettement amélioré le démouillage du film continu en nanoparticules. Nous observons qualitativement que sur SiN_2 , le démouillage est de moindre qualité que sur la barrière Al_2O_3 . Nous notons en particulier, la persistance de particules isolées mais de plus grandes dimensions et de formes plus hétérogènes. Ainsi, la densité surfacique en nanoparticules, obtenue à l'aide du logiciel Imagic, à la surface des barrières SiN_2 et Al_2O_3 est de $2.2 \cdot 10^{+8}$ et $7.8 \cdot 10^{+8}$ nanoparticules/ cm^2 , respectivement. Par ailleurs, la distribution des distances entre les nanoparticules est représentée sur la Figure 2.13. Dans le cas de SiN_2 (2.13.a), cette distribution est centrée autour de 400 nm, par contre, pour Al_2O_3 (2.13.b), elle est centrée autour de 200 nm, confirmant une plus grande densité de nanoparticules dans ce dernier cas. Qualitativement, la distribution des tailles des nanoparticules à partir des clichés au MEB confirme la forte hétérogénéité dans le cas de SiN_2 , en comparaison avec Al_2O_3 . Ce résultat

est comparable au démouillage d'un film de 25-nm CoPd (66.7 at.% Co) montré sur la Figure 2.14 [EST2014]. En partant d'une fractale, lorsque l'échantillon est recuit à une température plus élevée que 550 ° C pendant 15 minutes, des îlots interconnectés se forment. Une fois recuit plus longtemps, les îlots interconnectés se désagègent en forme irrégulière avant de passer par un processus grossier, comme on peut le voir dans la transition de 600 ° C, 15 minutes à 800 ° C, 2 heures, comme indiqué par la flèche dans la Figure 2.14. Enfin, les particules évoluent vers des formes sphériques plus ou moins facettées.

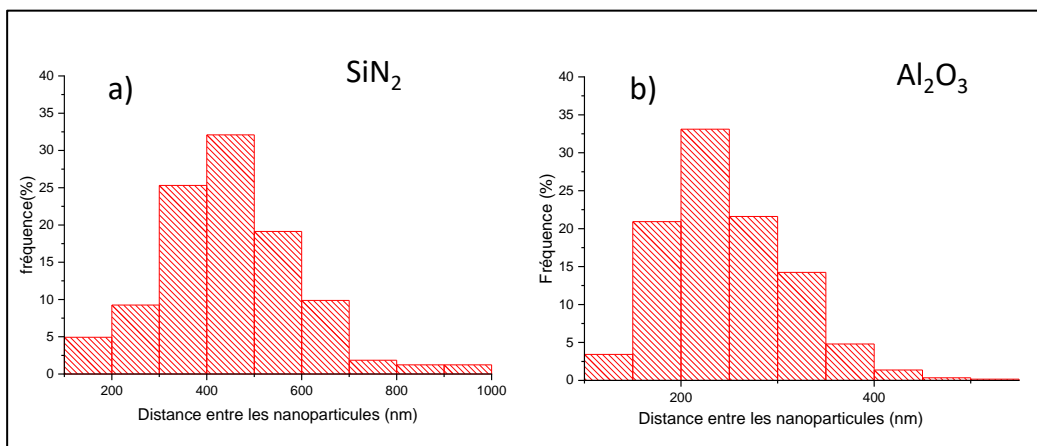


Figure 2.13. Distance entre les nanoparticules à la surface des substrats : (a) SiN_2 ; (b) Al_2O_3

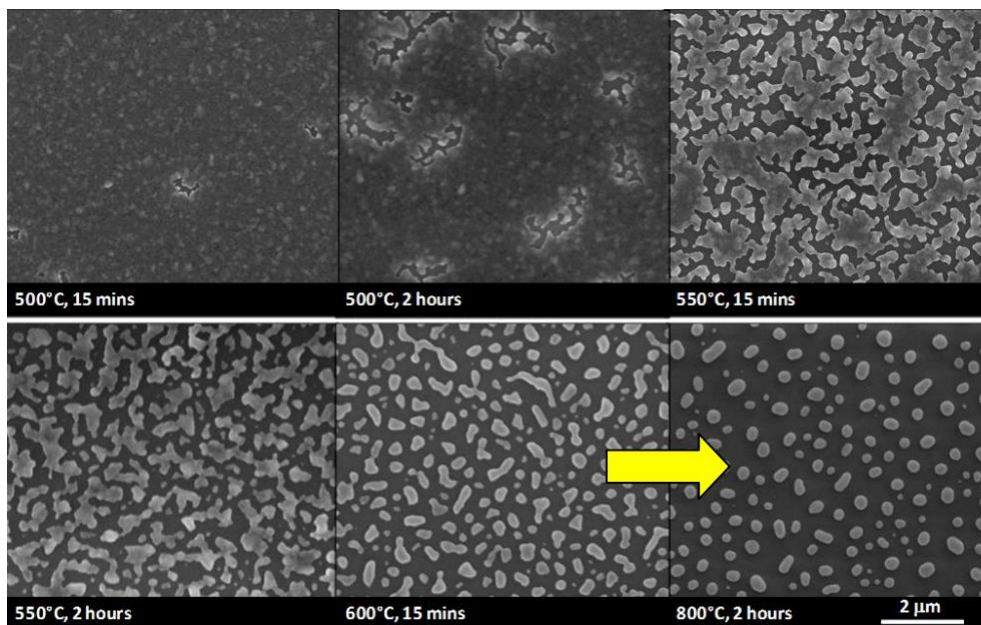


Figure 2.14. Evolution qualitative de la distribution de tailles des nanoparticules obtenues lors du démouillage d'un film de 25-nm CoPd (66.7 at.% Co). [EST2014]

A ce stade, l'alumine apparaît ainsi comme étant une meilleure barrière que SiN_2 , permettant un démouillage plus facile, du fait de sa faible énergie de surface, elle conduit à la formation de nanoparticules plus petites et plus denses par rapport au substrat SiN_2 . Notons que dans notre cas, l'observation de nanoparticules sphériques au sommet des nanotubes atteste que le démouillage continu après l'injection du méthane.

b) Croissance des CNTs-h sur les substrats barrière SiN_2 , Al_2O_3

Les CNTs-h synthétisés à 650°C et à 720°C ont été analysés par microscopie électronique à balayage MEB-FEG. La Figure 2.15 présente des forêts denses de CNTs-h, orientés de manière aléatoire et présentant des courbures, induisant des défauts dans le réseau graphitique des nanotubes.

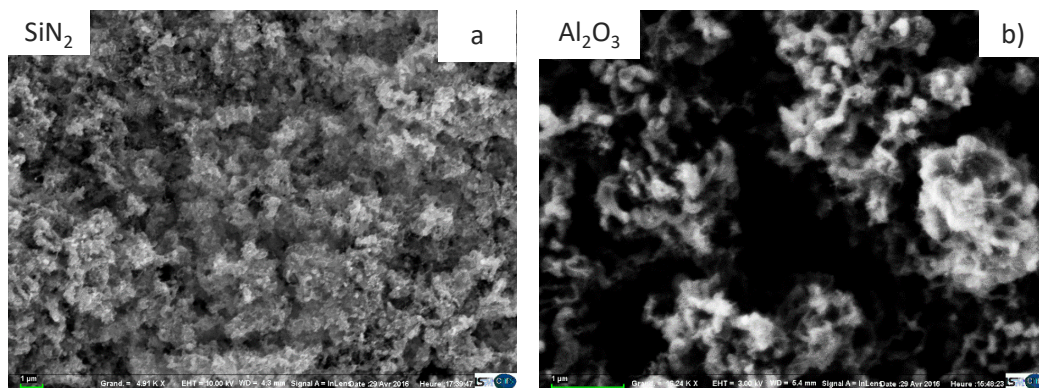


Figure 2.15. Images de nanotubes obtenus après la phase de croissance à partir de catalyseur Pd(6 nm)/Co(9 nm) à 650°C sur deux barrières. (a) SiN_2 ; (b) Al_2O_3 . (Echelles : $1\mu\text{m}$)

La présence de forêts denses de CNTs, malgré la qualité moyenne du démouillage, à 650°C , notamment pour SiN_2 , suggère que la croissance des CNTs peut avoir lieu, en dépit de l'hétérogénéité des particules en taille et en forme, mais au prix d'un alignement assez faible. Ceci s'explique en effet, car la croissance des CNTs alignés verticalement à la surface des substrats nécessite une densité élevée de nanoparticules sphériques de petite taille stabilisées à la surface du substrat [ESC2009], [YAN2015]. Par ailleurs, l'alignement des CNTs est attribué aux fortes interactions entre le métal catalyseur et le substrat pendant la

croissance [MAT2008]. Sur la Figure 2.16, nous observons une nanoparticule suspendue au sommet d'un CNT, indiquant une faible interaction entre le substrat et le catalyseur. En effet, en présence d'une barrière de diffusion, l'interaction de la particule catalytique avec son matériau de contact est faible. Cela permet la croissance selon le mécanisme « tip-growth », généralement observé lorsqu'un matériau diélectrique ou réfractaire est utilisé comme substrat-barrière [REN1998], [PAR2002], [CHO2003].



Figure 2.16. Nanoparticule de forme sphérique suspendue au sommet d'un nanotube sur un substrat SiN_2 à $650\text{ }^\circ\text{C}$. (Echelle 100 nm)

Bien qu'en majorité les CNTs portent à leur extrémité une nanoparticule, nous avons néanmoins observé que certains nanotubes étaient partiellement remplis, comme le montre la Figure 2.17 dans le cas du système $\text{SiN}_2/\text{CNTs-h}$. On y distingue un fort contraste d'imagerie sur un nanotube suggérant qu'il est rempli par un composé de plus fort nombre atomique que le carbone. Les nanofils confinés peuvent être des segments de cobalt et/ou de palladium tel que rapporté par Hayashi *et al.*, [HAY2008], [HAY2012] et Roa *et al.*, [ROA2010]. A noter que le remplissage partiel par PECVD de CNTs par utilisation d'un catalyseur Co/Pd a déjà été observé antérieurement sur des substrats Si recouverts par une couche native de SiO_2 [BOU2016], [ROU2017]. Il a été souligné par ces auteurs, le rôle capital du Pd dans ce processus, en comparaison avec les résultats sur un catalyseur Co sans Pd.

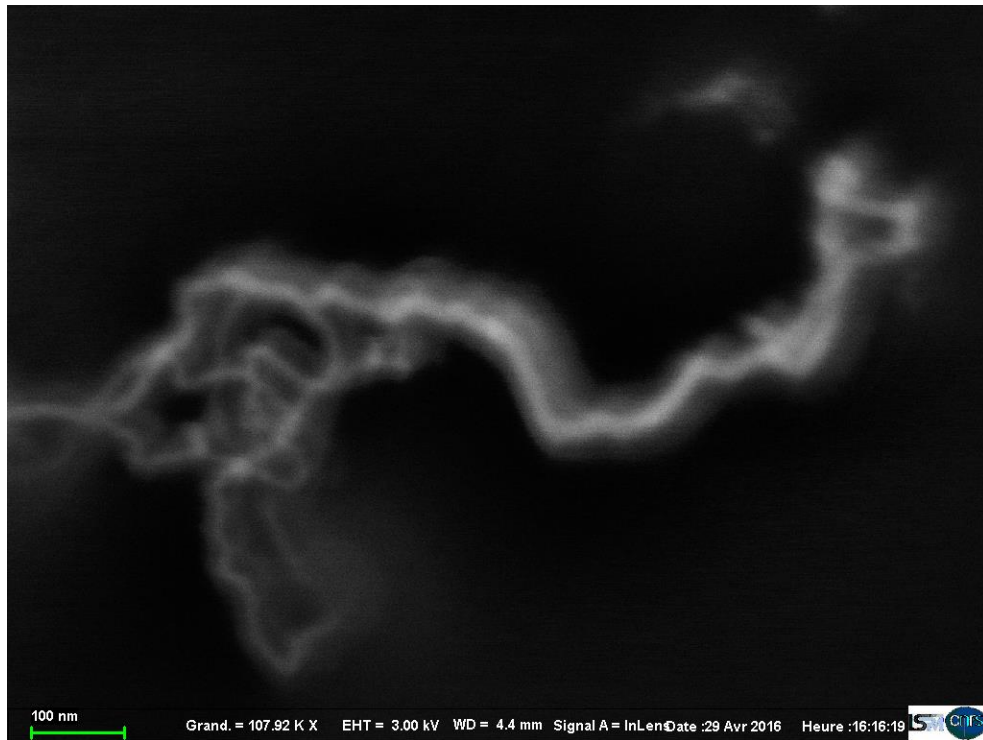


Figure 2.17. Nanotube rempli synthétisé à 650 °C sur SiN₂ (Echelle 100 nm).

En conclusion des résultats obtenus à 650 °C, nous pouvons supposer que l'augmentation du temps de démouillage permettrait de finaliser le processus de démouillage et d'aboutir à une forêt de nanotubes mieux ordonnée. Pour les nanotubes synthétisés à 720 °C, l'image de microscopie électronique des CNTs développés sur SiN₂ (Figure 2.18.a) montre une faible densité de croissance des CNTs. Ceci est attribué à la faible densité surfacique des nanoparticules lors de l'étape de démouillage comme déjà montré sur la Figure 2.12. Nous constatons la présence de nanoparticules à la surface du substrat à 720 °C qui pourrait être attribuée à la formation de silicules. En effet, la réaction entre Pd et Si est plus favorable que celle entre Co et Si, provoquant éventuellement la présence de structures stoechiométriques du type Pd₄Si et de composés de Co incorporé au Si, lors de la croissance des nanotubes MWCNTs [JUZ2002]. De plus, il a été montré qu'il est difficile de former un carbure de palladium stable, pénalisant ainsi la formation des nanotubes. La réduction des catalyseurs Pd/SiO₂ en présence d'hydrogène à 720 °C favoriserait une interaction entre le palladium et la silice, représentant ainsi un autre facteur limitant [JUZ2003].

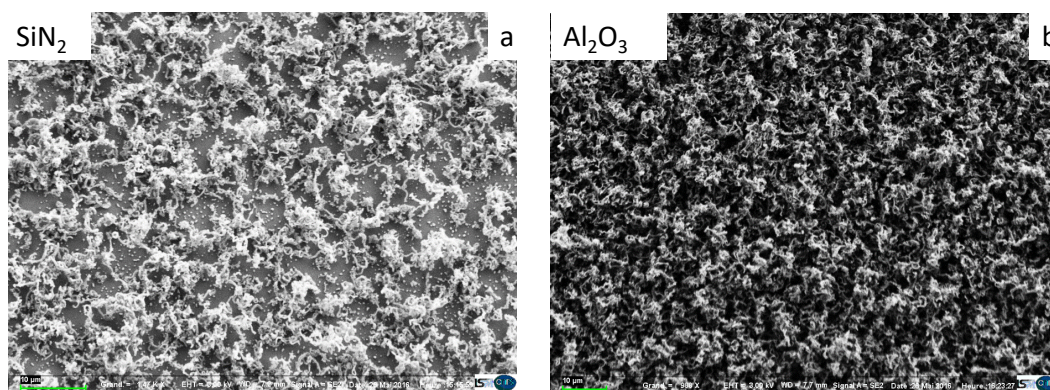


Figure 2.18. Croissance de CNTs-h à partir de catalyseur Pd(6 nm)/Co(9 nm) à $T=720\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) substrat SiN_2 ; (b) Al_2O_3 . (Echelles 10 μm).

Sur la Figure 2.18.b, la barrière Al_2O_3 montre une forêt de CNTs plus dense par rapport à celle obtenue avec la barrière SiN_2 . Comme discuté plus haut, en accord avec les travaux de Chen *et al.*, [CHE2016], le diamètre et l'espacement des nanoparticules du catalyseur sont les deux paramètres critiques qui déterminent la structure d'une forêt CNTs, et ce, quelle que soit la méthode de préparation du catalyseur (Figure 2.19.a, b,c). En effet, le diamètre et l'espacement entre les nanoparticules issus de « nos » catalyseurs (Figure 2.13, 2.14) sont loin de la gamme permettant un alignement vertical comme le montre la Figure 2.19.b. Par ailleurs, Garcia-Céspedes *et al.*, [CÉS2009] ont rapporté que l'obtention de nanotubes longs et alignés nécessite une densité élevée de nanoparticules actives, car l'alignement est favorisé par un effet d'encombrement. La Figure 2.19.e, représentant la densité des CNTs en fonction du diamètre des nanoparticules catalytiques illustre qualitativement cette relation. On y constate naturellement qu'une densité de CNTs, alignés verticalement, de l'ordre de 10^{10} à 10^{12} tubes/ cm^2 (considérée comme la densité des nanoparticules) nécessite des nanoparticules de diamètre de quelques nanomètres, alors que dans notre cas, la densité surfacique des nanoparticules est seulement de 10^8 cm^{-2} et le diamètre des nanoparticules est nettement plus élevé.

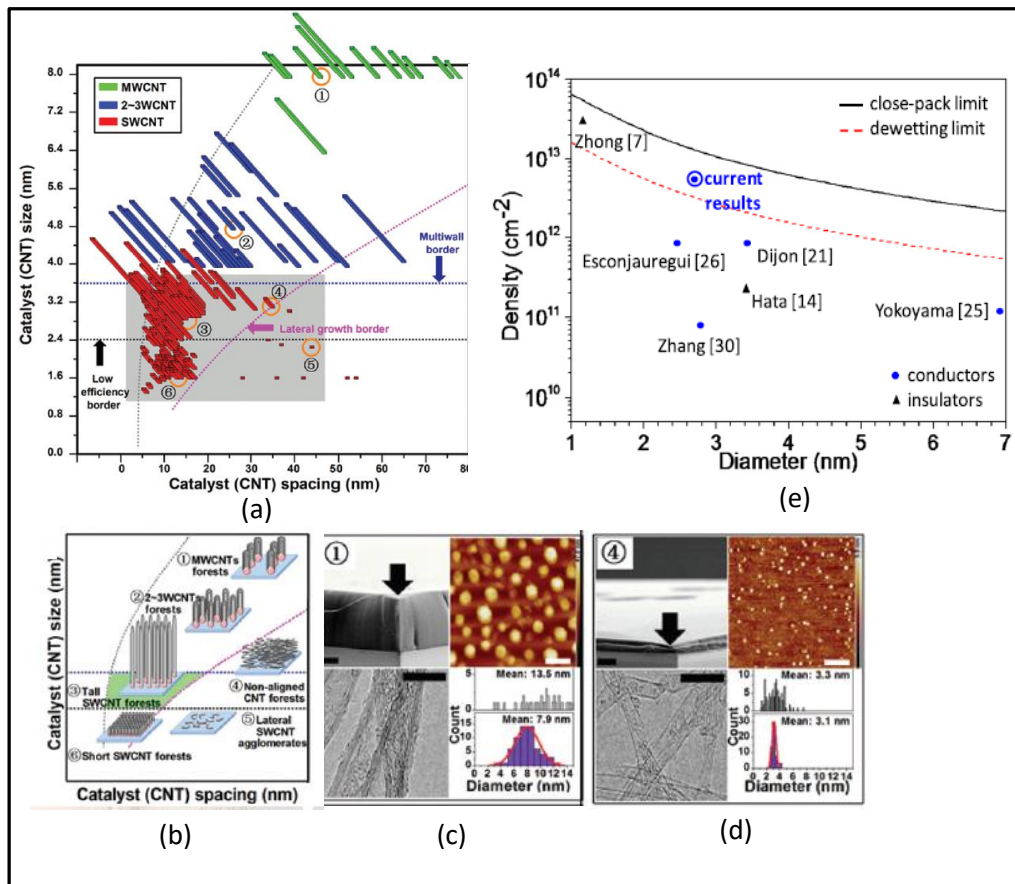


Figure 2.19. Structure des forêts de CNTs en fonction de l'espaceur entre les nanoparticules et leur diamètre. (a) Carte complète montrant les multiples frontières pour la hauteur de la forêt CNT en fonction de la taille et de l'espaceur du catalyseur ; (b) schéma des structures des forêts ; (c) et (d) images SEM, AFM, TEM, distributions de taille de catalyseur (en haut) et histogrammes de diamètre de CNT (en bas) pour les MWCNTs alignés et non-alignés respectivement; adapté à partir de [CHE2016] ; (e) densités des CNTs en fonction du diamètre des nanoparticules catalytiques dans le cas de substrats-barrières conducteur et isolants. D'après [YAN2015].

Il est à noter que l'ajout du Pd au Co aboutit à la formation d'un composé eutectique. La relation entre les proportions de Co/Pd et le taux de remplissage est difficilement quantifiable. Néanmoins, l'alignement de ces CNTs hybride reste perfectible. Nous avons également analysé les nanotubes par spectroscopie Raman et utilisé le rapport d'intensité des pics D sur G comme critère d'optimisation. Plus le rapport I_D/I_G est faible, meilleure est la qualité structurale des CNTs. Ainsi, pour les nanotubes synthétisés à 650 °C, les spectres (Figure 2.20.a) montrent un pic D $\sim 1329 \text{ cm}^{-1}$ et un pic G $\sim 1597 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques des

nanotubes multi-parois (MWCNTs). Le rapport I_D/I_G des CNTs à la surface de SiN_2 et Al_2O_3 est de 1.41 et 1.39 respectivement. Pour ceux obtenus à 720 °C (Figure 2.20.b) les rapports I_D/I_G sont de 1.25 et de 1.26 pour des substrats SiN_2 et Al_2O_3 respectivement. Ces résultats indiquent la présence de défauts sur les nanotubes bien caractéristiques des CNTs obtenues par CVD.

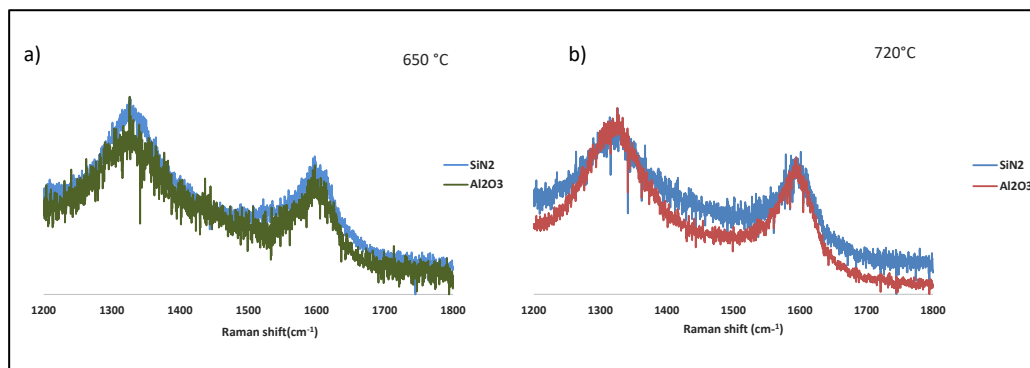
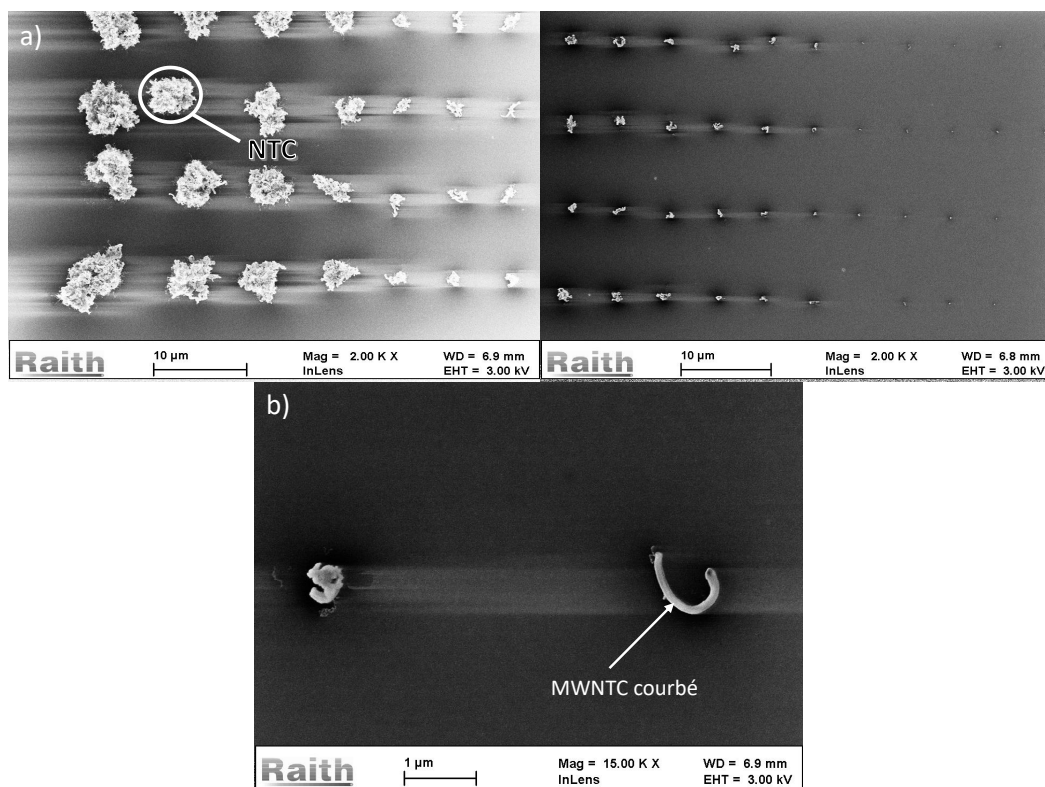


Figure 2.20. Spectres Raman des CNTs-h sur des substrats de SiN_2 et Al_2O_3 à deux températures de croissance différentes. (a) $T=650\text{ °C}$; (b) $T=720\text{ °C}$.

II.2 Croissance localisée de CNT-h

Fort des résultats précédents, nous avons développé la croissance de CNTs-h localisés avec la même procédure de croissance des CNT-h développée sur substrat barrière de diffusion à la température de 650 °C . La Figure 2.21.a montre des CNTs-h bien localisés sur des îlots lithographiés, et ce quelque soit leur taille. En revanche, la verticalité de ces nanotubes est encore perfectible. Ceci pourrait être attribué aux instabilités thermiques induites par le fort gradient de température entre le substrat (650 °C) et le plasma (2200 °C). Ce gradient conduit à des phénomènes de convection durant la croissance, qui affecteraient la circulation des espèces réactives et leurs temps de séjour près du catalyseur. Les conditions thermocinétiques n'étant pas stables, la verticalité se trouve biaisée comme bien illustré sur la Figure 2.21.b.



2.21. (a) Croissance localisée des CNTs sur les motifs Pd(6 nm)/Co(9 nm) de différentes dimensions ; (b) croissance d'un MWCNT courbé pouvant être due à l'effet du gradient de température entre le substrat (650°C) et le plasma (2200°C) .

III- Modélisation du procédé PECVD

III.1 Position du problème

Pour mieux comprendre le procédé, on se propose de simuler les conditions de croissance des nanotubes dans un réacteur PECVD activé par plasma micro-ondes avec le Pd/Co comme catalyseur. Le domaine de calcul 2D axisymétrique, est fondé sur la géométrie du réacteur PECVD discuté plus haut et représenté sur la Figure 2.22. Il se compose de deux zones: la zone hémisphérique du plasma visible et l'enceinte en quartz du réacteur. La géométrie a été créée à l'aide d'ANSYS Design Modeler et le maillage a été généré à l'aide de l'application ANSYS Meshing. Une étude de sensibilité a été effectuée pour optimiser le maillage en forme triangulaire non structuré. En raison des forts gradients de température et de concentrations au voisinage du substrat, un raffinement du maillage quadrilatéral condensé a été appliqué à cette région.

Tableau 2.2 Paramètres du calcul

Paramètre	Valeur
Puissance micro-onde	340 Watt
Pression	10 mbar
Température du substrat	650°C
Débit de H ₂	90 sccm
Débit de CH ₄	10 sccm
Débit de O ₂	2 sccm
Surface du substrat couvert de Co	1 cm ²

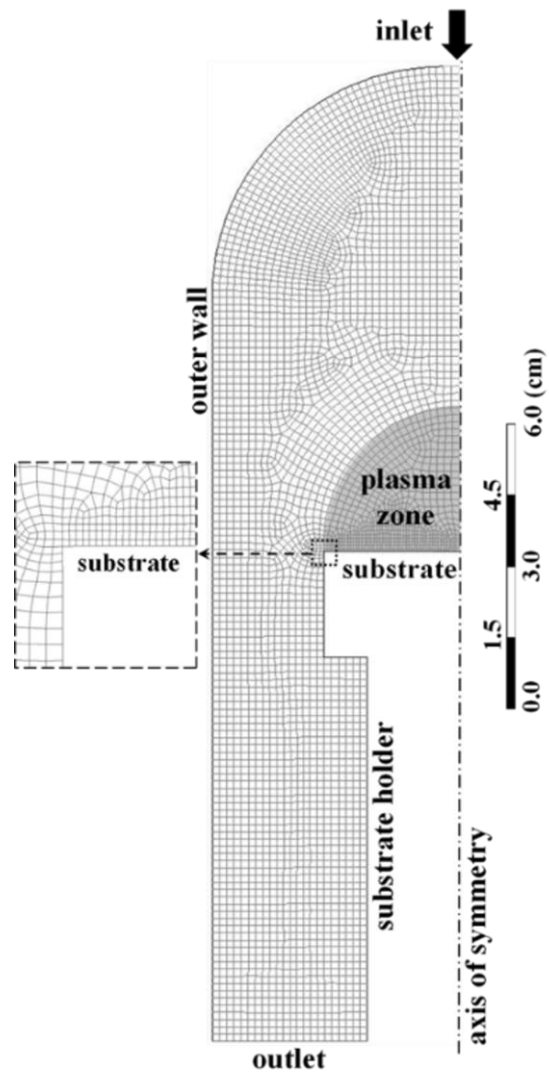


Figure 2.22. Maillage du réacteur PECVD. D'après [PAS2020]

Les équations du modèle comprennent les équations de conservation de la quantité de mouvement, de la masse et de l'énergie, ainsi que l'équation de continuité et l'équation d'état des gaz parfaits. Ces équations ont été résolues à l'aide du logiciel ANSYS Fluent 15.0. Les mêmes hypothèses précédemment discutées dans le Chapitre I ont été adoptées. Le plasma a été modélisé en utilisant une formulation stationnaire et les réactions volumétriques et de surface ont été incluses. La vitesse d'entrée du mélange ($H_2 + CH_4 + O_2$) a été calculée à partir des débits d'alimentation. La température des parois du réacteur et du porte-substrat ont été fixées à 300 K. Les réactions de surface se produisent uniquement au niveau du substrat de 1 cm^2 de surface où la température est fixée. La sortie de gaz a été spécifiée comme une sortie de pression. Un solveur stable fondé sur la pression a été appliqué. Une méthode simple de couplage pression-vitesse a été choisie pour la méthode de résolution. Un critère de convergence de 10^{-3} a été imposé aux résidus des équations de continuité et de quantité de mouvement, alors que la valeur de 10^{-6} est considérée pour les résidus de l'équation d'énergie.

III.2 Chimie homogène

Les réactions en phase gazeuse ont été développées pour décrire un plasma méthane/hydrogène/oxygène spécifique à la croissance des nanotubes. Le modèle implique actuellement 23 espèces neutres intervenant dans 100 réactions conduisant à la conversion du CH_4 . Le schéma a été optimisé par une étude de sensibilité à l'aide du logiciel ANSYS Chemkin-Pro 17.0 à partir d'un schéma plus complet comprenant 134 espèces moléculaires, radicalaires et ioniques, et 464 réactions. Les 23 espèces impliquées sont issues des éléments C, H et O et sont listées ci après : H, H_2 , CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH_2^* , CH, C, C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_3 , C_2H_2 , C_2H , C, O, O_2 , OH, H_2O , HO_2 , H_2O_2 , CO et CO_2 . Les vitesses des réactions considérées ont une dépendance à la température du type Arrhenius modifié et sont listées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 Schéma de chimie homogène

No.	Réactions homogènes	A*	β [-]	Ea [cal mol ⁻¹]	Ref.
1	H + H + M \leftrightarrow H ₂ + M Third-body efficiencies: H ₂ 2.0	1.00E+18	-1.0	0.0	[MAR1995]
2	H + H + H ₂ \leftrightarrow H ₂ + H ₂	9.20E+16	-0.6	0.0	[MAR1995]
3	CH ₃ + CH ₃ \leftrightarrow C ₂ H ₆ (+M)	9.20E+16	-1.174	636.0	[WAL1990]
	Low pressure limit: 1.14×10 ³⁶ -5.246 1705.0 TROE centering: 0.405 1120.0 69.6 1.0×10 ¹⁵ Third-body efficiencies: H ₂ 2.0				
4	CH ₃ + H (+M) \leftrightarrow CH ₄ (+M) Low pressure limit: 3.31×10 ³⁰ -4.0 2108.0 TROE centering: 0.0 1.00×10 ⁻¹⁵ 1.0×10 ⁻¹⁵ 40 Third-body efficiencies: H ₂ 2.0	2.14E+15	-0.4	0.0	[TSA1986]
5	CH ₄ + H \leftrightarrow CH ₃ + H ₂	2.20E+04	3.0	8750.0	[MIL1992]
6	CH ₃ + H \leftrightarrow CH ₂ + H ₂	9.00E+13	0.0	15100.0	[MIL1992]
7	CH ₃ + M \leftrightarrow CH + H ₂ + M	6.90E+14	0.0	82469.0	[MAR1992]
8	CH ₃ + M \leftrightarrow CH ₂ + H + M	1.90E+16	0.0	91411.0	[MAR1992]
9	CH ₂ + H \leftrightarrow CH + H ₂	1.00E+13	-1.56	0.0	[MIL1992]
10	CH ₂ + CH ₃ \leftrightarrow C ₂ H ₄ + H	4.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
11	CH ₂ + CH ₂ \leftrightarrow C ₂ H ₂ + H + H	4.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
12	CH ₂ * + M \leftrightarrow CH ₂ + M Third-body efficiencies: H ₂ 12.0 Third-body efficiencies: C ₂ H ₂ 4.0	1.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
13	CH ₂ * + CH ₄ \leftrightarrow CH ₃ + CH ₃	4.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
14	CH ₂ * + C ₂ H ₆ \leftrightarrow CH ₃ + C ₂ H ₅	1.20E+14	0.0	0.0	[MIL1992]
15	CH ₂ * + H ₂ \leftrightarrow CH ₃ + H	7.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
16	CH ₂ * + H \leftrightarrow CH + H ₂	3.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
17	CH ₂ * + CH ₃ \leftrightarrow C ₂ H ₄ + H	2.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
18	CH + H \leftrightarrow C + H ₂	1.50E+14	0.0	0.0	[MIL1992]
19	CH + CH ₂ \leftrightarrow C ₂ H ₂ + H	4.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
20	CH + CH ₃ \leftrightarrow C ₂ H ₃ + H	3.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
21	CH + CH ₄ \leftrightarrow C ₂ H ₄ + H	6.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
22	C + CH ₃ \leftrightarrow C ₂ H ₂ + H	5.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
23	C + CH ₂ \leftrightarrow C ₂ H + H	5.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
24	C ₂ H ₆ + CH ₃ \leftrightarrow C ₂ H ₅ + CH ₄	5.50E-1	4.0	8300.0	[MIL1992]
25	C ₂ H ₆ + H \leftrightarrow C ₂ H ₅ + H ₂	5.40E+2	3.5	5210.0	[MIL1992]
26	C ₂ H ₅ + H \leftrightarrow C ₂ H ₄ + H ₂	1.25E+14	0.0	8000.0	[MAR1995]
27	C ₂ H ₅ + H \leftrightarrow CH ₃ + CH ₃	3.00E+13	0.0	0.0	[WAR1984]
28	C ₂ H ₅ + H \leftrightarrow C ₂ H ₆	1.00E+14	0.0	0.0	[MAR1995]
29	C ₂ H ₄ + H \leftrightarrow C ₂ H ₃ + H ₂	3.36E-7	6.0	1692.0	[DAG2017]
30	C ₂ H ₄ + CH ₃ \leftrightarrow C ₂ H ₃ + CH ₄	6.62	3.7	9500.0	[KEE1986]
31	C ₂ H ₄ + H (+M) \leftrightarrow C ₂ H ₅ (+M) Low pressure limit: 1.112×10 ³⁴ -5.0 4448.0 TROE centering: 1.0 1.00×10 ⁻¹⁵ 95.0 200.0 Third-body efficiencies: H ₂ 2.0	1.08E+12	0.5	1822.0	[FEN1993]
32	C ₂ H ₄ (+M) \leftrightarrow C ₂ H ₂ + H ₂ (+M) Low pressure limit: 1.50×10 ¹⁵ 0.0 55443.0	1.80E+13	0.0	76000	[TOW1961] [KIE1983]
33	C ₂ H ₄ (+M) \leftrightarrow C ₂ H ₃ + H (+M)	2.00E+16	0.0	110000	[DEA1985]

	Low pressure limit: 1.40×10^{15}	0.0			[KIE1983]
	81833.0				
34	$C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$	4.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
35	$C_2H_3 + C_2H \leftrightarrow C_2H_2 + C_2H_2$	3.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
36	$C_2H_3 + CH \leftrightarrow CH_2 + C_2H_2$	5.00E+13	0.0	0.0	[MIL1992]
37	$C_2H_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$	2.00E+13	0.0	0.0	[FAR1991]
38	$C_2H_3 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_2$	1.45E+13	0.0	0.0	[FAR1991]
39	$C_2H_2 + CH_3 \leftrightarrow C_2H + CH_4$	1.81E+11	0.0	17289.0	[TSA1986]
40	$C_2H_2 + M \leftrightarrow C_2H + H + M$	4.20E+16	0.0	107000.0	[MIL1992]
41	$C_2H_2 + H (+M) \leftrightarrow C_2H_3 (+M)$	3.11E+11	0.6	2589.0	[KNY1996]
	Low pressure limit: 2.25×10^{40}	-7.269			
	6577				
	TROE centering: 1.0	1.00×10^{-15}			
	675.0	1.0×10^{15}			
	Third-body efficiencies: H ₂	2.0			
42	$C_2H + H_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H$	4.09E+05	2.39	864.3	[MIL1992]
43	$C_2 + H_2 \leftrightarrow C_2H + H$	4.09E+05	2.4	1000	[MIL1992]
44	$H_2 + O \leftrightarrow OH + H$	5.12E+04	2.7	3158.7	[MAR1999]
45	$H_2 + OH \leftrightarrow H_2O + H$	1.02E+08	1.6	1659.9	[MAR1999]
46	$H_2O + H \leftrightarrow H_2 + OH$	4.52E+08	1.6	9271.1	[MAR1999]
47	$CH_4 + O_2 \leftrightarrow CH_3 + HO_2$	3.97E+13	0.0	28631.0	[MAR1999]
48	$CH_4 + O \leftrightarrow CH_3 + OH$	7.23E+08	1.6	4270.0	[MAR1999]
49	$CH_4 + OH \leftrightarrow CH_3 + H_2O$	1.57E+07	1.8	1400.0	[MAR1999]
50	$CH_4 + HO_2 \leftrightarrow CH_3 + H_2O_2$	9.03E+12	0.0	12440.0	[MAR1999]
51	$C_2H_2 + O_2 \leftrightarrow C_2H + HO_2$	1.20E+13	0.0	37527.0	[MAR1999]
52	$C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$	2.05E+13	0.0	2990.0	[MAR1999]
53	$C_2H_6 + O \leftrightarrow C_2H_5 + OH$	1.00E+09	1.5	2920.0	[MAR1999]
54	$C_2H_6 + OH \leftrightarrow C_2H_5 + H_2O$	7.23E+06	2.0	435.0	[MAR1999]
55	$C_2H_6 + HO_2 \leftrightarrow H_2O_2 + C_2H_5$	1.32E+13	0.0	10299.0	[MAR1999]
56	$O_2 + CO \leftrightarrow CO_2 + O$	1.26E+13	0.0	23683.0	[MAR1999]
57	$O_2 + C \leftrightarrow CO + O$	1.20E+14	0.0	2010.0	[MAR1999]
58	$O_2 + H + M \leftrightarrow HO_2 + M$	2.10E+18	-0.8	0.0	[MAR1999]
	O ₂	Enhanced by	4.000E-01		
	CO	Enhanced by	7.500E-01		
	CO ₂	Enhanced by	1.500E+00		
	H ₂ O	Enhanced by	0.000E+00		
	CH ₄	Enhanced by	3.000E+00		
	C ₂ H ₆	Enhanced by	3.000E+00		
59	$O_2 + H + H_2O \leftrightarrow HO_2 + H_2O$	6.89E+15	0.0	-1050.0	[MAR1999]
60	$O_2 + H \leftrightarrow OH + O$	9.76E+13	0.0	7471.0	[MAR1999]
61	$OH + O \leftrightarrow O_2 + H$	1.45E+13	0.0	354.0	[MAR1999]
62	$O_2 + CH \leftrightarrow CO + OH$	1.66E+13	0.0	0.0	[MAR1999]
63	$O_2 + CH \leftrightarrow CO_2 + H$	1.66E+13	0.0	0.0	[MAR1999]
64	$O_2 + CH_2 \leftrightarrow CO_2 + H_2$	5.43E+12	0.0	751.0	[MAR1999]
65	$O_2 + CH_2 \leftrightarrow CO_2 + H + H$	5.43E+12	0.0	751.0	[MAR1999]
66	$O_2 + CH_2 \leftrightarrow CO + OH + H$	8.15E+12	0.0	751.0	[MAR1999]
67	$O_2 + CH_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	1.48E+12	0.0	751.0	[MAR1999]
68	$O_2 + CH_2(s) \leftrightarrow CO + OH + H$	3.13E+13	0.0	0.0	[MAR1999]
69	$O_2 + C_2H \leftrightarrow CO_2 + CH$	9.05E+12	0.0	0.0	[MAR1999]
70	$O_2 + C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_2 + HO_2$	5.42E+12	0.0	0.0	[MAR1999]
71	$O_2 + C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_4 + HO_2$	1.02E+10	0.0	-1101.0	[MAR1999]
72	$H_2O_2 + H \leftrightarrow HO_2 + H_2$	1.69E+12	0.0	1890.0	[MAR1999]
73	$H_2O_2 + H \leftrightarrow OH + H_2O$	1.02E+13	0.0	1801.0	[MAR1999]
74	$H_2O_2 + O \leftrightarrow OH + HO_2$	6.62E+11	0.0	2000.0	[MAR1999]
75	$H_2O_2 + OH \leftrightarrow H_2O + HO_2$	7.83E+12	0.0	670.0	[MAR1999]

76	$\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M}) \leftrightarrow \text{OH}+\text{OH}(+\text{M})$	3.00E+14	0.0	24401.0	[MAR1999]
	O ₂ Enhanced by 4.000E-01				
	CO Enhanced by 7.500E-01				
	CO ₂ Enhanced by 1.500E+00				
	H ₂ O Enhanced by 6.500E+00				
	CH ₄ Enhanced by 3.000E+00				
	C ₂ H ₆ Enhanced by 3.000E+00				
	Low pressure limit: 0.30000E+18 0.00000E+00 0.19040E+03				
	TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+01 0.10000E+01 0.10400E+04				
77	$\text{OH}+\text{OH}(+\text{M}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$	7.23E+13	-0.4	0.0	[MAR1999]
	O ₂ Enhanced by 4.000E-01				
	CO Enhanced by 7.500E-01				
	CO ₂ Enhanced by 1.500E+00				
	H ₂ O Enhanced by 6.500E+00				
	CH ₄ Enhanced by 3.000E+00				
	C ₂ H ₆ Enhanced by 3.000E+00				
	Low pressure limit: 0.55300E+20 -0.76000E+00 0.00000E+00				
	TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+01 0.10000E+01 0.10400E+04				
78	$\text{CO}+\text{O}+\text{M} \leftrightarrow \text{CO}_2+\text{M}$	1.54E+15	0.0	1511.0	[MAR1999]
	O ₂ Enhanced by 4.000E-01				
	CO Enhanced by 7.500E-01				
	CO ₂ Enhanced by 1.500E+00				
	H ₂ O Enhanced by 6.500E+00				
	CH ₄ Enhanced by 3.000E+00				
	C ₂ H ₆ Enhanced by 3.000E+00				
79	$\text{CO}+\text{OH} \leftrightarrow \text{CO}_2+\text{H}$	1.66E+07	1.3	-385.0	[MAR1999]
80	$\text{CO}+\text{HO}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2+\text{OH}$	1.51E+14	0.0	11910.0	[MAR1999]
81	$\text{C}+\text{OH} \leftrightarrow \text{CO}+\text{H}$	5.00E+13	0.0	0.0	[MAR1999]
82	$\text{H}+\text{O}+\text{M} \leftrightarrow \text{OH}+\text{M}$	1.18E+19	-1.0	0.0	[MAR1999]
	O ₂ Enhanced by 4.000E-01				
	CO Enhanced by 7.500E-01				
	CO ₂ Enhanced by 1.500E+00				
	H ₂ O Enhanced by 6.500E+00				
	CH ₄ Enhanced by 3.000E+00				

83	C ₂ H ₆	Enhanced by	3.000E+00				
	H+OH+M	↔	H ₂ O+M	5.53E+22	-2.0	0.0	[MAR1999]
	O ₂	Enhanced by	4.000E-01				
	CO	Enhanced by	7.500E-01				
	CO ₂	Enhanced by	1.500E+00				
	H ₂ O	Enhanced by	2.550E+00				
	CH ₄	Enhanced by	3.000E+00				
84	C ₂ H ₆	Enhanced by	3.000E+00				
	H+HO ₂	↔	H ₂ +O ₂	4.28E+13	0.0	710.0	[MAR1999]
85	H+HO ₂	↔	OH+OH	1.69E+14	0.0	440.0	[MAR1999]
86	H+HO ₂	↔	H ₂ O+O	3.01E+13	0.0	866.0	[MAR1999]
87	CH+O	↔	CO+H	3.97E+13	0.0	0.0	[MAR1999]
88	CH ₂ +O	↔	CO+H+H	7.20E+13	0.0	0.0	[MAR1999]
89	CH ₂ +O	↔	CO+H ₂	4.80E+13	0.0	0.0	[MAR1999]
90	CH ₃ +OH	↔	CH ₂ (s)+H ₂ O	7.23E+13	0.0	1400.0	[MAR1999]
91	C ₂ H+O	↔	CH+CO	1.00E+13	0.0	0.0	[MAR1999]
92	C ₂ H+OH	↔	CH ₂ +CO	1.81E+13	0.0	0.0	[MAR1999]
93	C ₂ H ₃ +O	↔	CO+CH ₃	3.00E+13	0.0	0.0	[MAR1999]
94	C ₂ H ₃ +OH	↔	C ₂ H ₂ +H ₂ O	5.00E+12	0.0	0.0	[MAR1999]
95	O+O+M	↔	O ₂ +M	5.40E+13	0.0	-900.0	[MAR1999]
	O ₂	Enhanced by	4.000E-01				
	CO	Enhanced by	7.500E-01				
	CO ₂	Enhanced by	1.500E+00				
	H ₂ O	Enhanced by	6.500E+00				
	CH ₄	Enhanced by	3.000E+00				
96	C ₂ H ₆	Enhanced by	3.000E+00				
	O+HO ₂	↔	O ₂ +OH	3.19E+13	0.0	0.0	[MAR1999]
97	OH+OH	↔	O+H ₂ O	1.51E+09	1.1	51.0	[MAR1999]
98	OH+HO ₂	↔	H ₂ O+O ₂	2.89E+13	0.0	-250.0	[MAR1999]
99	HO ₂ +HO ₂	↔	H ₂ O ₂ +O ₂	4.22E+14	0.0	6031.0	[MAR1999]
	Declared duplicate reaction...						
100	HO ₂ +HO ₂	↔	H ₂ O ₂ +O ₂	1.32E+11	0.0	-820.0	[MAR1999]

* Coefficients de vitesse du mécanisme de réaction sous forme de $K_f = AT \beta \exp(-E / RT)$ où A est le facteur pré-exponentiel, β est l'exposant de température et E est l'énergie d'activation. (Les unités sont définies en terme de moles, centimètres cubes, secondes, Kelvins et calories par mole)

III.3 Chimie de surface

En raison de l'absence de données sur le palladium, pour décrire la croissance des nanotubes, seul le cobalt a été considéré dans nos calculs. Le mécanisme proposé ici comprend à la fois des espèces gazeuses impactant la surface, des molécules adsorbées, des atomes et des sites libres. Il se compose de 60 réactions hétérogènes impliquant 14 espèces de surface $_Co(S)$, $H(S)$, $CH_3(S)$, $C_2H_2(S)$, $CH_4(S)$, $O(S)$, $H_2O(S)$, $CO_2(S)$, $CO(S)$, $OH(S)$,

HCO(S), CH(S), CHH(S) et C₂(S) et 9 espèces gazeuses H, H₂, CH₃, C₂H₂, CH₄, O₂, H₂O, CO₂ et CO. Le schéma est listé dans le Tableau 2.4., où _Co(S) représente le site sans cobalt et CNT est la phase carbonée solide unique issue du schéma. Plusieurs interactions possibles entre les espèces considérées ont été prises en compte. Le mécanisme comprend des réactions d'adsorption et de désorption, des réactions entre espèces adsorbées, l'élimination et l'addition d'hydrogène atomique et les réactions de recombinaison radicalaire. Les cinq dernières réactions représentent la croissance des nanotubes. La dépendance à la température des coefficients de vitesse a été décrite par une expression du type Arrhenius. Le développement de ce mécanisme de réaction de surface est fondé sur les études théoriques et le modèle précédent développé par Grujicic *et al.*, pour le dépôt chimique en phase vapeur de nanotubes de carbone sur des substrats de cobalt [GRU2002a], [GRU2002b] ainsi que les travaux de [STR2004], [MAI 2011] et [DEL2015]. Pour décrire la surface nous avons considéré la structure cristallographique du cobalt et des considérations géométriques à partir de données expérimentales sur la densité de nucléation des nanotubes. La densité du site Γ a été variée entre 3.5×10^{-12} et 8×10^{-9} moles.cm⁻². Enfin, la vitesse de croissance C des nanotubes est calculée suivant l'expression :

$$C = \frac{S_{CR} M_{NT}}{\rho_{NT}}$$

où S_{CR} est la production nette par les réactions surfaciques, M_{NT} la masse molaire du nanotube et ρ_{NT} la densité des nanotubes $\rho_{NT} = 2.20 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tableau 2.4 Schéma de chimie hétérogène

No.	Réactions de surface	A*	β [-]	Ea [cal mol ⁻¹]	Ref.
1	2_ Co(S) + H ₂ → 2H(S)	1.000E-02	0.000	0.0	[MAI2011]
2	2H(S) → H ₂ + 2_ Co(S)	2.545E+19	0.000	19379.3	MAI2011]
3	_ Co(S) + H → H(S)	1.000E-00	0.000	0.0	[GRU2002a]
4	H(S) → _ Co(S) + H	6.000E+13	0.000	60762.0	[GRU2002a]
5	_ Co(S) + CH ₃ → CH ₃ (S)	1.000E-00	0.000	0.0	[GRU2002a]
6	CH ₃ (S) → _ Co(S) + CH ₃	1.000E+13	0.000	38931.0	[GRU2002a]
7	_ Co(S) + C ₂ H ₂ → C ₂ H ₂ (S)	5.000E-02	0.000	0.0	[GRU2002b]
8	C ₂ H ₂ (S) → _ Co(S) + C ₂ H ₂	1.000E+12	0.000	13996.0	[GRU2002b]
9	_ Co(S) + CH ₄ → CH ₄ (S)	8.000E-03	0.000	0.0	[GRU2002b]
10	CH ₄ (S) → CH ₄ + _ Co(S)	8.705E+15	0.000	8949.8	[GRU2002b]
11	2_ Co(S) + O ₂ → 2O(S)	1.000E-02	0.000	0.0	[KAN2021]
12	2O(S) → O ₂ + 2_ Co(S)	4.283E+23	0.000	113340.7	[KAN2021]
13	_ Co(S) + H ₂ O → H ₂ O(S)	1.000E-01	0.000	0.0	[KAN2021]
14	H ₂ O(S) → H ₂ O + _ Co(S)	3.732E+12	0.000	14510.6	[KAN2021]
15	_ Co(S) + CO ₂ → CO ₂ (S)	1.000E-05	0.000	0.0	[KAN2021]
16	CO ₂ (S) → CO ₂ + _ Co(S)	6.447E+07	0.000	6205.2	[KAN2021]
17	_ Co(S) + CO → CO(S)	5.000E-01	0.000	0.0	[KAN2021]
18	CO(S) → CO + _ Co(S)	3.563E+11	0.000	26563.1	[KAN2021]
	! COV /CO(S)	0.000E+000	0.00	-50.0/	
	Oxygen surface reactions				
19	H(S) + O(S) → _ Co(S) + OH(S)	5.000E+22	0.000	23365.0	[KAN2021]
20	_ Co(S) + OH(S) → H(S) + O(S)	1.781E+21	0.000	8615.7	[KAN2021]
21	H(S) + OH(S) → _ Co(S) + H ₂ O(S)	3.000E+20	0.000	42.7	[KAN2021]
22	_ Co(S) + H ₂ O(S) → H(S) + OH(S)	2.271E+21	0.000	10190.8	[KAN2021]
23	2OH(S) → H ₂ O(S) + O(S)	3.000E+21	0.000	23866.2	[KAN2021]
24	H ₂ O(S) + O(S) → 2OH(S)	6.373E+23	0.000	50333.8	[KAN2021]
25	C(S) + O(S) → _ Co(S) + CO(S)	5.200E+23	0.000	35345.8	[KAN2021]
26	_ Co(S) + CO(S) → C(S) + O(S)	1.354E+22	-3.000	27708.6	[KAN2021]
	! COV /CO(S)	0.000E+000	0.00	-50.0/	
27	CO(S) + O(S) → _ Co(S) + CO ₂ (S)	2.000E+19	0.000	29498.6	[KAN2021]
	! COV /CO(S)	0.000E+000	0.00	-50.0/	
28	_ Co(S) + CO ₂ (S) → CO(S) + O(S)	4.653E+23	-1.000	21312.5	[KAN2021]
29	_ Co(S) + HCO(S) → H(S) + CO(S)	3.700E+21	0.000	0.0	[KAN2021]
	! COV /CO(S)	0.000E+000	0.00	50.0/	
30	H(S) + CO(S) → _ Co(S) + HCO(S)	4.019E+20	-1.000	31551.1	[KAN2021]
31	_ Co(S) + HCO(S) → CH(S) + O(S)	3.700E+24	-3.000	22863.8	[KAN2021]
32	CH(S) + O(S) → _ Co(S) + HCO(S)	4.604E+20	0.000	26252.8	[KAN2021]
33	OH(S) + CH ₃ (S) → CH ₄ (S) + O(S)	9.876E+022	0.000	7255.3	[KAN2021]
34	CH ₃ (S) + O(S) → OH(S) + CHH(S)	3.700E+024	0.000	31049.9	[KAN2021]
35	OH(S) + CHH(S) → CH ₃ (S) + O(S)	4.607E+021	0.000	5632.4	[KAN2021]
36	CHH(S) + O(S) → OH(S) + CH(S)	3.700E+024	0.000	30262.3	[KAN2021]
37	OH(S) + CH(S) → CHH(S) + O(S)	1.457E+023	0.000	11240.9	[KAN2021]
38	CH(S) + O(S) → OH(S) + C(S)	3.700E+021	0.000	11479.6	[KAN2021]
39	OH(S) + C(S) → CH(S) + O(S)	1.625E+021	0.000	30691.9	[KAN2021]
	C+H surface reactions				
40	CH ₄ (S) + _ Co(S) → CH ₃ (S) + H(S)	1.548E+21	0.087	13317.4	[DEL2015], Ni
41	CH ₃ (S) + H(S) → CH ₄ (S) + _ Co(S)	1.443E+22	-0.087	15131.2	[DEL2015],

42	$\text{CH}_3(\text{S}) + \text{Co}(\text{S}) \rightarrow \text{CHH}(\text{S}) + \text{H}(\text{S})$	1.548E+24	0.087	23412.8	Ni [DEL2015], Ni
43	$\text{CHH}(\text{S}) + \text{H}(\text{S}) \rightarrow \text{CH}_3(\text{S}) + \text{Co}(\text{S})$	3.091E+23	-0.087	13651.5	Ni [DEL2015], Ni
44	$\text{CHH}(\text{S}) + \text{Co}(\text{S}) \rightarrow \text{CH}(\text{S}) + \text{H}(\text{S})$	3.700E+24	0.087	22720.7	Ni [DEL2015], Ni
45	$\text{CH}(\text{S}) + \text{H}(\text{S}) \rightarrow \text{CHH}(\text{S}) + \text{Co}(\text{S})$	9.774E+24	-0.087	19331.6	Ni [DEL2015], Ni
46	$\text{CH}(\text{S}) + \text{Co}(\text{S}) \rightarrow \text{C}(\text{S}) + \text{H}(\text{S})$	9.888E+20	0.500	5226.7	Ni [DEL2015], Ni
47	$\text{C}(\text{S}) + \text{H}(\text{S}) \rightarrow \text{CH}(\text{S}) + \text{Co}(\text{S})$	1.707E+24	-0.500	37684.8	Ni [DEL2015], Ni
Hydrogen-abstraction reactions					
48	$\text{H}(\text{S}) + \text{H} \rightarrow \text{Co}(\text{S}) + \text{H}_2$	1.100E+12	0.000	7300.0	[MAI2011]
49	$\text{CH}_3(\text{S}) + \text{H} \rightarrow \text{CHH}(\text{S}) + \text{H}_2$	2.800E+07	2.000	7700.0	[MAI2011, GRU2002a]
50	$\text{CHH}(\text{S}) + \text{H} \rightarrow \text{Co}(\text{S}) + \text{CH}_3$	3.000E+13	0.000	0.0	[DEL2015]
51	$\text{CHH}(\text{S}) + \text{H} \rightarrow \text{CH}(\text{S}) + \text{H}_2$	2.800E+07	2.000	7700.0	[MAI2011, GRU2002a]
52	$\text{CH}(\text{S}) + \text{H} \rightarrow \text{C}(\text{S}) + \text{H}_2$	2.800E+07	2.000	7700.0	[MAI2011, GRU2002a]
53	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{S}) + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}(\text{S}) + \text{H}_2$	9.000E+06	2.000	5000.0	[GRU2002b]
54	$\text{C}_2\text{H}(\text{S}) + \text{H} \rightarrow \text{C}_2(\text{S}) + \text{H}_2$	9.000E+06	2.000	5000.0	[GRU2002b]
Nanotube growth					
55	$\text{C}(\text{S}) \rightarrow \text{Co}(\text{S}) + \text{CNT}$	5.000E+15	0.000	0.0	[KAN2021]
56	$\text{C}_2(\text{S}) \rightarrow \text{Co}(\text{S}) + 2\text{CNT}$	5.000E+15	0.000	0.0	[KAN2021]
57	$\text{CH}(\text{S}) \rightarrow \text{Co}(\text{S}) + \text{CNT} + \text{H}$	5.000E+15	0.000	0.0	[KAN2021]
58	$\text{CHH}(\text{S}) \rightarrow \text{Co}(\text{S}) + \text{CNT} + 2\text{H}$	5.000E+15	0.000	0.0	[KAN2021]
59	$\text{CH}_3(\text{S}) \rightarrow \text{Co}(\text{S}) + \text{CNT} + 3\text{H}$	5.000E+15	0.000	0.0	[KAN2021]
60	$\text{C}_2\text{H}(\text{S}) \rightarrow \text{Co}(\text{S}) + 2\text{CNT} + \text{H}$	5.000E+15	0.000	0.0	[KAN2021]
61	$\text{C}_2(\text{S}) \rightarrow \text{Co}(\text{S}) + 2\text{CNT}$	1.300E+12	0.000	31104.0	! [WAL1990]
62	$\text{C}(\text{S}) \rightarrow \text{Co}(\text{S}) + \text{CNT}$	1.300E+12	0.000	31104.0	! [WAL1990]

*Coefficients de vitesse du mécanisme de réaction sous forme de $K_f = A T^\beta \exp(-E / RT)$ où A est le facteur pré-exponentiel, β est l'exposant de température et E est l'énergie d'activation. (Les unités sont définies en terme de moles, centimètres cubes, secondes, Kelvins et calories par mole)

III.4 Résultats

La résolution du modèle 2D a pour but de prédire la distribution de la température et des espèces dans le réacteur dans les conditions opératoires présentées dans le tableau 2.2. La distribution de la température dans le réacteur est donnée sur la Figure 2.23. La valeur maximale apparaît au centre du plasma à une distance d'environ 1.78 cm du substrat. Cette valeur est de 1272 °C (1545 K) et correspond à la zone la plus lumineuse du plasma. On note également le fort gradient thermique au voisinage du substrat fixé à 650 °C (923 K).

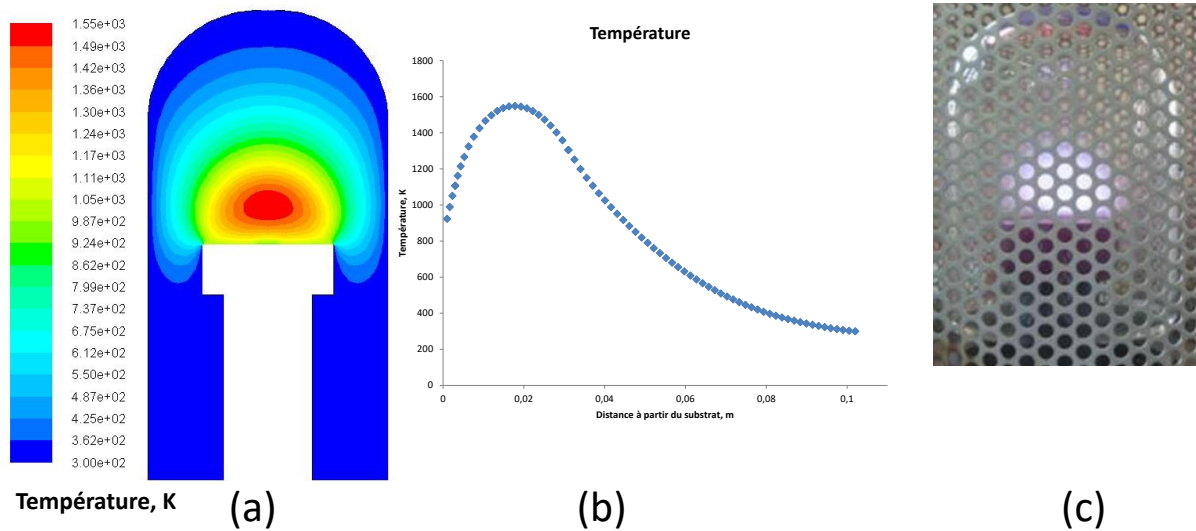


Figure 2.23. (a) Distribution de la température calculée pour les conditions de synthèse de nanotubes d'après les données du Tableau 2.2. ; (b) profil axial ; (c) Photographie du plasma.

Sur la Figure 2.24, nous avons représenté le champ de vitesse simulé dans nos conditions. Le mélange gazeux $H_2/CH_4/O_2$ alimentant le réacteur est introduit par le côté supérieur de l'enceinte en quartz. Il se divise en deux composants: l'un s'écoule vers la sortie et l'autre s'écoule vers le substrat. L'écoulement et les trajectoires des espèces de gaz sont visualisés à l'aide de lignes de courant : du gaz s'écoule du centre vers les bords du substrat. En raison des conditions d'écoulement stagnant, l'amplitude de la vitesse y est relativement plus petite que dans les autres régions.

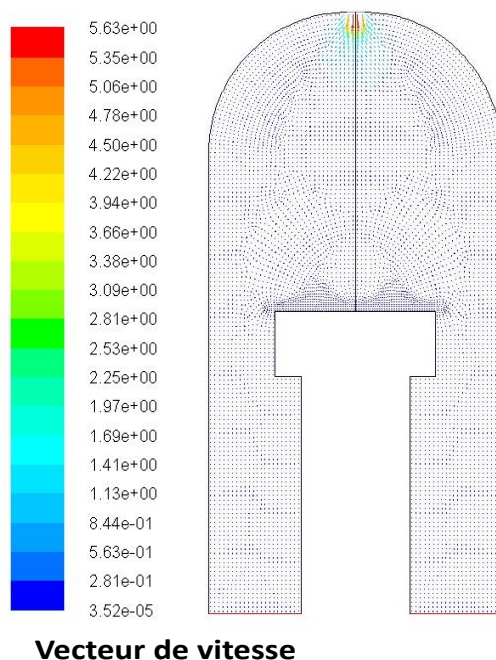
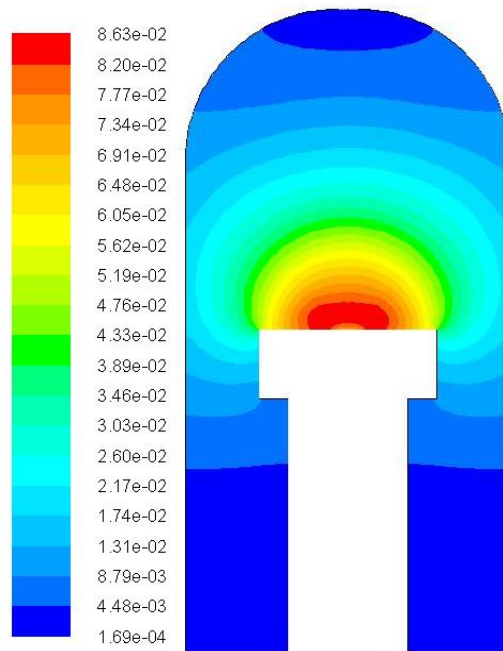


Figure 2.24. Distribution du champ de vitesse en m/s.

A partir des contours de la fraction molaire de H atomique montrés sur la Figure 2.25, nous constatons que la concentration la plus élevée de H se trouve toujours dans la région du plasma, où la température est également la plus élevée. Il est à noter que l'hydrogène atomique est l'une des espèces clés dans le cyclage des espèces carbonées comme illustré par le schéma cinétique réduit de la Figure 2.26 où toutes les réactions de décomposition du méthane se déroulent par un échange de H atomique dans la chaîne des C_1 et des C_2 par des réactions rapides. Le couplage entre la chaîne des C_1 et celle des C_2 se faisant par des réactions lentes impliquant le radical CH_3 qui joue également un rôle important. Ainsi, H et CH_3 pourraient jouer un rôle important dans la croissance des nanotubes par PECVD.

Sur la Figure 2.27 sont montrées les distributions des espèces C_1 : CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH et C. Le résultat montre que le méthane est quasi absent du plasma (fraction molaire $<10^{-4}$), il est remplacé par CH_3 (fraction molaire de $\sim 1.8 \times 10^{-3}$ au centre du plasma). Les fractions molaires de CH_2 et CH sont au maximum à $\sim 2.2 \times 10^{-6}$ alors que celle du C atomique est très faible ($\sim 3 \times 10^{-10}$). Sur les profils de H et des C_1 , nous pouvons noter l'empreinte des réactions de surface qui modifient la distribution des espèces au voisinage immédiat du substrat.



Fraction molaire de H

Figure 2.25. Fraction molaire calculée de H atomique.

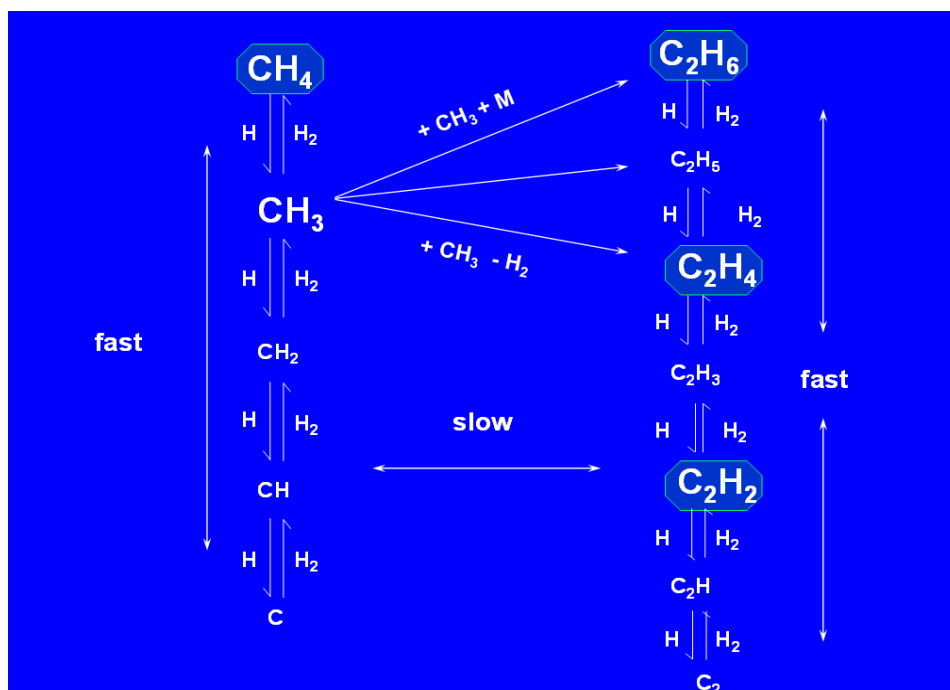


Figure 2.26. Chimie homogène réduite de la dissociation du méthane montrant conceptuellement l'importance du cyclage avec H atomique.

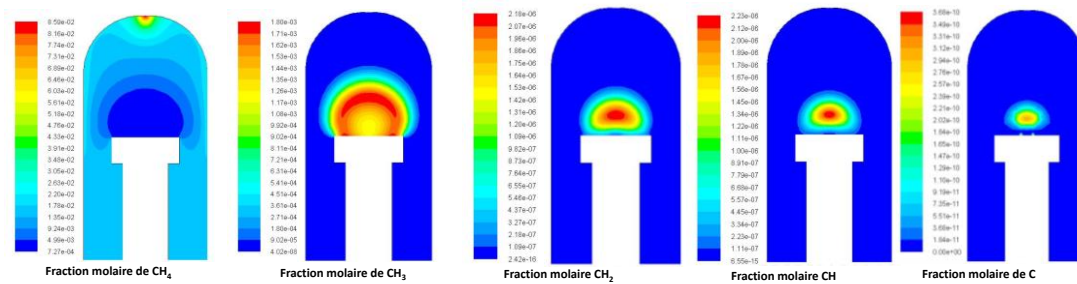


Figure 2.27. Fractions molaires calculées de CH₄, CH₃, CH₂, CH et C.

La Figure 2.28 montre la distribution de l'acétylène C₂H₂ dans le réacteur. On peut noter sa forte fraction molaire ($\sim 1 \times 10^{-2}$) au voisinage du substrat, laissant présager son rôle important dans la synthèse des nanotubes.

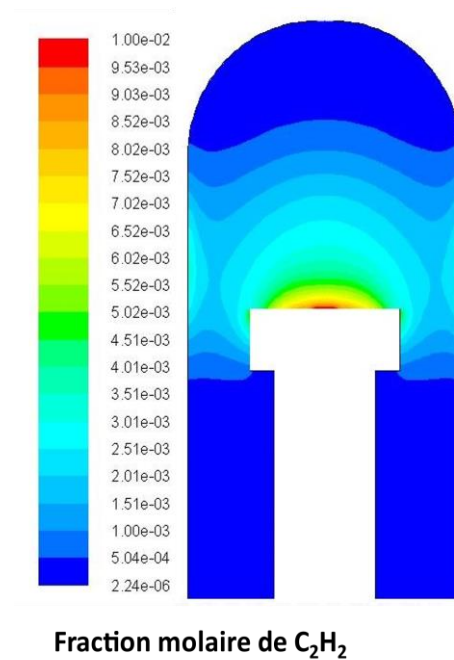


Figure 2.28. Fractions molaires calculées de C₂H₂.

La Figure 2.29 montre la distribution des fractions molaires du monoxyde de carbone CO. On peut noter sa faible fraction molaire ($\sim 2.2 \times 10^{-5}$) au voisinage du substrat. Dans nos conditions, son rôle dans la synthèse des nanotubes paraît secondaire.

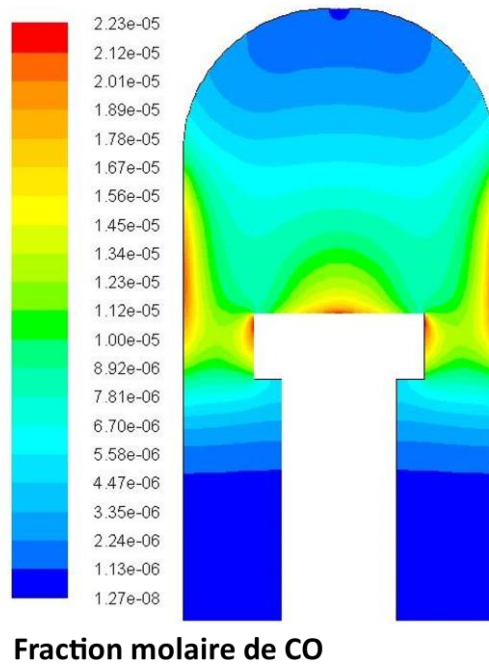


Figure 2.29. Fractions molaires calculées de CO.

Sur la Figure 2.30 sont montrées les distributions spatiales et axiales des espèces H₂O et OH avec des fractions molaires de $\sim 2 \times 10^{-3}$ et $\sim 2 \times 10^{-5}$ respectivement au centre du plasma et $\sim 10^{-3}$ et $\sim 10^{-5}$ respectivement au niveau du substrat. Bien qu'à deux ordres de grandeurs en moins, les radicaux OH sont réputés être très réactifs et pourraient agir pour graver les phases amorphes qui se déposent avec les nanotubes. Notons que certains procédés CVD, dont notamment le procédé super growth développé par Hatta au Japon, ajoutent directement des vapeurs d'eau avec le gaz d'alimentation.

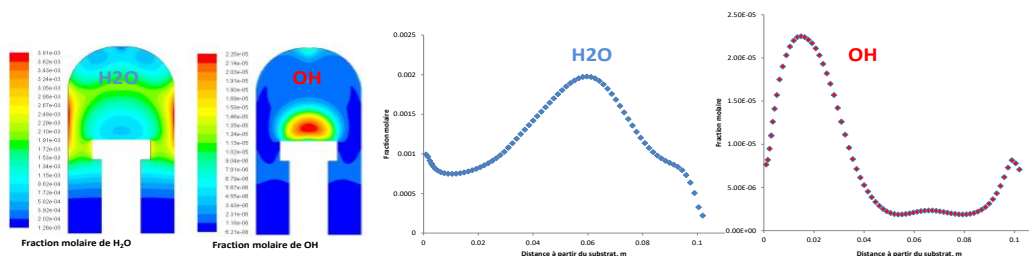


Figure 2.30. Fractions molaires calculées de H₂O et OH et leurs distributions axiales.

Sur les distributions axiales de la Figure 2.31 nous pouvons noter l'importance relative des espèces à l'entrée du réacteur, dans le plasma et à la surface du substrat. L'hydrogène moléculaire étant le composé majoritaire, n'y est pas représenté. A la surface du substrat, nous

avons une distribution d'espèces dans cet ordre : $H > C_2H_2 > CH_3, CH_4, H_2O > CO > OH$ alors que dans le plasma $H > C_2H_2 > CH_3 > CH_4, H_2O > OH > CO$. L'entrée du réacteur étant dominée par H_2 (non représenté ici) suivi de CH_4 et O_2 .

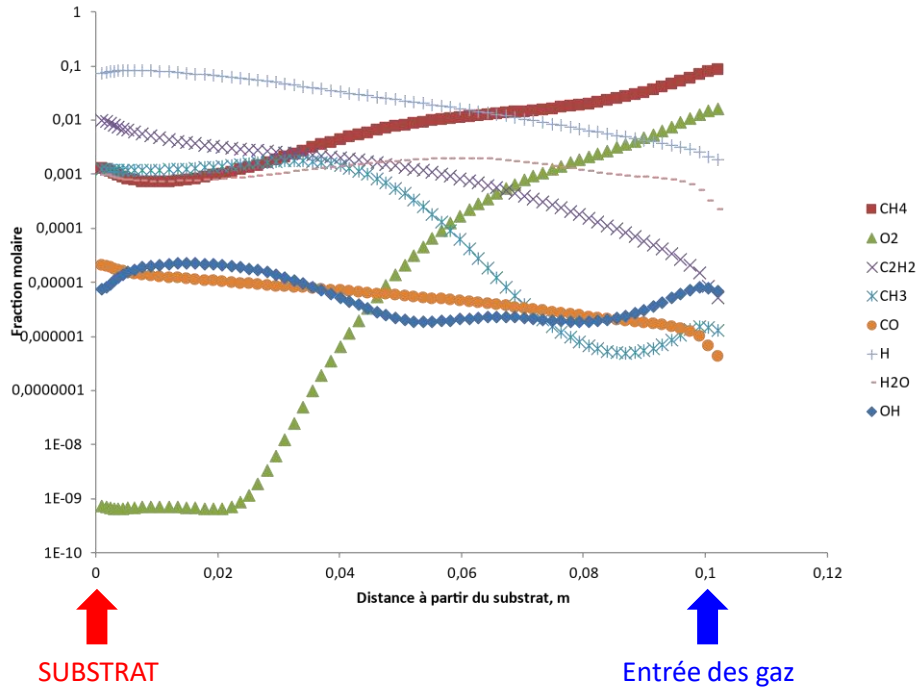


Figure 2.31. Distributions axiales des principales espèces radicalaires et moléculaires.

Enfin, la vitesse de croissance des nanotubes a été calculée en variant dans le modèle la densité de site Γ entre 3.5×10^{-12} et 8×10^{-9} moles/cm². La Figure 2.32 montre que cette vitesse atteint la valeur limite de $\sim 1.68 \mu\text{m}/\text{min}$ pour une densité de site de 8×10^{-9} moles/cm².

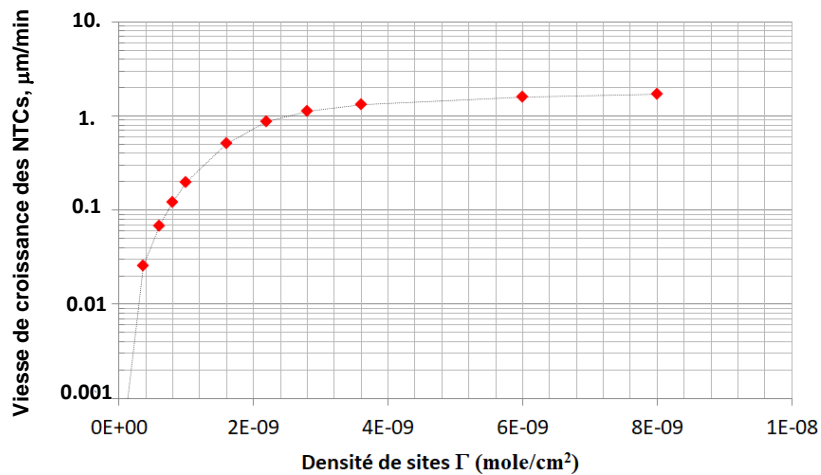


Figure 2.32. Evolution de la vitesse de croissance des nanotubes en fonction de la densité surfacique.

La comparaison avec la densité surfacique du cobalt peut se déduire pour la maille FCC dans les trois orientations cristallographiques (111), (100) et (110) données sur la Figure 2.33 selon les relations :

$$\frac{4}{\sqrt{3}a_0^2}, \frac{4}{a_0^2} \text{ et } \frac{4}{\sqrt{2}a_0^2}$$

où a_0 est le paramètre de maille $a_0=3.54 \text{ \AA}$ pour le cobalt. Soient respectivement $\Gamma_{(111)}=3.06 \times 10^{-9} \text{ moles/cm}^2$, $\Gamma_{(100)}=2.65 \times 10^{-9} \text{ moles/cm}^2$ et $\Gamma_{(110)}=1.87 \times 10^{-9} \text{ moles/cm}^2$.

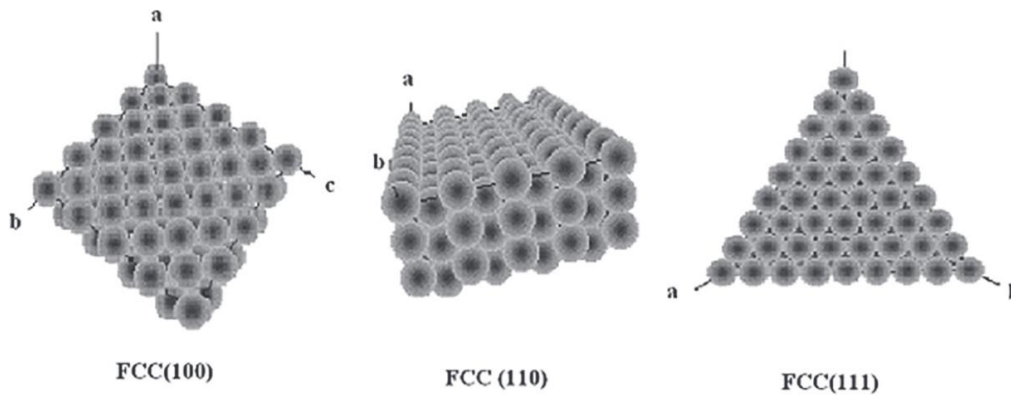


Figure 2.33. Densité surfacique du cobalt cubique à faces centrées. D'après [BOR2017].

Ces valeurs constitueraient ainsi des valeurs limites, si tout le substrat était pavé de cobalt. Dans le contexte de notre étude, le démouillage solide induit une distribution des nanoparticules de cobalt de diamètre D avec une fraction de garnissage f_l . On pourrait alors déterminer la densité maximale de nanoparticules N_{max} dans un arrangement en réseau hexagonal compact par la relation :

$$N_{max} = \frac{2}{\sqrt{3} D^2}$$

Cette valeur est minorée par la courbe de la limite de démouillage $N_{démouillage}$ en fonction du diamètre des nanoparticules de catalyseur D représentée dans la Figure 2.19.e (---dewetting limit). Pour un angle de contact entre le catalyseur et le support de θ , Robertson *et al.*, [ROB2012] et S. Esconjauregui *et al.*, [ESC2013] ont déterminé la relation donnant la limite de démouillage.

$$N_{démouillage} = \frac{4 (1 + \cos(\theta))}{\pi D^2 (2 + \cos(\theta))}$$

Pour un angle de $\theta \sim 90^\circ$ qui correspondrait au démouillage de métaux comme Co ou Ni sur des supports en oxyde, on obtient la limite maximale de la densité de particules, soit $N_{\text{démouillage}} \sim 0.6/D^2$ [ROB2012]. Les évolutions de N_{max} et de $N_{\text{démouillage}}$ en fonction du diamètre D de la nanoparticule sont données sur la Figure 2.34.

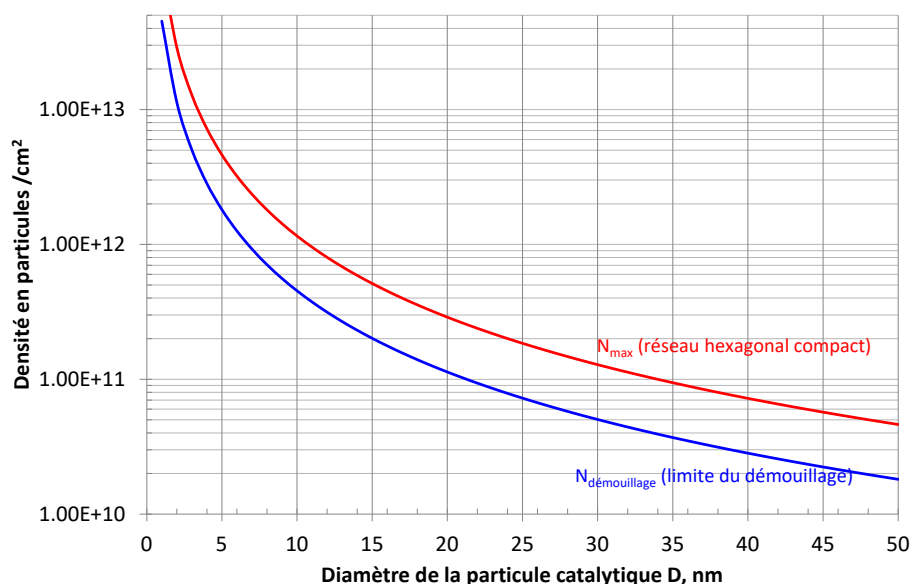


Figure 2.34. Les limites des densités de nanoparticules en fonction de leur diamètre D .

Par ailleurs, Kausch *et al.*, ont déterminé la fraction de garnissage aléatoire de cercles de diamètre uniforme à 0.82. Ceci doit être comparé à la fraction de 0.907 pour un réseau hexagonal compact qui correspondrait à N_{max} , et la fraction de 0.785 pour un réseau cubique. [KAU1971].

Tableau 2.5 : Densités de sites de nucléation calculées pour différents arrangements de particules de cobalt de façon cubique, aléatoire ou hexagonale compacte.

Arrangement	Fraction de garnissage f_i	Densité de site mol/cm ² ($\times 10^{-9}$)		
		Co(111)	Co(100)	Co(110)
cubique	0.785	2.40	2.08	1.47
aléatoire	0.82	2.51	2.17	1.54
hexagonal	0.907	2.78	2.40	1.70

Le Tableau 2.5 résume les différentes valeurs de densité de site de cobalt pour différents arrangement de particules catalytiques et différentes faces cristallines du cobalt. En analysant

toutes les combinaisons, on pourrait constater que Γ varie entre 1.47×10^{-9} moles/cm² pour un arrangement cubique de Co(110) et 2.78×10^{-9} moles/cm² pour un arrangement hexagonal compact de Co(111). En se reportant aux résultats de simulation de la Figure 2.32, ces valeurs donneraient une vitesse de croissance de 0.44 et 1.11 $\mu\text{m}/\text{min}$ respectivement. Toutefois, toute la surface de cobalt n'est pas pavée de nanotubes et on doit inclure une densité de nucléation de nanotubes à travers un deuxième facteur de garnissage qu'on notera f_2 car comme le montre la Figure 2.35, toute la fraction f_1 n'est pas couverte de nanotubes. Pour un nanotube multi-parois, le paramètre f_2 doit tenir compte des diamètres intérieurs d et extérieur D du nanotube. Notons que, d'après les observations expérimentales, le diamètre extérieur est toujours égal au diamètre de la nanoparticule, D . Par ailleurs, nos observations des clichés TEM montrent des nanotubes de diamètre intérieur de $d \sim 5$ nm. En partant d'un nanotube de diamètre 5 nm, qu'on indexera 1, nous pouvons déterminer par des considérations géométriques, le nombre d'atomes pour un nanotube d'indice $i \geq 1$. Nous avons reporté sur la Figure 2.36 le nombre d'atomes N_i pour le nanotube de rang i dans le cas de nanotubes zig-zag et armchair. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel « nanotube modeler » développé par © JCrystalSoft, 2005-2018. Dans la réalité, un nanotube multi-parois est un emboîtement complexe de plusieurs chiralités et des circonférences de cylindres successifs différents de $2\pi \times a$ ($a \sim 0.34$ nm). Ainsi, une paroi contient une dizaine de lignes d'hexagones de plus que celle juste avant. L'empilement ne pourra pas être le même selon tous les générateurs du cylindre (5,5) @ (10,10), on parle alors de commensurabilité. [LAU2003]. Ainsi, pour faciliter le raisonnement nous étudierons uniquement les deux cas limites de MWCNTs exclusivement constitués de nanotubes zig-zag ($n, 0$) ou armchair (n, n).

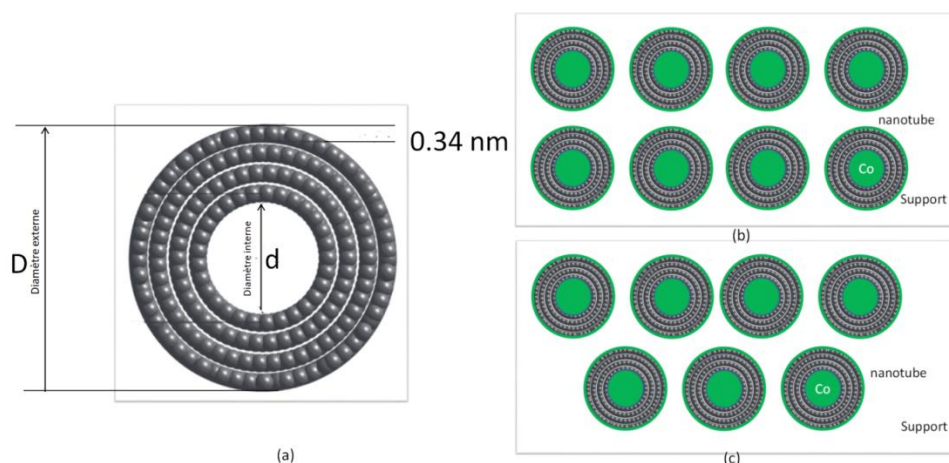


Figure 2.35. Prise en compte de la densité de nucléation des CNTs, facteur de garnissage f_2 .

Pour un nanotube multi-paroi de diamètre externe D variable et de diamètre interne d=5 nm, nous avons déterminé le nombre total d'atomes de carbone en sommant tous les atomes constitutifs d'une paroi $N_a = \sum_i N_i$. Dans le Tableau 2.6 nous avons consigné le nombre d'atomes N_a projetés sur la surface, les diamètres intérieur et extérieur en fonction du nombre de parois pour les configurations zig-zag et armchair. Il est à noter que la particule de catalyseur étant idéalement hémisphérique, elle permet d'accrocher les atomes de carbone dans le plan (qu'on désignera par « Zig ») et hors du plan (« Zag »).

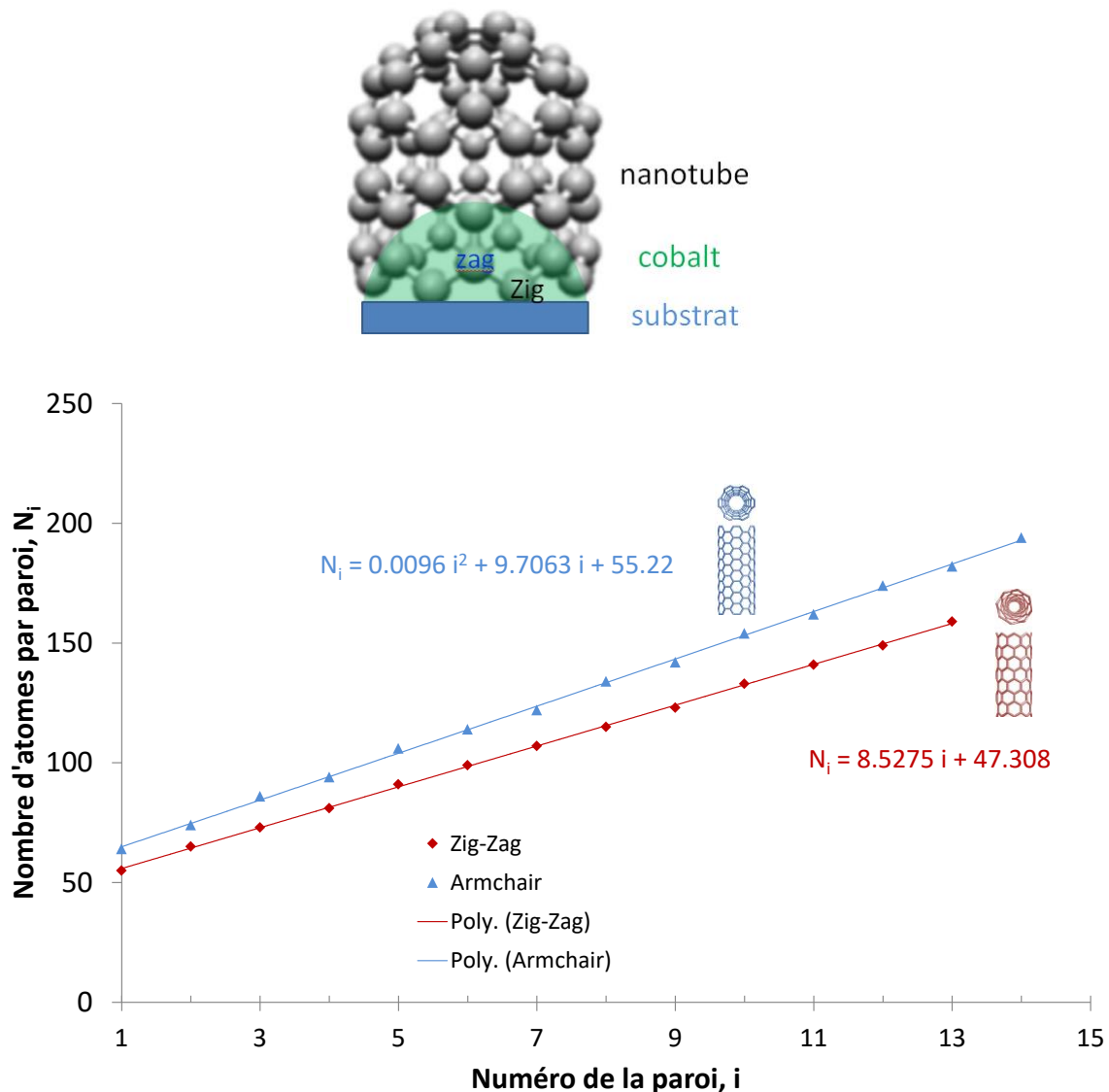


Figure 2.36. Nombre d'atomes pour un nanotube de rang i, le nanotube 1 a été choisit avec un diamètre de 5 nm.

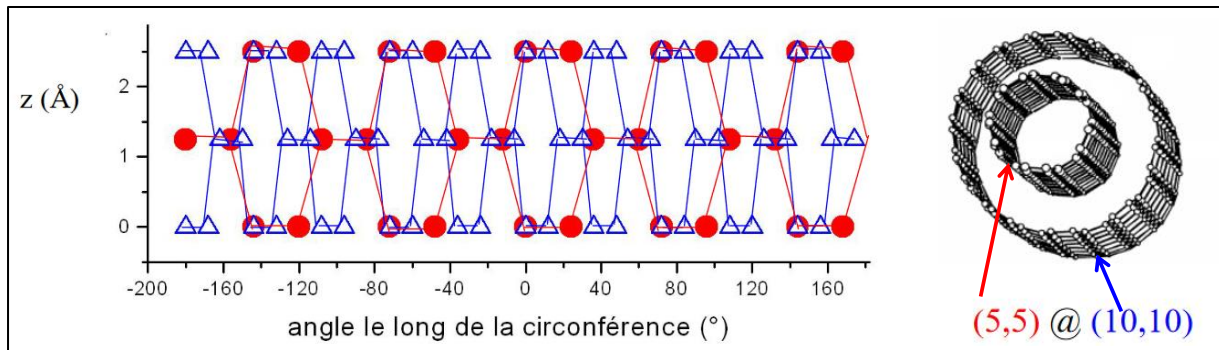


Figure 2.37. Commensurabilité dans un nanotube biparois avec des indices de Hamada (5,5) et (10,10). Dans l'axe du nanotube z, on observe des périodes des différentes parois avec des rapports rationnels. D'après [LAU2003].

Tableau 2.6 Nombre d'atomes Na projetés, diamètre extérieur D et intérieur d en fonction du nombre de parois pour les configurations zig-zag et armchair.

n	Na (Zig Zag)	Na (armchair)	D, nm	d, nm
1	56	65	5	5
5	146	169	6.896	5
10	278	322	9.266	5
15	454	525	11.636	5
20	671	778	14.006	5

Ainsi, nous pouvons déterminer la fraction de site f_2 par le rapport de la surface de tous les atomes de carbone divisée par la surface de l'espace annulaire borné par les deux diamètres (D,d) et corriger ainsi la densité de site par les deux paramètres f_1 et f_2 . Dans le Tableau 2.7 sont récapitulés les résultats pour des nanotubes zig-zag et armchair sur des nanoparticules de Co(110) dans un arrangement cubique et Co(111) dans un arrangement hexagonal, qui correspondent aux densités les plus faibles et les plus élevées, respectivement. En se reportant aux résultats de simulation de la Figure 2.32, nous avons tracé sur la Figure 2.37 l'évolution de la vitesse de croissance de nanotubes zig-zag et armchair sur des nanoparticules de Co(110) et Co(111). Cette vitesse varie de 0.04 à 0.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ dans les simulations. A titre comparatif, pour une croissance pendant 20 minutes, nous avons déterminé expérimentalement une vitesse de croissance entre 0.1 et 0.15 $\mu\text{m}/\text{min}$ (voir domaine hachuré en vert sur la Figure 2.38).

Tableau 2.7 Fraction de site f_2 , densité de sites Γ et vitesse de croissance G de nanotubes zig-zag et armchair sur des faces de cobalt Co(110) et Co(111).

zig-zag						
n	D, nm	f_2	$\Gamma(110)$ mol/cm ²	G110, $\mu\text{m}/\text{min}$	$\Gamma(111)$ mol/cm ²	G111, $\mu\text{m}/\text{min}$
5	6.90	0.12	1.71E-10	5.28E-02	3.23E-10	4.07E-02
10	9.27	0.08	1.21E-10	6.14E-02	2.28E-10	4.57E-02
15	11.64	0.07	1.08E-10	6.38E-02	2.05E-10	4.82E-02
20	14.01	0.07	1.04E-10	6.49E-02	1.96E-10	4.93E-02
armchair						
n	D, nm	f_2	$\Gamma(110)$ mol/cm ²	G110, $\mu\text{m}/\text{min}$	$\Gamma(111)$ mol/cm ²	G111, $\mu\text{m}/\text{min}$
5	6.90	0.13	1.98E-10	4.91E-02	3.74E-10	4.11E-02
10	9.27	0.10	1.40E-10	5.78E-02	2.64E-10	4.29E-02
15	11.64	0.09	1.26E-10	6.04E-02	2.37E-10	4.49E-02
20	14.01	0.08	1.20E-10	6.15E-02	2.27E-10	4.59E-02

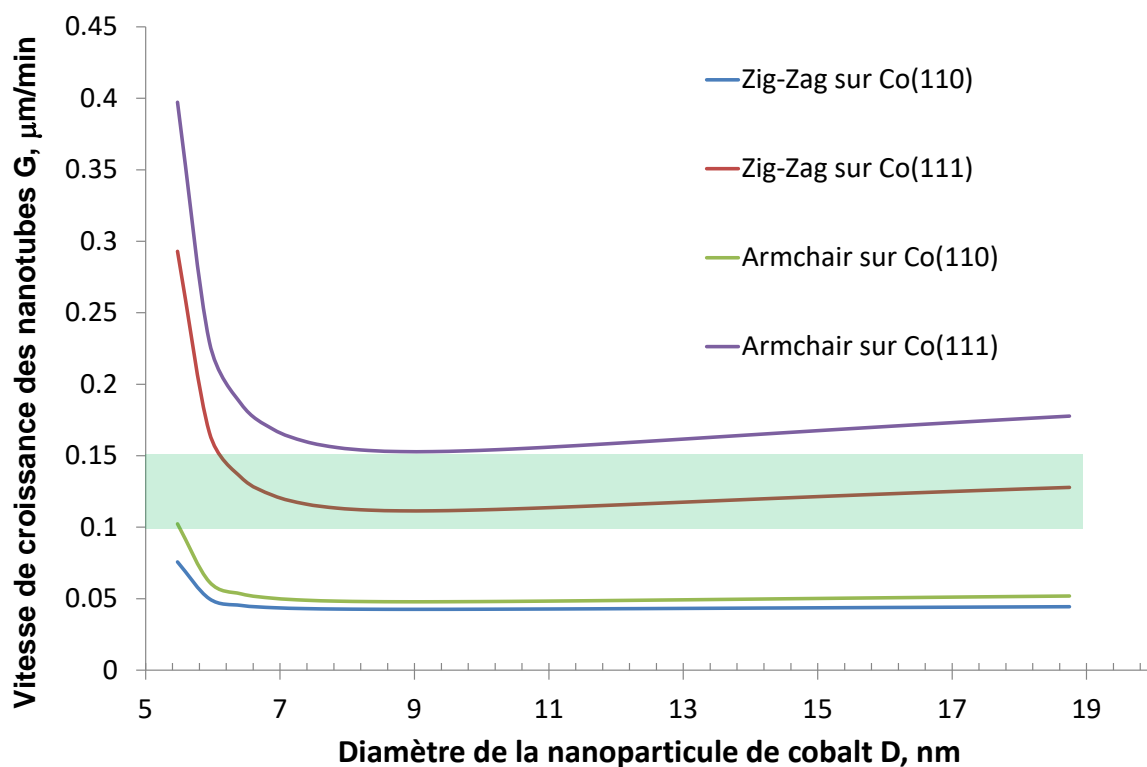


Figure 2.38. Vitesse de croissance calculée de nanotubes zig-zag et armchair sur des nanoparticules de Co(110) et Co(111). Le domaine hachuré en vert correspond aux mesures expérimentales.

V- Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons exploré le procédé PECVD pour la synthèse de nanotubes hybrides (CNTs-h). Notre objectif a porté sur l'élaboration de CNTs denses et orientés verticalement sur un substrat barrière avec le remplissage de leurs cavités par le matériau ferromagnétique du catalyseur. Ces travaux s'inscrivent en continuité de travaux antérieurs au LSPM avec une nouvelle approche qui s'est déclinée selon deux voies : (i) une croissance large en utilisant des barrières de diffusion, à l'exemple de SiN_2 et de Al_2O_3 ; (ii) une croissance localisée sur des îlots photolithographiés sur un substrat Si couvert d'une couche d'oxyde SiO_2 . Le catalyseur utilisé est un empilement Pd/Co, où le Co serait le matériau ferromagnétique destiné au remplissage et le Pd l'élément favorisant ce remplissage. Deux températures de croissance ont été utilisées, soit $650\text{ }^\circ\text{C}$ et $720\text{ }^\circ\text{C}$.

A $650\text{ }^\circ\text{C}$ et avec un prétraitement du catalyseur de 20 min, le processus de démouillage s'est avéré incomplet. Néanmoins, des forêts de CNTs ont été observées pour les deux barrières. Vu que l'épaisseur cumulée du catalyseur est relativement grande ($\sim 15\text{ nm}$), un temps plus long (et/ou une température plus grande) aurai(en)t été nécessaire(s) pour achever sa structuration en nanoparticules. Le mode croissance semble être du type « tip growth » comme le suggère l'observation de nanoparticules de forme sphérique au sommet de certains nanotubes. Certains nanotubes semblent également avoir été partiellement remplis. Nous avons alors renouvelé le processus de croissance à $720\text{ }^\circ\text{C}$. Sous l'effet conjugué du plasma et du traitement thermique, le démouillage est plus efficace. Par ailleurs, la barrière de diffusion en Al_2O_3 a présenté une meilleure densité et une distribution de tailles moins hétérogène des nanoparticules que la barrière en SiN_2 . L'inefficacité de SiN_2 a été attribuée à la formation éventuelle de silicures de type Pd_4Si . Concernant l'effet de la température durant la croissance de CNTs-h sur Al_2O_3 , ce paramètre n'a pas sensiblement affecté la densité des CNTs.

La seconde voie a montré que la croissance sur les îlots élaborés par photolithographie à $650\text{ }^\circ\text{C}$ est bien régio-sélective. Néanmoins, les CNTs-h obtenus, bien qu'auto organisés, ne sont pas encore bien verticaux.

Ces travaux ont permis de dégager au LSPM d'autres pistes pour la croissance et le remplissage de CNTs sur des barrières de diffusion de type TiSiN , par les deux voies précitées.

Concernant la modélisation, nos résultats ont permis de déterminer la distribution des profils de vitesse, de température et de fractions molaires des espèces calculées dans les conditions spécifiques de croissance des nanotubes. Des mesures par spectroscopie d'émission réalisées dans le cadre de la thèse de A. Andalouci en suite à ce travail, ont permis de valider le modèle pour la température et la fraction molaire d'hydrogène atomique. Un résultat inédit dans la littérature concerne la distribution des espèces oxygénées H₂O et OH qui jouent un rôle important dans la qualité et la pureté des nanotubes en gravant sélectivement le carbone amorphe. Même si les réactions de gravure ne sont pas actuellement incorporées dans le schéma de surface, la détermination de la concentration relative de ces espèces est une source d'information appréciable. Enfin, la vitesse de croissance de nanotubes calculée dans le code de calcul varie selon la quiralité et la face cristalline du cobalt de 0.04 à 0.4 µm/min en bon accord avec l'ordre de grandeur déterminé expérimentalement, soit entre 0.1 et 0.15 µm/min.

Bibliographie du Chapitre 2

B

[BEL2006] M.S. Bell, K.B.K. Teo, R.G. Lacerda, W.I. Milne, D.B. Hash, M. Meyyappan. Carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Pure Appl. Chem* 78, 1117–1125, 2006.

[BOR2017] F. Borji, A.N. Pour, J. Karimi, M. Izadyar, Z. Keyvanloo, M. Hashemian. The molecular adsorption of carbon monoxide on cobalt surfaces: a DFT study. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* 42, 89–98, 2017.

[BOU2016] W. Bounour-Bouzarmouche. Matériaux Hybrides Nanotubes de carbone / Ferromagnétiques : Elaboration et Propriétés Magnétiques Statiques. Thèse de doctorat, Université Paris 13, 2016.

C

[CÉS200] J. Garcia-Céspedes, S. Thomasson, K.B.K. Teo, I.A. Kinloch, W.I. Milne, E. Pascuala, E. Bertran. Efficient diffusion barrier layers for the catalytic growth of carbon nanotubes on copper substrates. *Carbon* 47, 613–621, 2009.

[CHE2016] G. Chen, R.C. Davis, D.N. Futaba, S. Sakurai, K. Kobashi, M. Yumura, K. Hata. A sweet spot for highly efficient growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube forests enabling their unique structures and properties. *Nanoscale* 8, 162–171, 2016.

[CHO2003] J.H. Choi, T.Y. Lee, S.H. Choi, J.H. Han, J.-B. Yoo, C.-Y. Park, T. Jung, S. Yu, W. Yi, I. T. Han, J.M. Kim. Density control of carbon nanotubes using NH₃ plasma treatment of Ni catalyst layer. *Thin Solid Films* 435, 318–323, 2003.

D

[DAG2017] P. Dagaut, M. Cathonnet, B. Aboussi, J.C. Boettner. Allene oxidation in jet-stirred reactor : a kinetic modeling study. *Journal de Chimie Physique* 87, 1159–1172, 2017

[DEA1985] A.M. Dean. Predictions of pressure and temperature effects upon radical addition and recombination reactions. *The Journal of Physical Chemistry C* 89, 4600–4608, 1985.

[DEL2015] K.H. Delgado, L. Maier, S. Tischer, A. Zellner, H. Stotz, O. Deutschmann. Surface reaction kinetics of steam- and CO₂-reforming as well as oxidation of methane over nickel-based catalysts, *Catalysts* 5, 871–904, 2015.

[DIN2011] Y.C. Ding, A.P. Xiang, X.J. He, X.F. Hu. Structural, elastic constants, hardness, and optical properties of pyrite-typedinitrides (CN₂, SiN₂, GeN₂). *Physica B* 406, 1357–1362, 2011.

E

[ESC2009] S. Esconjauregui, B. C. Bayer, M. Fouquet, C. T. Wirth, C. Ducati, S. Hofmann, J. Robertson. Growth of high-density vertically aligned arrays of carbon nanotubes by plasma-assisted catalyst pretreatment. *Appl. Phys. Lett* 95, 173115(1)-173115(3), 2009.

[ESC2013] S. Esconjauregui, R. Xie, M. Fouquet, R. Cartwright, D. Hardeman, J. Yang, and J. Robertson, Measurement of area density of vertically aligned carbon nanotube forests by the weight-gain method. *J. Appl. Phys* 113, 144309(1)-144309(7), (2013)

[EST2014] R. Esterina. Solid-State dewetting of magnetic binary alloy thin film and application as nanowire and nanotube growth catalyst. PhD Thesis. Massachusetts Institute of Technology, 2014

F

[FAR1991] A. Fahr, A. Laufer, R. Klein, W. Braun. Reaction rate determinations of vinyl radical reactions with vinyl, methyl, and hydrogen atoms. *The Journal of Physical Chemistry C* 95, 3218-3224, 1991.

[FEN1993] Y. Feng, J.T. Niiranen, A. Bencsura, V.D. Knyazev, D. Gutman, W. Tsang. Weak collision effects in the reaction ethyl radical. dblrw. ethene+ hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry C* 97, 871-880, 1993.

G

[GAU2010] U.K. Gautam, P.M. Costa, Y. Bando, X. Fang, L. Li, M. Imura, D. Golberg. Recent developments in inorganically filled carbon nanotubes: successes and challenges. *Sci. Technol. Adv. Mater* 11, 054501(1)-0545501(9), 2010.

[GRU2002a] M. Grujicic, G. Cao, B. Gersten. An atomic-scale analysis of catalytically-assisted chemical vapor deposition of carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: B* 94, 247-259, 2002.

[GRU2002b] M. Grujicic, G. Cao, B. Gersten. Optimization of the chemical vapor deposition process for carbon nanotubes fabrication. *Applied surface science* 191, 223-239, 2002.

H

[HAL2008] N. Halonen, K. Kordás, G. Tóth, T. Mustonen, J. Mäklin, J. Vähäkangas, P. M. Ajayan, R. Vajtai. Controlled CCVD Synthesis of Robust Multiwalled Carbon Nanotube Films. *Phys. Chem. C* 112, 6723–6728, 2008.

[HAT2004] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 306, 1362-1364, 2004.

[HAY2008] Y. Hayashi, T. Fujita, T. Tokunaga, K. Kaneko, M. Tanemura, T. Butler, N. Rupesinghe, J.D. Carey, S.R.P. Silva, K.B.K. Teo, G.A.J. Amaratung. Microstructure and local magnetic induction of segmented and alloyed Pd/Co nanocomposites encapsulated inside vertically aligned multiwalled carbon nanotubes. *Diamond & Related Materials* 17, 1525–1528, 2008.

[HAY2012] Y. Hayashi, T. Tokunaga, T. Iijima, T. Iwata, G. Kalita, M. Tanemura, K. Sasaki, K. Kuroda. High temperature in-situ observations of multi-segmented metal nanowires encapsulated within carbon nanotubes by in-situ filling technique. *Nanoscale Research Letters* 7, 448(1)-448(4), 2012.

[HE2012] M. He, S. Vasala, H. Jiang, M. Karppinen, E. I. Kauppinen, M. Niemelä, J. Lehtonen. Growth and surface engineering of vertically-aligned low-wall-number carbon nanotubes. *Carbon* 50, 4750-4764, 2012.

J

[JUS2002] W. Juszczuk, D. Łomot, J. Pielaszek, Z. Karpiński. Transformation of Pd/SiO₂ catalysts during high temperature reduction. *Catalysis Lett* 78, 95-98, 2002.

[JUS2003] W. Juszczuk, Z. Karpiński, D. Łomot, J. Pielaszek. Transformation of Pd/SiO₂ into palladium silicide during reduction at 450 and 500 °C. *J Catalysis* 220, 299-308, 2003.

K

[KAU1971] H.H. Kausch, D.G. Fesko, N.W. Tschoegl. The random packing of circles in a plane. *J. Colloid Interface Sci* 37, 603-611, 1971.

[KEE1986] R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin, J.A. Miller, A fortran computer code package for the evaluation of gas-phase, multicomponent transport properties. Sandia National Laboratories, *Technical Report SAND86-8246*, Albuquerque, NM, USA, 1986.

[KIE1983] J.H. Kiefer, S.A. Kapsalis, M.Z. Al-Alami, K.A. Budach. The very high temperature pyrolysis of ethylene and the subsequent reactions of product acetylene. *Combustion and Flame* 51, 79-93, 1983.

[KNY1996] V.D. Knyazev, Á. Bencsura, S.I. Stoliarov, I.R. Slagle. Kinetics of the C₂H₃+H₂ ⇌ H+ C₂H₄ and CH₃+ H₂ ⇌ H+ CH₄ Reactions. *The Journal of Physical Chemistry C* 100, 11346-11354, 1996.

L

[LAU2003] P. Launois, Structure et défauts des nanotubes, Cours Ecole Nanotube Aussois, 2003. https://www.equipes.lps.u-psud.fr/Launois/IMG/pdf/pdf_Aussois.pdf

[LOC2015] C. Locard. Synthèse et caractérisation de nanotubes hybrides. Stage de Mater II, LSPM, Université Sorbonne Paris Nord, 2015.

[LOM2003] G. Lombardi. Diagnostics spectroscopiques d'espèces carbonées et modélisation physico-chimique de plasmas micro-ondes dans les mélanges H₂/CH₄ et Ar/H₂/CH₄ utilisés pour le dépôt de diamant, Thèse de doctorat, Université Paris 11, Orsay, 2003.

M

[MAI2011] L. Maier, B. Schädel, K.H. Delgado, S. Tischer, O. Deutschmann. Steam Reforming of Methane Over Nickel: Development of a Multi-Step Surface Reaction Mechanism. *Topics in Catalysis* 54, 845-858, 2011.

[MAR1995] N.M. Marinov, P.C. Malte. Ethylene oxidation in a well stirred reactor. *International Journal of Chemical Kinetics* 27, 957-986, 1995.

[MAR1999] N.M. Marinov. A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics* 31, 183-220, 1999.

[MAR1992] M.W. Markus, D. Woiki, P. Roth. Two-channel thermal decomposition of CH₃. *Symposium (International) on Combustion* 24, 581-588, 1992.

[MAT2008] C. Mattevi, C.T. Wirth, S. Hofmann, R. Blume, M. Cantoro, C. Ducati, C. Cepek, A. Knop-Gericke, S. Milne, C. Castellarin-Cudia, S. Dolafi, A. Goldoni, R. Schloegl, J. Robertson. In-situ X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Catalyst-Support Interactions and Growth of Carbon Nanotube Forests. *J. Phys. Chem. C* 112, 12207-12213, 2008.

- [MIL1992] J.A. Miller, C.F. Melius. Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels. *Combustion and flame* 91, 21-39, 1992.
- [MUÑ2015] F. Muñoz-Muñoz, G. Soto, D. Domínguez, J.R. Herrera, Z.I.B.Valdez, G. Alonso-Nuñez, O.E. Contreras, H. Tiznado. The control of thickness on aluminum oxide nanotubes by Atomic Layer Deposition using carbon nanotubes as removable templates. *Powder Technology* 286, 602–609, 2015.

P

- [PAR2002] J.-B. Park, Y.-S. Cho, S.-Y. Hong, K.-S. Choi, D. Kim, S.-Y. Choi, S.-D. Ahn, Y.-H. Song, J.-H. Lee, K.-I. Cho. Cross-sectional transmission electron microscopy of carbon nanotubes–catalyst–substrate heterostructure using a novel method for specimen preparation. *Thin Solid Films* 415, 78-82, 2002.
- [PAS2020] K. Pashova. Optimization of graphene synthesis by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition and inductive heating: experiments and modeling. Thèse de doctorat, Université Sorbonne Paris Nord (USPN), 2020

R

- [REN1998] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P.N. Provencio. Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass. *Science* 282, 1105-1107, 1998.
- [ROA2010] D.B. Roa, I.D. Barcelos, A. de Siervo, K.R. Pirota, R.G. Lacerda, R. Magalhães-Paniago. Observation of ferromagnetism in PdCo alloy nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 96, 253114(1)-253114(3), 2010.
- [ROB2012] J. Robertson, G.F. Zhong, C.S. Esconjauregui, B.C. Bayer, C. Zhang, M. Fouquet, S. Hofmann. Applications of Carbon Nanotubes Grown by Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 151*, 01AH01(1)- 01AH01(8), 2012.
- [ROU2017] O. Rousseau, C. Locard, A. Kane, Y. Roussigné, S. Farhat, S. M. Chérif. Elaboration and Magnetic Properties of Cobalt-Palladium Magnetic Nanowires Encapsulated in Carbon Nanotubes. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* 7, 1-12, 2017.

S

- [STR2004] D.A. Streitwieser. Kinetic investigation of the chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R) process for the production of SiC and TiC biomorphic ceramics from paper preforms, PhD Thesis, University of Erlangen, 2004.
- [SUF2015] S. Suffit. Notice de l'utilisation de l'évaporateur de Paris 7, 2015.

T

- [TEN2011] L. Tenchine. Effet getter de multicouches métalliques pour des applications MEMS, Etude de la relation Elaboration -Microstructure-Comportement. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [TES2011] J.-P. Tessonier, D.S. Su. Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review. *ChemSusChem* 4, 824-847, 2011.

[TOW1961] G.D. Towell, J.J. Martin. Kinetic data from nonisothermal experiments : Thermal decomposition of ethane, ethylene, and acetylene. *AIChE Journal* 7, 693-698, 1961.

[TSA1986] W. Tsang, R.F. Hampson. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. *Journal of physical and chemical reference data* 15, 1087-1279, 1986.

[TYA2005] P.K. Tyagi, A. Misra, M.K. Singh, D.S. Misra, J. Ghatak, P.V. Satyam, F. Le Normand. High-resolution transmission electron microscopy mapping of nickel and cobalt single-crystalline nanorods inside multiwalled carbon nanotubes and chirality calculations. *Appl Phys Lett* 86, 253110(1)-253110(3), 2005.

W

[WAL1990] D. Walther, H.H. Grotheer, J.W. Davies, M.J. Pilling, A.F. Wagner. 23rd. The Combustion Institute, Pittsburgh, *Symposium (International) on Combustion* 107, 1990.

[WAR1984] J. Warnatz. Rate coefficients in the C/H/O system. Combustion chemistry. Springer, New York, NY, 197-360, 1984

[WEI2003] R. Weihrich, V. Eyert, S.F. Matar. Structure and electronic properties of new model dinitride systems: a density-functional study of CN₂, SiN₂, and GeN₂. *Chemical Physics Letters* 373, 636–641, 2003.

Y

[YAN2014] J. Yang, S. Esconjauregui, H. Sugime, T. Makaryan, T. Hallam, G. S. Duesberg, J. Robertson. Comparison of carbon nanotube forest growth using AlSi, TiSiN, and TiN as conductive catalyst supports. *Phys. Status Solidi B* 251, 2389–2393, 2014.

[YAN2015] J. Yang, S. Esconjauregui, A. W. Robertson, Y. Guo, T. Hallam, H. Sugime, G. Zhong, G. S. Duesberg, J. Robertson. Growth of high-density carbon nanotube forests on conductive TiSiN supports. *Applied physics letters* 106, 083108(1)-083108(5), 2015.

[YU2016] W.-J. Yu, C. Liu, L. Zhang, P.-X. Hou, F. Li, B. Zhang, H.-M. Cheng. Synthesis and electrochemical lithium storage behavior of carbon nanotubes filled with iron sulfide nanoparticles. *Adv. Sci* 3, 1600113(1)-1600113(8), 2016.

Z

[ZHA2004] A.M. Zhang, J.L. Dong, Q.H. Xu, H.K. Rhee, X.L. Li. Palladium cluster filled in inner of carbon nanotubes and their catalytic properties in liquid phase benzene hydrogenation. *Catal. Today* 93e95, 347-352, 2004

Chapitre 3. Graphène et hybrides de graphène par arc électrique

Ce chapitre est dédié d'une part à la synthèse du graphène (Gr) et des hybrides de graphène GrH, par le procédé d'arc électrique développé au LSPM [FAR2001]. Nous aborderons les aspects expérimentaux et la modélisation numérique des paramètres de l'arc dans les conditions de synthèse utilisées. L'objectif de cette étude étant de trouver les conditions optimales de synthèse du graphène et de ses hybrides (GrH) constitués par le cuivre et l'oxyde de zinc associés au graphène. La simulation numérique des conditions de synthèse est proposée pour aider à mieux comprendre les mécanismes de synthèse de Gr et GrH par arc électrique. Dans un premier temps, nous présenterons le procédé par arc électrique, le dispositif expérimental, les protocoles de synthèse utilisés pour la production des nano-batônnets d'oxyde de Zinc développés au LSPM [FAR2014], du Gr et GrH et nous discuterons les résultats obtenus. Puis nous présenterons les techniques de caractérisation utilisées pour l'analyse et l'observation des produits de synthèses. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux simulations numériques effectuées pour déterminer les champs de vitesse, de température et de distribution des espèces chimiques dans le plasma d'arc pour les conditions de synthèse de Gr et GrH, fournissant ainsi un aperçu précieux sur les mécanismes de croissance.

I- Contexte de l'étude

L'arc électrique utilisé dans ce travail, a permis auparavant la synthèse de nanotubes de carbone mono et multi-parois [HIN2004], mais également des hybrides magnétiques [BOU2016] ou des nanoparticules de tungstène W et d'oxyde de tungstène WO₃ d'excellente qualité structurale [RED2019]. Fort de ces résultats, nous avons étendu le procédé par arc à la production de graphène et de nanomatériaux hybrides en une seule étape dans un plasma d'arc. Pour les hybrides, le choix de l'oxyde de zinc ZnO et du cuivre, comme charge, est justifié par l'abondance et le faible coût de ces matériaux. Comme rapporté par Huang *et al.*, [HUA2013], Poorali *et al.*, [POO2017] ces deux matériaux présentent des propriétés

catalytiques permettant de diminuer les défauts structurels dans le graphène. En plus, la combinaison des propriétés synergiques du graphène avec ces métaux ou semi-conducteurs nanostructurés donne naissance à de nouveaux systèmes qui peuvent interagir avec des micro-ondes de fréquences spécifiques fournissant des réponses au rayonnement électromagnétique de la gamme gigahertz [GRE2019]. Ainsi, ces hybrides ont été proposés comme matériaux absorbant les ondes radars (radar-absorbing material RAM) dans des applications militaires. Ils peuvent être appliqués sur toute la surface externe ou plus souvent sur des régions de forte réflexion radar telles que les bords de surface des avions militaires furtifs, pour minimiser l'intensité du signal réfléchi et les rendre ainsi plus difficiles à détecter par les radars [GRE2019]. Pour permettre la synthèse d'hybrides, nous avons mélangé différentes quantités de poudre de cuivre commercial et d'oxyde de zinc ZnO nanométrique fabriqué dans notre laboratoire avec la poudre de graphite introduite dans un trou creusé dans l'anode en graphite. Les conditions de synthèse et le protocole seront détaillés dans la partie II de ce chapitre.

II- Dispositif expérimental

II.1 Le procédé par arc électrique

Le procédé par arc électrique consiste à sublimer une anode en graphite pour créer un plasma. La forte température dans le plasma permet de transformer l'anode solide en vapeurs qui s'écoulent de façon turbulente à travers le plasma et se condensent au voisinage d'une cathode refroidie à l'eau. L'appareil est composé d'une enceinte réactionnelle en acier inoxydable à double paroi avec deux électrodes. Le réacteur est connecté à un système de vide par l'intermédiaire d'une pompe primaire et des circuits de refroidissement à l'eau. Le dispositif est représenté schématiquement sur la Figure 3.1. Sur cette figure, on distingue une chambre cylindrique en acier inoxydable d'un volume total de 5010 cm^3 (13.5 cm de diamètre intérieur et 35 cm de longueur) disposée horizontalement. Deux disques amovibles en acier inoxydable sont placés aux deux extrémités du réacteur. Sur chaque disque est monté un joint torique conduisant à une fermeture hermétique de l'enceinte. Sur l'un des disques, un support en cuivre porte une cathode cylindrique en graphite. Sur l'autre disque, un tube creux en cuivre porte l'anode. Une manivelle en bakélite est fixée à l'anode et permet la création et le maintien du plasma d'arc en assurant d'abord le contact entre les deux électrodes puis la compensation de l'érosion de l'anode pendant la synthèse en ajustant continuellement la

distance entre l'anode et la cathode. Sur la paroi externe, deux circuits sont connectés à la chambre, assurant la circulation de l'eau vers le centre de la double paroi et les porte-électrodes. En effet, en raison de sa capacité thermique et de sa conductivité élevées, l'eau convient pour absorber une partie de la puissance injectée soit ~ 6 kW, afin d'éviter tout dommage qui pourrait autrement se produire lorsque le plasma est en contact soit avec la cathode ou le porte-anode [MOR2004].

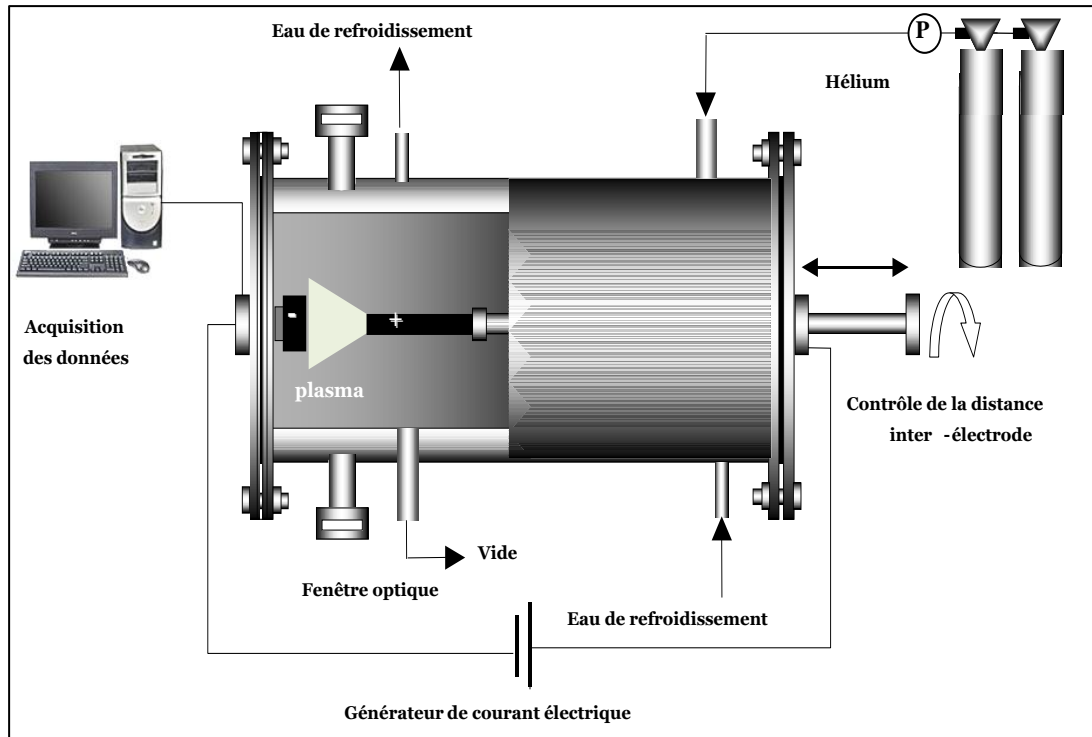


Figure 3.1. Schéma de principe du dispositif de synthèse du graphène et ses hybrides par arc électrique.

Le réacteur est muni de deux vannes, l'une pour effectuer un vide primaire (~ 100 Pa) à l'intérieur de la chambre et l'autre pour alimenter la chambre réactionnelle en gaz inerte et mesurer la pression totale pendant l'expérience à l'aide d'un manomètre. Un système optique constitué de deux fenêtres en quartz placées en face du plasma dans la chambre de réaction, d'une lentille et d'un miroir, permet la projection d'une image agrandie du plasma luminescent depuis la fenêtre optique sur un écran et permet ainsi d'ajuster en continu la distance entre l'anode et la cathode. Un générateur de courant continu de type SARAZIN, alimente la chambre réactionnelle. Le courant électrique pouvant atteindre une intensité

maximale de 200 A et un voltage d'environ 40 V, l'établissement du plasma d'arc est assuré par le courant qui, à son tour, conduit à la vaporisation de l'anode.

La cathode est réalisée en graphite pur avec un diamètre extérieur de 27 mm et une longueur de 20 mm. L'anode mobile est un barreau en graphite d'un diamètre extérieur de 6.15 mm et d'une longueur de 76 mm (Alfa Aesar, d'une pureté spectrale de 99.99% en poids) avec un trou de 3 mm de diamètre et 30 mm de longueur, rempli de poudre de graphite, ou mélangé avec d'autres éléments. L'arc à courant continu (DC) fonctionne est maintenu en ajustant la distance entre les électrodes installées horizontalement dans la chambre refroidie à l'eau, remplie d'hélium (ou tout autre gaz) à la pression sub-atmosphérique. L'utilisation de ce gaz a pour objectif d'assurer une trempe rapide des espèces carbonées, métalliques ou d'oxydes au voisinage de la cathode [BOU2016]. Lorsque le plasma est établi, la partie remplie de l'anode est consommée dans l'arc, tandis qu'un dépôt de forme cylindrique se développe sur la cathode. Un fonctionnement efficace est supposé exister lorsque la décharge est stable et que le taux d'érosion de l'anode est constant. Ceci peut être réalisé en maintenant une tension constante entre les électrodes, qui est étroitement liée à la stabilisation de l'espacement des électrodes. Dans ces conditions, l'espace d'arc et la chute de tension à travers l'espace restent constants, assurant une évaporation et une condensation constantes. Le plasma est d'abord allumé par contact entre la cathode et l'anode, ce qui élève la température du point de contact jusqu'à l'évaporation du matériau anodique. Comme montré par Hinkov *et al.*, [HIN2001], différents régimes hydrodynamiques ont été observés lors de l'évaporation du carbone dans l'arc. (i) Pour des distances anode-cathode DAC assez faibles, le carbone évaporé de l'anode permet de créer principalement des carbone C et des ions C^+ qui alimentent la croissance du dépôt. (ii) A des distances intermédiaires, des tourbillons ont été mis en évidence et permettent d'augmenter le flux d'espèces en dehors de la colonne plasma. (iii) Enfin, aux grandes distances DAC, le plasma s'éteint (voir Figure 3.2).

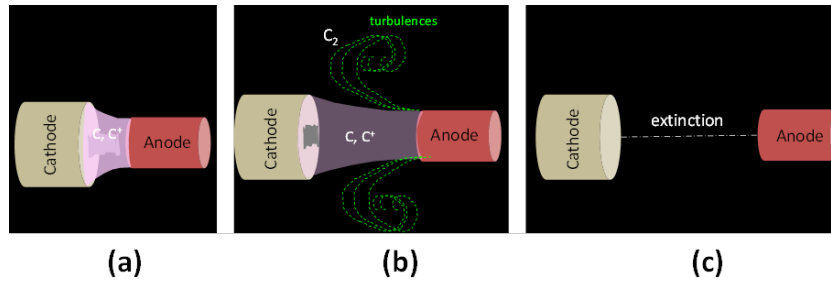


Figure 3.2. Régimes opératoires dans l'arc : (a) faible distance anode-cathode (DAC) < 2 mm favorable à la croissance du dépôt ; (b) régime optimal caractérisé par des tourbillons ; (c) extinction aux fortes valeurs de DAC.

Ces résultats ont été confirmés par les travaux plus récents de Vekselman *et al.*, [VEK2017], qui divisent l'arc en deux régions distinctes dans la direction radiale normale à l'axe de l'arc. Ces régions sont définies comme la colonne de l'arc et sa périphérie. Comme mesuré par spectroscopie d'émission montrés sur la Figure 3.3, ces deux zones, se sont avérées avoir des compositions très différentes et des densités et des températures également différentes. La périphérie de l'arc plus froide est dominée par des molécules diatomiques de carbone (C_2), qui sont en revanche minoritaires dans la colonne centrale de l'arc plutôt peuplée par des atomes de carbone C et des ions C^+ . Ces différences sont dues essentiellement à une distribution non uniforme du courant électrique. Par conséquent, l'ablation de l'anode en graphite est régie par la colonne, alors que la formation de molécules de carbone se produit plutôt dans la périphérie de l'arc plus froid.

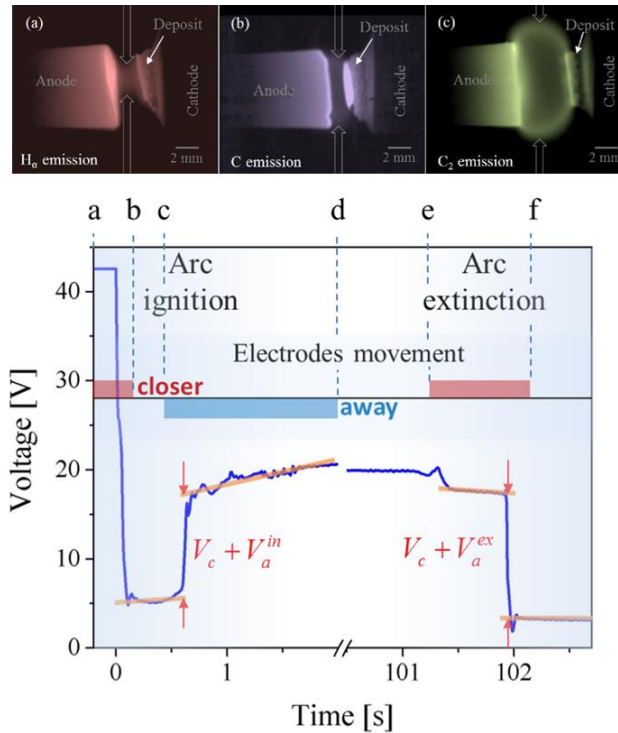


Figure 3.3. En haut : Mise en évidence par spectroscopie d'émission d'une colonne centrale riche en C et d'une périphérie riche en C₂. En bas : Chutes anodique et cathodique d'anode et de chute de cathode. La tension aux bornes des électrodes (ligne bleue) a été mesurée lors de l'allumage de l'arc (a-d) et de son extinction (e-f). Les électrodes se déplacent l'une vers l'autre pendant (a-b) et (e-f) et vers l'extérieur pendant (c-d). Les flèches rouges indiquent les points de mesure. D'après [VEK2017].

Pour un rendement de synthèse important, l'arc doit fonctionner dans le mode dit d'ablation élevée avec des densités de courant supérieures à 100 A/cm² [FET2008]. Cependant, le fonctionnement de l'arc en mode d'ablation élevée s'accompagne également d'une formation extensive de sous-produits de carbone non souhaités tels que des particules de suie. Cette mauvaise sélectivité est le principal inconvénient de la synthèse de nanomatériaux carbonés et une meilleure compréhension du processus de synthèse est nécessaire pour l'améliorer.

On pourra ainsi fabriquer différentes classes de nanomatériaux carbonés par le même procédé par arc électrique incluant : (a) Les nanotubes mono-paroi, si des catalyseurs comme (Ni, Y) sont ajoutés, à une pression de 660 mbar en présence d'hélium, on favorise la formation de nanotubes mono-parois dans une zone proche de la cathode désignée par collerette avec un rendement de ~55%. (b) Les nanotubes multi-parois, si le dépôt est maximisé par une distance anode-cathode maintenue à DAC < 2 mm. (c) Les fullerène C₆₀ et C₇₀ si aucun catalyseur

n'est ajouté, un faible courant (60 A) et une faible pression (133 mbar) sont appliqués. Le rendement en fullerène dans l'arc est de ~20%. (d) Pour la synthèse du graphène, il sera nécessaire de minimiser la formation du dépôt tout en augmentant le flux des espèces vers l'extérieur de la colonne du plasma. Ceci peut être assuré

(i) par **voie magnétique** : comme montré par Karmakar *et al.*, [KAR2013] la synthèse du graphène peut être contrôlée par l'application d'un champ magnétique externe non uniforme autour de la colonne du plasma. Ils ont ainsi réussi à synthétiser en masse du graphène avec un faible nombre de couches en sublimant l'anode en graphite (13 mm de diamètre) dans une atmosphère d'argon (Ar) à 500 Torr et à un courant (170 A). Le champ magnétique améliore l'empilement des précurseurs de carbone de préférence le long de la surface de la cathode, aidant ainsi à la formation de structures en forme de feuille de graphène. Comme discuté par Moravsky *et al.*, [MOR2004], un champ magnétique appliqué à l'extérieur peut dévier le flux de particules chargées positivement pour améliorer le processus de décharge d'arc. Dans le contexte du graphène, les charges positives non compensées qui contribuent au dépôt de cathode pourraient être limitées pour améliorer le rendement en graphène.

(ii) par **voie chimique** : en ajoutant des gaz réactifs. Ainsi, Wu *et al.*, [WU.Y2010] ont synthétisé du graphène en utilisant du mélange de dioxyde de carbone (CO₂) et d'hélium (He) comme gaz tampon avec des compositions allant de 5% en volume à 40% en volume de CO₂, et des courants continus de 100 à 200 A. La taille des cristallites de graphène obtenue à partir des spectres Raman était d'environ 6 nm. Wang *et al.*, [WAN2010] ont synthétisé du graphène et des nanocornes de carbone dans de l'air. Le rendement en graphène s'est révélé dépendre de la pression de l'air qui variait entre 400 Torr et 1000 Torr. Lorsque la pression atmosphérique initiale est de 1000 Torr, le produit est dominé par des nanofeuilles de graphène et il existe également de petites quantités de nanocornes en carbone. Lorsque la pression de l'air diminue, la quantité de nanofeuilles de graphène est réduite. Shen *et al.*, [SHE2012] ont étudié l'effet de plusieurs gaz tampons à différentes pressions sur le rendement en graphène à quelques couches par arc [He (400 Torr), N₂ (400 Torr), air (400 Torr), H₂ (400 Torr), H₂ (200 Torr) - He (200 Torr), H₂ (200 Torr) -N₂ (200 Torr) et H₂ (200 Torr) -N₂ (100 Torr) -He (100Torr)]. Dans leurs expériences, une anode d'un diamètre de 8 mm, un courant d'environ 140 A et une tension de 15 à 17 volts ont été utilisés. Les feuilles de graphène produites dans les gaz tampons H₂ – He présentent la meilleure cristallinité et la surface spécifique la plus élevée.

Dans ce travail, nous proposons d'utiliser une voie hydrodynamique, pour accroître le flux d'espèces depuis l'anode vers l'extérieur de la colonne sans avoir recours à un champ

magnétique ni des gaz réactifs qui pourraient doper le graphène ou l'oxyder. L'anode est d'abord reculée pour obtenir des tourbillons, puis déplacée progressivement vers la cathode en ajustant la distance souhaitée entre les électrodes tout en maintenant un régime turbulent. Une zone de plasma actif est créée. Cette zone produit des vapeurs de carbone et de métal ou d'oxydes métalliques, qui diffusent ensuite vers les régions refroidies du réacteur riches en hélium. La température élevée près de l'anode et la densité d'énergie élevée dans le plasma assurent la vaporisation de la plupart des matériaux anodiques. La cathode refroidie à l'eau et les parois du réacteur conduisent à des taux de trempe élevés et à des niveaux élevés de sursaturation. L'efficacité de la synthèse du graphène est déterminée principalement par le choix du gaz tampon et des paramètres intrinsèques de l'arc.

Pour la synthèse du Gr et du GrH, nous avons conduit 6 expériences avec les conditions expérimentales indiquées dans le Tableau 3.1. Le trou introduit dans l'anode en graphite est remplie de 200 ± 1 mg de matériau composé de poudre de graphite pur pour la synthèse de Gr ou mélangé à y% en masse de cuivre ou d'oxyde de zinc pour la synthèse (GrH). En considérant la partie extérieure de l'anode en graphite, nous avons calculé le pourcentage massique % Y et le pourcentage atomique % X en charge Cu ou ZnO dans la partie anodique vaporisée. Pour le cuivre, nous avons utilisé de la poudre commerciale (poudre Merck, granulométrie maximale 50 microns et pureté 99%). Pour l'oxyde de zinc, nous avons utilisé des nano-bâtonnets réalisés par voie polyol au LSPM [HOS2014]. Ces nano-bâtonnets ont un diamètre moyen de 35 nm et une longueur de 110 nm (on les indexera par NR35). Pour la synthèse de ces bâtonnets, nous avons utilisé un procédé polyol dont la mise à l'échelle permet de produire jusqu'à 50 mg de ZnO/Batch [HOS2014].

Tableau 3.1. Conditions expérimentales de synthèse du graphène et ses hybrides.

Expériences ^a	Charge	y %	Y%	X%	Courant (A)
Gr	-	-	-	-	120
GrCu1	Cu	75	11.65	2.43	120
GrCu2	Cu	100	20.74	4.71	120
GrCu1'	Cu	75	11.65	2.43	150
GrCu2'	Cu	100	20.74	4.71	150
GrZnO	ZnO	100	12.26	2.02	120

^a On notera y est le pourcentage en poids de Cu ou ZnO mélangé avec de la poudre de graphite dans le trou de l'anode; Y est le % en poids de Cu ou ZnO calculé en considérant la partie externe du barreau en graphite et X est le % atomique respectif de Cu ou ZnO.

II.2 Protocole expérimental

a) Préparation de ZnO

Pour la synthèse des nano-bâtonnets d'oxyde de zinc, l'acétate de zinc dihydraté de formule chimique $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ est utilisé comme précurseur en raison de sa bonne solubilité dans le diéthylène glycol (DEG). De la soude NaOH pourrait être ajoutée pour contrôler la morphologie. Au total, trois paramètres stœchiométriques ont été définis, incluant en plus de la concentration en ions $[\text{Zn}^{2+}] = z$, le taux de basicité b et le taux d'hydrolyse h .

$$b = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{Zn}^{2+}}} \quad h = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Zn}^{2+}}} \quad 3.1$$

Pour la synthèse de (NR35), nous avons utilisé les paramètres décrits dans [HOS2014] avec une concentration en précurseur $z = 0.5 \text{ mol. L}^{-1}$, un taux d'hydrolyse $h = 5$, une basicité $b = 0$. Ainsi, un volume de diéthylène glycol (DEG) de 2 litres, une masse de l'acétate de zinc dihydraté de 219.50 g et une masse d'eau distillée de 324 ml est ajoutée sur le palier de 161 °C. On dissout l'acétate dans le DEG à 50 °C dans le grand réacteur. Nous avons fixé la vitesse d'agitation à $N = 220 \text{ tr/min}$. La synthèse a été effectuée dans un réacteur pilote réalisé au LSPM. Le mélange constitué du précurseur, du polyol, de l'eau et éventuellement de la base est chauffé sous reflux et sous agitation, jusqu'à une température de 161 °C maintenue sur un palier d'environ 1 heure. La vitesse de montée en température a été fixée à 12 °C min^{-1} . Dans un premier temps, la dissolution progressive du précurseur dans le polyol aboutit à une solution transparente comme montré sur la figure 3.4.a. Quand le palier de température est atteint, environ 20 minutes après le début de l'expérience, il apparaît un précipité blanc laiteux visible à l'œil nu comme représenté sur la Figure 3.4.b. Le chauffage est maintenu sous agitation pendant encore 1 heure. Le mélange est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante et le précipité correspondant à la phase oxyde est récupéré par centrifugation (9000 tr.min^{-1} pendant 10 min), lavé avec de l'éthanol absolu puis avec l'acétone et dispersé vigoureusement aux ultrasons, puis centrifugé à nouveau. Les lavages à l'éthanol (4 ou 5 fois) et à l'acétone (7 fois) sont répétés jusqu'à ce que le surnageant devienne totalement limpide. La poudre blanche est ensuite séchée dans une étuve à 50 °C. Le produit obtenu est d'une excellente qualité structurale comme montré sur la Figure 3.5. On peut distinguer clairement les atomes et les marches atomiques aux bords des nano-bâtonnets.

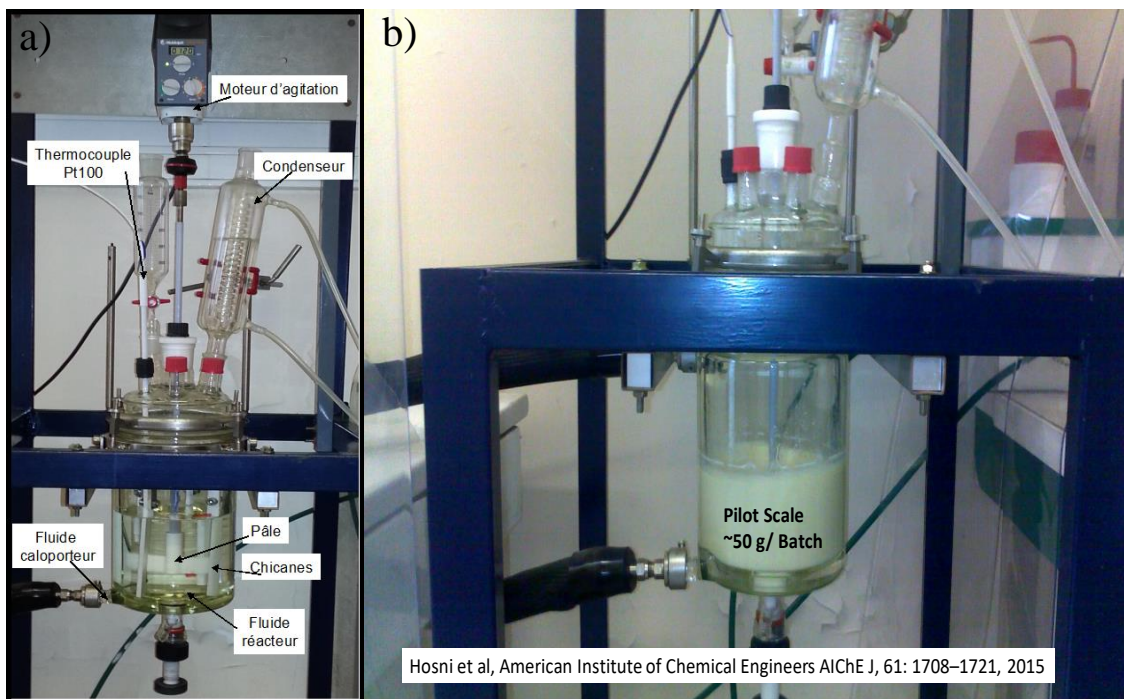


Figure 3.4. Photographie de l'appareil pilote pour la synthèse de l'oxyde de zinc : (a) composants essentiels du réacteur et solution transparente issue de la dissolution du précurseur dans le DEG ; (b) formation d'un précipité blanc laiteux (rendement ~50 g/Batch).

La croissance du ZnO monocristallin de type Würtzite s'est produite dans la direction [001] comme confirmé par le diagramme de diffraction d'électrons à zone sélectionnée (SAED) (encadré de la Figure 3.5).

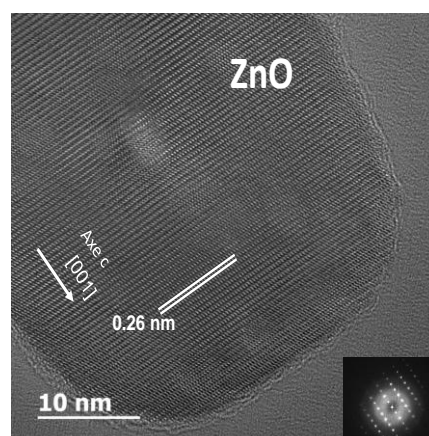


Figure 3.5. Cliché au super TEM de nano-bâtonnets de ZnO (NR35) fabriqués à grande échelle par voie polyol. L'axe (c) est bien visible sur le cliché de diffraction inséré en bas à droite. [HOS2014]

b) Synthèse du graphène et ses hybrides GrCu et GrZnO

Le trou percé dans l'anode a été rempli de graphite, des poudres de cuivre métallique ou d'oxyde de zinc selon les proportions du Tableau 1 comme schématisé sur la Figure 3.6. Le mélange de poudre est d'abord homogénéisé dans un mortier puis incorporé dans le trou à l'aide d'un entonnoir et d'une tige. Pendant cette étape, il faudra éviter les cavités d'air susceptibles de se former lors du remplissage. En effet la présence de vide dans l'anode pourra conduire à la fragilisation de l'anode pendant son évaporation.

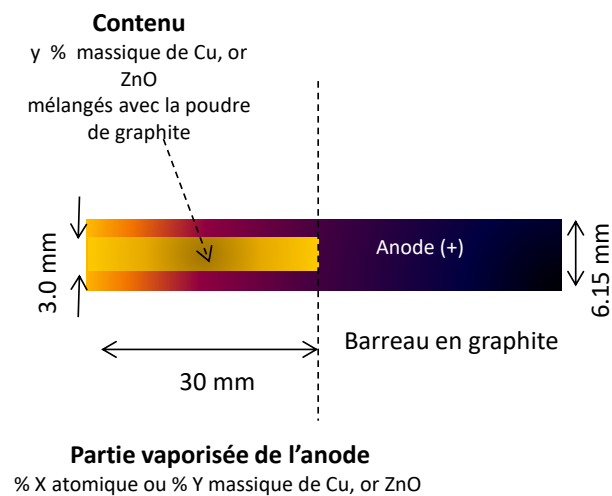


Figure 3.6. Schéma de l'anode trouée remplie du mélange de graphite avec du Cu ou ZnO.

L'anode est par la suite placée dans le réacteur comme montré dans la figure 3.7.b, ensuite l'enceinte est fermée par le disque portant la cathode montré sur la figure 3.7.a. Un joint torique est monté sur le contour de la chambre où vient se poser le disque afin d'avoir une fermeture hermétique de la chambre. Un premier vide primaire est effectué suivi d'un balayage avec le gaz d'hélium. L'hélium est introduit par la suite dans le réacteur sous la pression désirée pour la synthèse, ici 530 mbar.

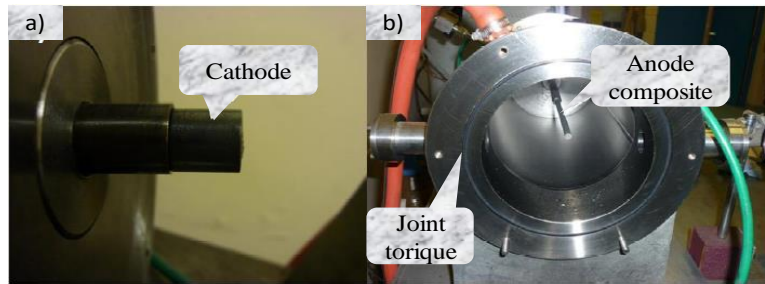


Figure 3. 7. Photographie des électrodes dans le réacteur, (a) cathode en graphite, (b) anode composite, joint torique.

Pour créer le plasma, un courant électrique traverse les deux électrodes mises en contact. Ceci entraîne l'émission d'électrons de la cathode vers l'anode qui chauffent la surface de l'anode jusqu'à la température d'évaporation du graphite soit ~ 4000 K. Ensuite, l'anode est reculée délicatement de la cathode jusqu'à la formation de tourbillons. Un flux turbulent d'espèces carbonées est observé à travers la fenêtre optique, et du carbone de faible poids moléculaire est supposé s'évaporer de l'anode, provoquant une consommation continue du matériau d'anode. Pendant ce temps, la température atteint jusqu'à $10\ 000$ K comme mesuré par spectroscopie optique d'émission, [HIN2004]. A ces fortes températures, le plasma est constitué d'électrons, d'atomes, de molécules et d'ions de carbone, de métal, d'oxydes et d'hélium. La température élevée dans le plasma entraîne une sublimation totale des précurseurs solides. Ceci a pour conséquence de convertir l'anode en vapeurs comme montré sur l'image du plasma projeté sur un écran et représenté sur la figure 3.8. Une fois le régime turbulent atteint, nous ajustons continuellement la distance entre l'anode et la cathode DAC, pour maintenir le plasma stable. Ces vapeurs diffusent ensuite vers les régions du réacteur refroidies. En ajustant correctement le régime hydrodynamique, nous pouvons minimiser la formation du dépôt tout en maximisant le flux de carbone vers les zones froides du réacteur pour favoriser la synthèse du graphène.

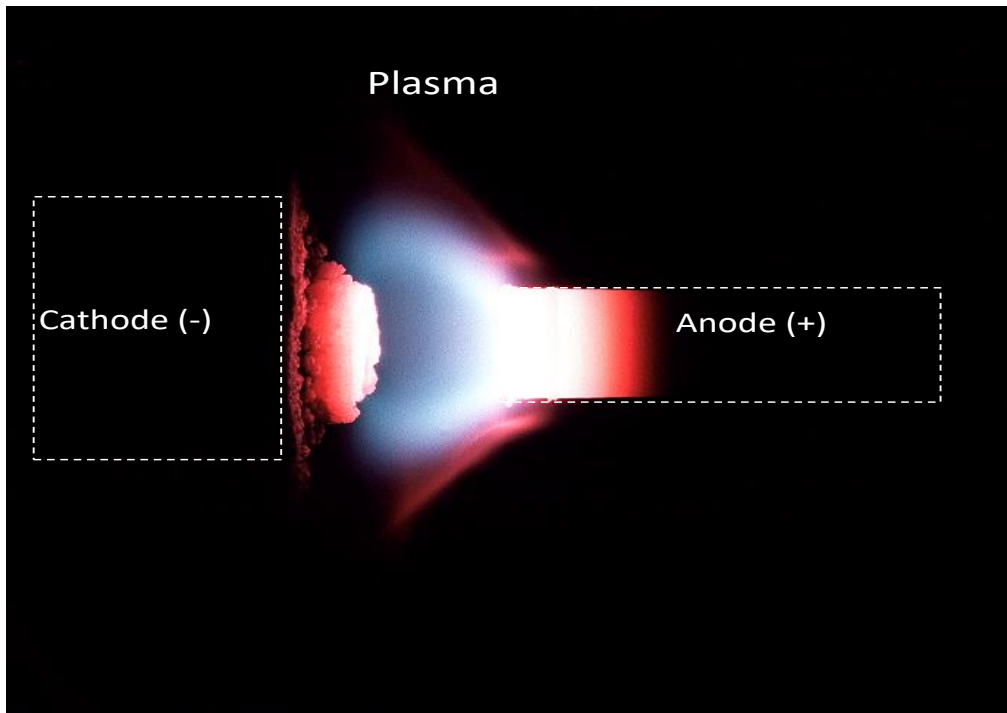


Figure 3.8. Image du plasma lors de la synthèse.

III- Résultats

A l'issue de la synthèse, nous avons caractérisé les produits par différentes techniques incluant la spectroscopie Raman, la microscopie électronique en transmission MET, la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) et la diffraction des rayons X (DRX). Pour identifier la qualité cristalline et le nombre de feuillets du graphène, nous avons utilisé la spectroscopie Raman (HR800, HORIBA Jobin-Yvon) fonctionnant en mode confocal dans l'air, avec la configuration de rétrodiffusion utilisant une longueur d'onde d'excitation de 632.8 nm. Pour confirmer la phase cristalline et la morphologie du graphène, des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées dans une plage d'angle 2θ de 20° à 120° . L'analyse XRD a été réalisée à l'aide de diffractomètres 2INELTM avec un rayonnement incident $\text{Co-K}\alpha$. Différents emplacements sont échantillonnés afin de décrire de manière fiable chaque échantillon. La morphologie et l'analyse de la structure des échantillons ont été réalisées au microscope électronique à transmission (JEOL 2011) avec une tension d'accélération de 200 kV et au microscope électronique à transmission haute résolution HRTEM (JEM-ARM200F). De plus, la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) à résolution spatiale et la cartographie élémentaire filtrée par énergie est proposée pour cartographier les éléments C,

Cu et O. Ainsi, nous avons effectué une analyse structurale et moléculaire par spectroscopie Raman complétée par une étude cristallographique détaillée par diffraction des rayons X (XRD). L'utilisation combinée de ces techniques permet l'identification de nos composés à l'échelle moléculaire et macroscopique. En particulier, la méthode de Rietveld est une technique très fine pour analyser les diagrammes de diffraction des poudres. Elle consiste à décrire complètement le diagramme comprenant le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases à l'aide de modèles structuraux. On procède par affinement progressif des paramètres des modèles par la technique des moindres carrés jusqu'à obtenir un accord au mieux entre les diagrammes observés et calculés avec les modèles. Cela nécessite la connaissance à priori des phases présentes et de leur structure, y compris le type structural et les positions atomiques.

III.1 Synthèse du graphène

L'échantillon Gr a d'abord été analysé par spectroscopie Raman en raison de sa sensibilité à la présence de désordre dans les structures de carbone hybridé sp^2 [DRE2010]. Les principaux pics caractéristiques du spectre Raman du graphène sont les pics D (1333 cm^{-1}), G (1580 cm^{-1}) et 2D (2660 cm^{-1}), en correspondance avec les décalages Raman. Le pic D' (1620 cm^{-1}) provient d'un phonon intra-vallée et est causé par une structure désordonnée du graphène. Par conséquent, les pics D et D', nécessitent un défaut pour leur activation. Les bords du graphène constituent également une sorte de défaut dû à la rupture de la symétrie translationnelle comme montré schématiquement sur la Figure 3.9. En effet, comme le graphène est de nature polycristalline, des défauts sont présents dans les limites qui relient les différents grains avec différentes orientations (joints de grains). Ces limites sont principalement formées par des pentagones et des heptagones d'atomes de carbone tendant à former un graphène continu à partir de sous-domaines non défectueux de taille moyenne qu'on notera La.

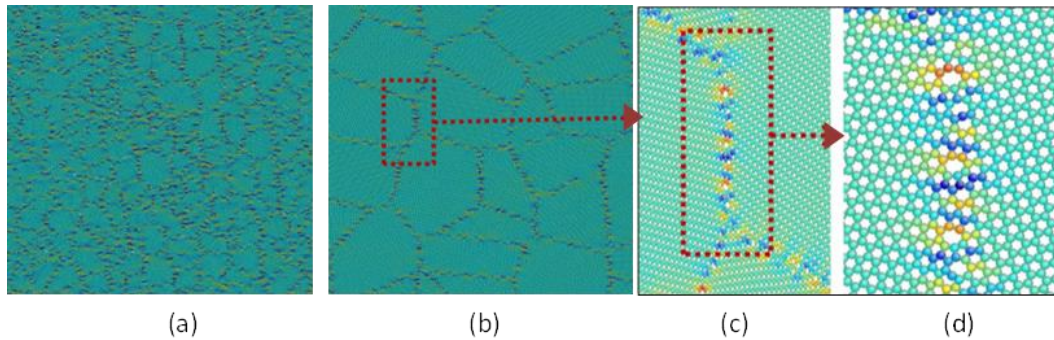


Figure 3.9. Graphène polycristallin : (a) Défectueux avec une petite taille de domaines ; (b) Moins défectueux avec une plus grande taille des cristallites La ; (c-d) Vues rapprochées des frontières et des jonctions du graphène avec des pentagones et des heptagones d'atomes de carbone. Adapté à partir de [SHA2014].

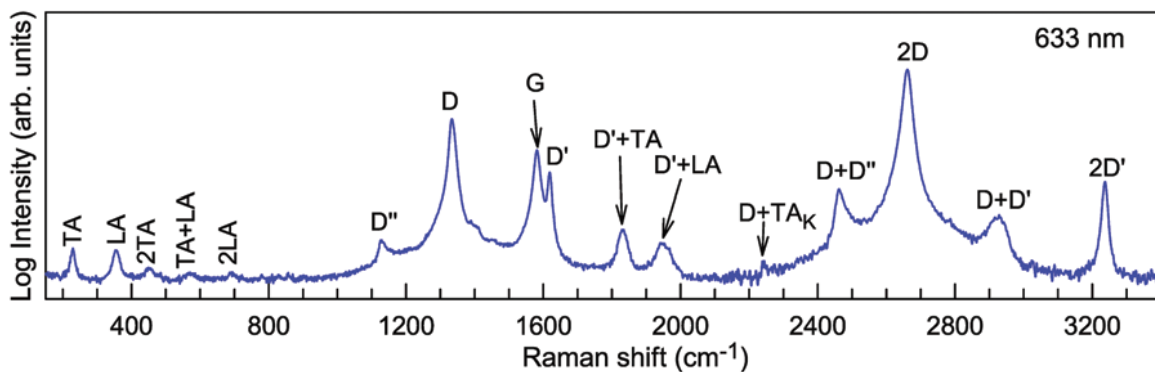


Figure 3.10. Modes Raman observés dans le graphène dans une région spectrale allant de 150 cm^{-1} à 3400 cm^{-1} avec une excitation de 633 nm. D'après [WU2018].

Outre les pics D, D', G et 2D, d'autres modes Raman d'intensités plus faibles peuvent également être observés (Figure 3.10), notamment les pics D'+TA et D'+LA dans la plage 1700-1750 cm^{-1} . Ils proviennent de la dispersion des phonons des branches acoustiques longitudinales (LA) et transversales (TA) dans le plan. La Figure 3.11 présente le spectre Raman de l'échantillon Gr où l'on distingue les deux pics caractéristiques du graphène G et 2D situées à $\sim 1583 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 2667 \text{ cm}^{-1}$ respectivement et un pic D situé à $\sim 1337 \text{ cm}^{-1}$ d'intensité relativement plus faible. La bande D, connue sous le nom de la bande de défauts ou de désordre, est généralement très faible dans le graphite, mais aussi, pour les échantillons dont la taille de cristallites (La) est inférieure à 500 nm (inférieure à la longueur d'onde de la lumière). Ce pic D n'est observée que pour des énergies d'excitation laser à 2.41 eV (c.-à-d. λ

= 515.9 nm) ou plus. Il devient actif par un processus Raman à double résonance donnant lieu à des vibrations de respirations dans le plan des structures cycliques aromatiques (symétrie A_{1g}), mais aussi au bord des structures cristallines en raison de la perte de la symétrie de translation [TUI1970]. La fréquence de ce pic est environ la moitié de la fréquence 2D du second ordre et son intensité est directement proportionnelle à la quantité de défauts dans l'échantillon [KAS1994], [CAS2009]. La bande G est attribuée à la vibration d'étirement dans le plan du carbone sp^2 (symétrie E_{2g}) liée aux vibrations des phonons dans les domaines du carbone sp^2 et est liée aux modes d'élongation tangentielle dans le graphène [SUB2008], [ATH2006]. La bande 2D qui est le deuxième ordre de la bande D, n'est pas induite par la présence d'un défaut. Par conséquent, c'est toujours une bande forte dans le graphène, utilisée pour y déterminer le nombre de feuillets. La bande 2D provient d'un processus de double résonance à deux phonons et elle est étroitement liée à la structure des bandes des couches de graphène [WAN2008]. Le spectre Raman présente également un autre pic nommé D' qui apparaît comme un épaulement de la bande G vers 1615 cm^{-1} et est considéré comme lié aux défauts provenant de la rupture de symétrie due aux cristallites sp^2 de très petites tailles [TSU1978], [CAS2009]. La bande G a été utilisée comme bande caractéristique pour les carbone sp^2 ordonnés dans les feuillets du graphite [ATH2006]. Le rapport d'intensité de la bande D à la bande G noté I_D/I_G est un indice bien accepté pour analyser la quantité de défauts dans un échantillon de graphène [POO2017]. Une diminution de ce rapport indique une meilleure qualité structurale et moins de carbone amorphe dans l'échantillon.

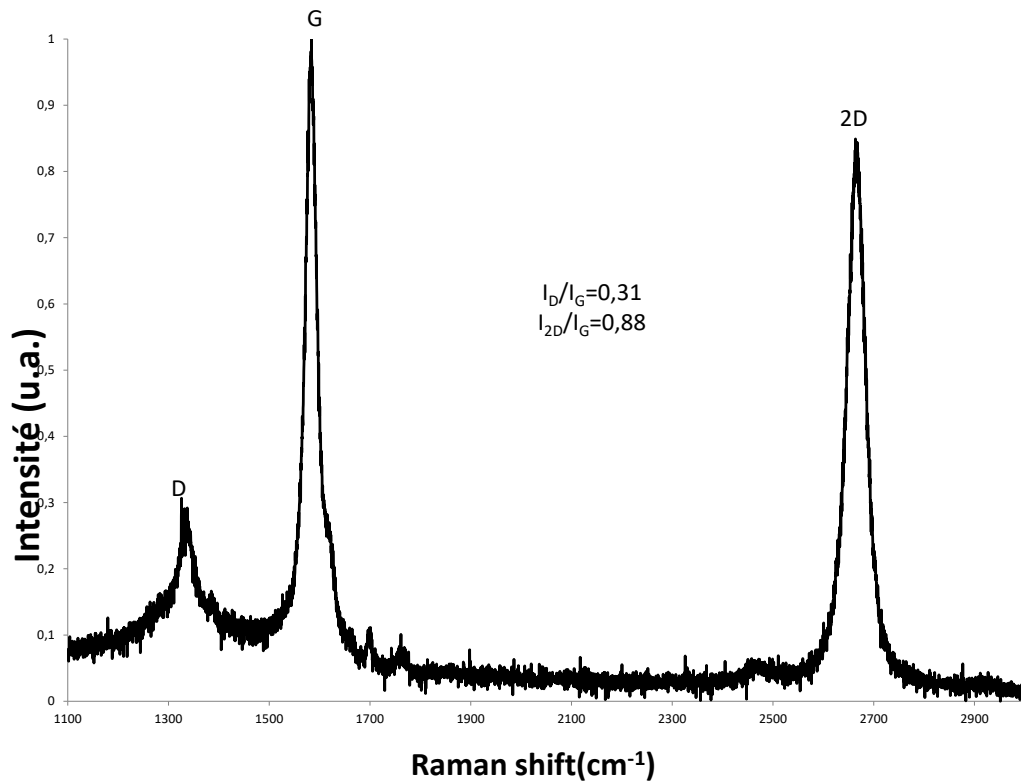


Figure 3.11. Spectre Raman de l'échantillon Gr synthétisé par arc électrique à 120 A.

Le rapport $I_D/I_G \sim 0.31$, calculé à partir de l'intensité des pics D et G indique la présence de peu de défauts dans l'échantillon. Ce résultat est comparable à celui obtenu par Li *et al.*, ($I_D/I_G \sim 0.26$) [LI2007], par Shen *et al.*, ($I_D/I_G \sim 0.31$) [SHE2012] et également le résultat de Karmakar *et al.*, ($I_D/I_G \sim 0.29$) [KAR2013]. Le nombre de feuillets dans un échantillon de graphène affecte fortement ses propriétés électroniques ; le pic 2D issu du second ordre permet d'estimer ce nombre de feuillets. Pour un graphène monocouche, ce pic est nettement plus intense que le pic G [FER2006]. Cependant, l'intensité de la bande G augmente presque linéairement à mesure que l'épaisseur du graphène (nombre de feuillets) augmente [WAN2008]. Par conséquent, le rapport I_{2D}/I_G peut être utilisé comme un paramètre pour estimer le nombre de feuillets dans le graphène. De plus, l'allure du pic 2D fournit des informations importantes sur l'ordre de l'empilement 3D ou 2D de l'échantillon de graphène [FER2007]. Ainsi, l'ajustement du pic 2D par un ou plusieurs pics Lorentziens donne une information sur le nombre de feuillets contenu dans l'échantillon à condition que l'empilement entre les feuillets soit de type AB (Bernal). Pour nos échantillons de graphène et d'hybrides GrH, nous constatons que toutes les bandes 2D ont la même allure avec un seul pic. La déconvolution des pics 2D conduit à un seul pic Lorentzien comme représenté sur la

figure 3.12. Ceci indique que les échantillons obtenus sont exempts d'empilements tridimensionnels.

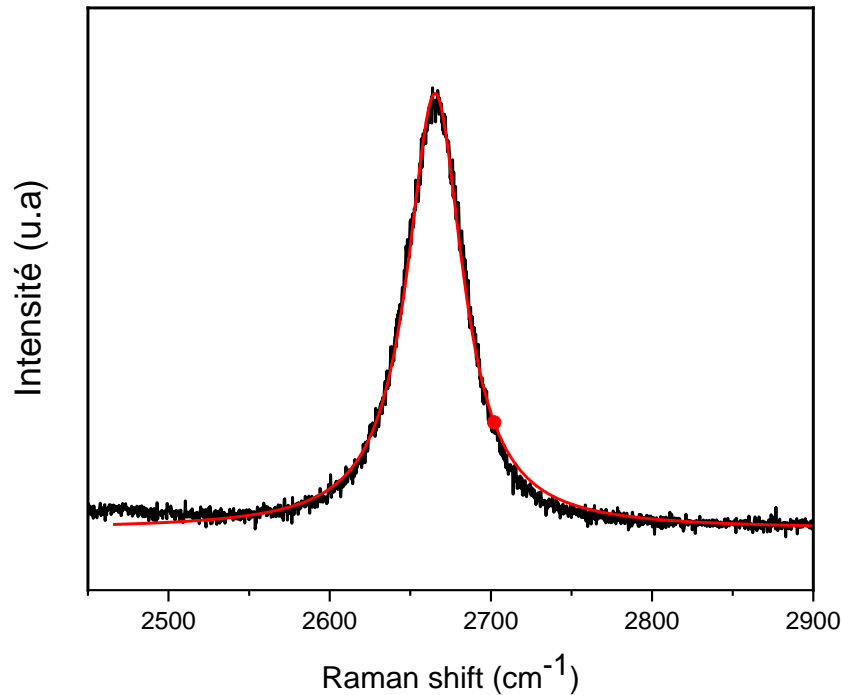


Figure 3.12. Exemple de déconvolution de la bande 2D en un seul pic Lorentzien.

Selon les résultats rapportés par Wu *et al.*, [Wu.Y2010], le rapport $I_{2D}/I_G \sim 0.88$ obtenu à partir du spectre Raman Gr, indiquerait un nombre de feuillets entre 4 et 5. De plus, la position du pic 2D peut également donner une indication sur le nombre de feuillets, comme rapporté par Ferrari *et al.*, [FER2006]. Pour une excitation laser de 633 nm, si le pic 2D est situé entre 2600-2700 cm^{-1} cela indique que le graphène contient 5 couches, ce qui pourrait révéler la présence de moins de 5 feuillets dans l'échantillon Gr. D'un autre côté, le rapport I_D/I_G est un paramètre utilisé pour estimer les tailles des cristallites. Un modèle théorique soutenu par des résultats expérimentaux a été proposé pour corréler le rapport I_D/I_G , entre le mode de respiration induit par le défaut (bande D) et le mode d'élongation C-C caractéristique du carbone sp^2 ordonné (bande G), avec les tailles des cristallites. Cependant, cette relation n'est valable que pour des échantillons avec des tailles supérieures à la longueur de cohérence des phonons, trouvée égale à 32 nm [SOA2015]. Par conséquent, la spectroscopie Raman pourrait être proposée comme une technique rapide pour mesurer la taille des cristallites dans le plan (La) des échantillons graphitiques nanostructurés en utilisant l'équation (3.2) où λ est l'excitation laser en (nm) [PIM2007].

$$L_a \text{ (nm)} = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1} \quad 3.2$$

En appliquant l'équation (3.2) à l'échantillon (Gr), nous avons estimé la taille des cristallites dans le plan (L_a) à ~ 124 nm. Pour confirmer cette mesure, l'échantillon Gr a été observé en microscopie électronique en transmission à haute résolution HRTEM. L'image de la Figure 3.13.a montre des feuillets de graphène d'une centaine de nanomètres. A un plus fort grossissement sur l'image 3.13.b nous pouvons distinguer les limites des domaines du graphène avec une taille dans un ordre de grandeur en accord avec la valeur obtenue par spectroscopie Raman.

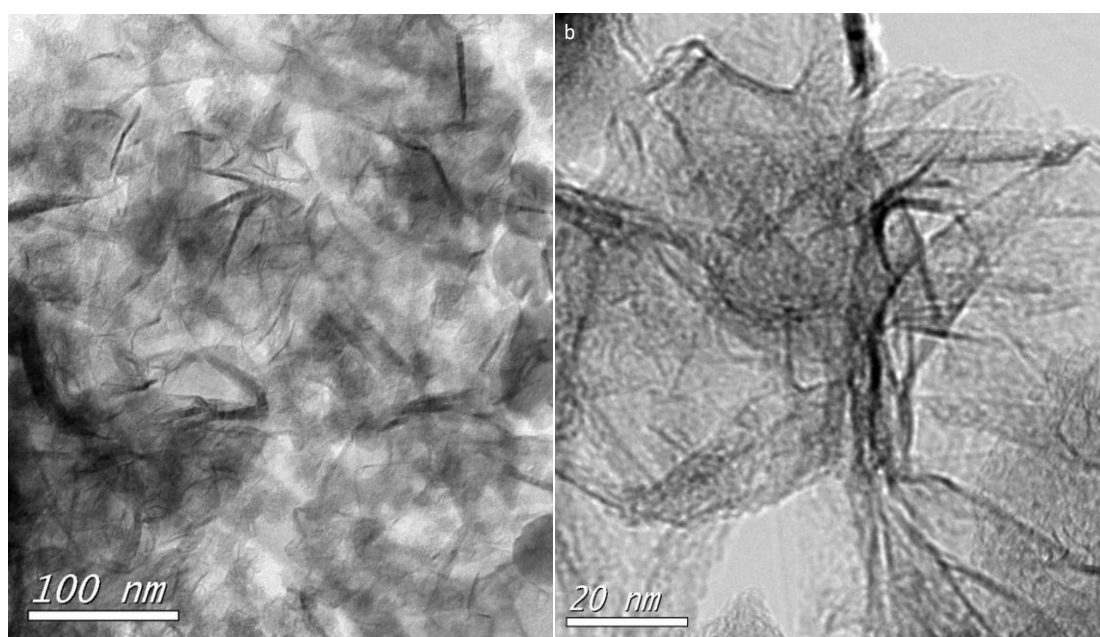


Figure 3.13. Images TEM de feuilles de graphène multicouches dans l'échantillon (Gr) : (a) image à faible grossissement (échelle 100 nm) ; (b) image à plus fort grossissement de (échelle 20 nm).

Pour confirmer davantage la structure cristallographique de l'échantillon Gr, celui-ci a été analysé par diffraction aux rayons X.

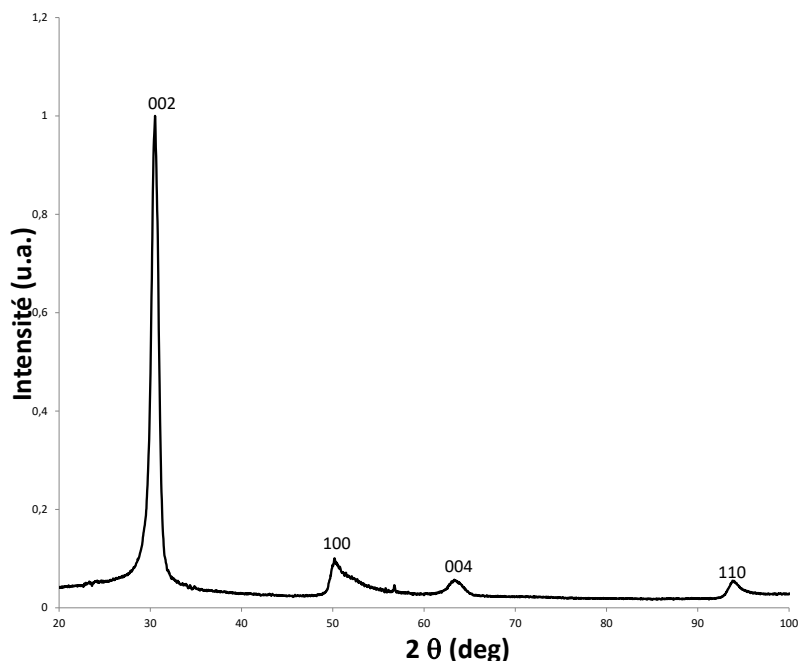


Figure 3.14. Spectre DRX de Gr synthétisé à 120A.

Comme le montre la Figure 3.14, un pic intense et symétrique, localisé à $2\theta \sim 30,5^\circ$ correspond au plan (002) du graphite cristallin avec un espacement inter-réticulaire de 0.34 nm. D'autres réflexions secondaires de l'échantillon (Gr) correspondent à $2\theta \sim 50,3^\circ$, $\sim 63,4^\circ$ et $\sim 93,8^\circ$ et peuvent être indexés respectivement avec les plans cristallins du graphite (100) (004) et (110) comme indiqué sur la base de données des normes de diffraction des poudres (JCPDS-01-075-1621). Ces résultats confirment que notre échantillon possède un bon degré de pureté et de cristallinité.

III. 2 Synthèse d'hybrides graphène-cuivre GrCu

Des hybrides graphène-cuivre ont été synthétisés par arc électrique comme décrit dans le protocole expérimental plus haut. Pour chaque échantillon, l'analyse Raman a été effectuée sur plusieurs points, afin d'avoir un spectre représentatif. Sur la Figure 3.15, les spectres Raman pour les quatre hybrides synthétisés à deux intensités de courant de 120 A et 150 A présentent deux pics G, 2D caractéristiques du graphène localisés à $\sim 1583\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 2664\text{ cm}^{-1}$ respectivement, et un pic D localisé vers $\sim 1334\text{ cm}^{-1}$.

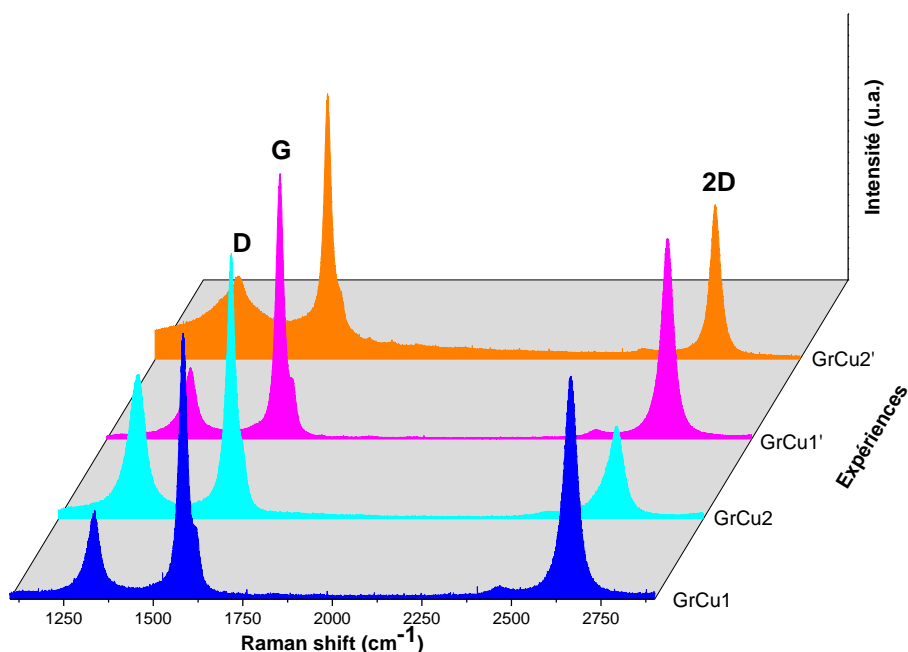


Figure 3.15. Spectres Raman du graphène hybride (GrCu) synthétisé à 120A (GrCu1 et GrCu2) et 150A (GrCu1' et GrCu2').

Comme représenté sur la Figure 3.15, nous pouvons constater que le pic D des quatre hybrides est sensible à la quantité de cuivre introduite dans l'anode et également à l'intensité du courant électrique appliqué aux bornes des électrodes lors de la synthèse. Cette même remarque s'applique également pour le pic 2D. Cependant le pic G est presque identique pour tous les échantillons. Aussi, comparé aux spectres Raman dans l'oxyde de graphène GrO et l'oxyde de graphène réduit (rGO), le graphène obtenu par décharge d'arc présente un pic D d'intensité nettement plus faible et un pic 2D beaucoup plus prononcé synonyme d'excellente qualité structurale. Ceci est principalement attribué à la nature non stoechiométrique de rGO avec du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène dans des rapports variables, conduisant à une densité élevée et incontrôlable de défauts affectant ainsi les propriétés de transport d'électrons dans le matériau résultant. Notons également que pour le graphène, la plupart des hybrides Gr / ZnO rapportés dans la littérature sont divisés en deux classes de graphène composées soit (i) d'oxyde de graphène réduit (rGO) ou (ii) de graphène CVD. L'oxyde de graphène réduit (rGO) est obtenu par oxydation chimique par voie liquide du graphite par la méthode de Hummer modifiée [HUM1958]. Cette méthode conduit à l'exfoliation de l'oxyde de graphène (GO) avec des oxydants chimiques puissants tels que le chlorate de potassium (KClO_3), l'acide nitrique (HNO_3), l'acide sulfurique (H_2SO_4), le nitrate de sodium (NaNO_3), le permanganate de potassium (KMnO_4) etc ... [GAO2010], [LIU2012], [CAI2008],

[EDA2008], [XU2011]. Ensuite, une étape de réduction transforme le GO électriquement non conducteur en une suspension colloïdale de graphène conducteur appelée oxyde de graphène réduit (rGO), qui est supposé être une feuille de graphène liée à des groupes de fonctions hydrogène-oxygène rendant le rGO hydrophile. Cette nature hydrophile permet au rGO de se disperser facilement dans des solvants polaires tels que l'eau ou les alcools.

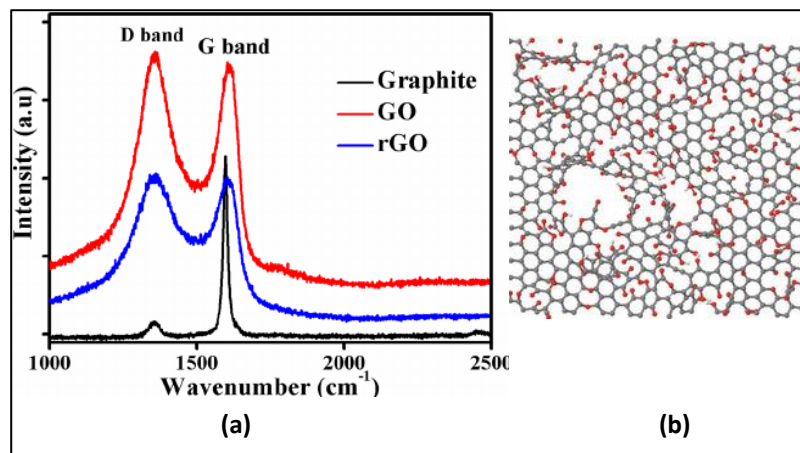


Figure 3.16. (a) Spectres Raman du graphite, de l'oxyde de graphène GrO et de l'oxyde de graphène réduit rGO ; (b) Vue schématique des défauts induits dans l'oxyde de graphène GrO.

D'après [PER2015].

La comparaison des Figures 3.15 et 3.16 montre ainsi la supériorité de l'arc électrique sur la méthode de Hummer modifiée pour produire du graphène avec moins de défauts. En revanche, comparé à des méthodes de type CVD comme sur la Figure 3.17, nous pouvons remarquer que l'arc est moins performant en raison de la présence de plus de défauts structuraux et plus de feuillets liés aux très forts gradients de température dans l'arc.

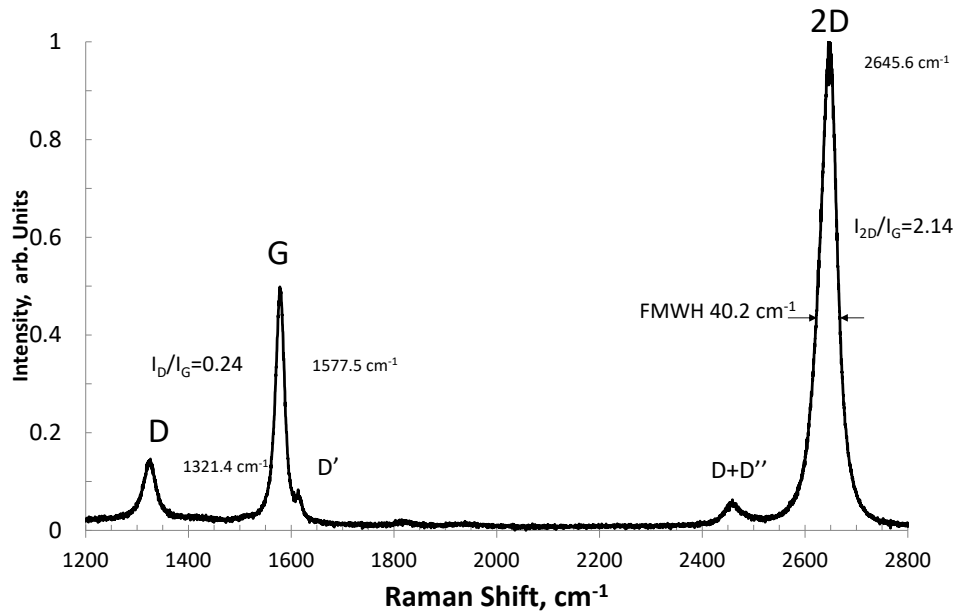


Figure 3.17. Spectre Raman d'un graphène mono feuillet obtenu par induction électromagnétique sur du cuivre et transféré sur un substrat de SiO₂/Si. D'après [PAS2020].

Enfin, les spectres Raman obtenus par arc électrique en mélangeant différents gaz H₂, He et N₂ sont donnés sur la Figure 3.18 à titre comparatif. Nous pouvons noter que les intensités relatives des pics D, G et 2D [SHE2012] sont assez similaires aux nôtres.

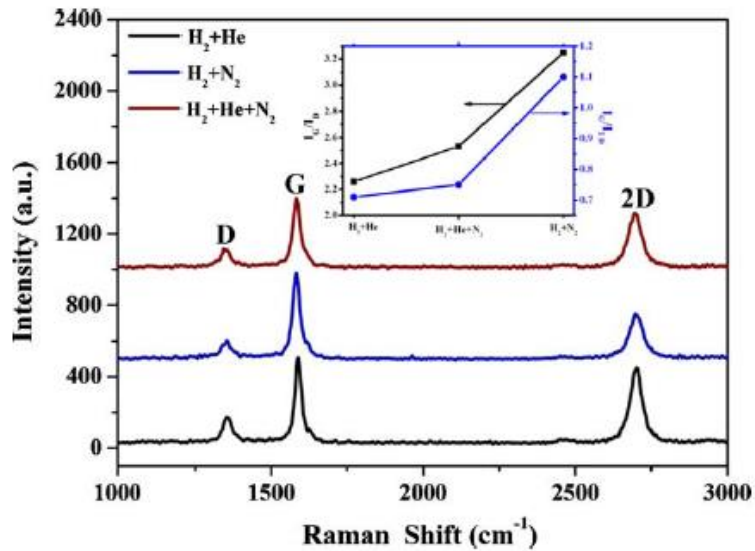


Figure 3.18. Spectres Raman du graphène obtenu par arc électrique dans différents gaz H₂, He et N₂. Les rapports $2.2 < I_G/I_D < 3.2$ et $0.7 < I_G/I_{2D} < 1.2$ sont insérés. D'après [SHE2012].

Ainsi, les défauts générés dans le graphène peuvent avoir une dimension zéro (0D), tels que des lacunes, ou peuvent être unidimensionnels (1D), tels que des dislocations [SHE2012], [CAN2008]. De plus, l'amorphisation structurelle induite par des vitesses de refroidissement très rapides dans l'arc pourrait conduire à la formation d'agrégats en forme de nanohornes (graphène enroulé en forme conique) jusqu'à des structures plus complexes. Une analyse plus détaillée des spectres Raman GrCu nous permet d'avoir un aperçu sur l'effet des conditions de synthèse sur le produit final. Les données extraites des spectres correspondants sont consignées dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2. Paramètres importants extraits des spectres Raman

Echantillons	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	La (nm) ¹
GrCu1	0.34	0.85	113
GrCu2	0.55	0.36	70
GrCu1'	0.27	0.76	143
GrCu2'	0.30	0.58	128

a) Effet de l'intensité du courant

Comme indiqué dans le tableau 3.2, en augmentant la quantité de cuivre, le rapport I_D/I_G augmente. A faible teneur en cuivre, lorsque le courant est augmenté de 120 A (GrCu1) à 150 A (GrCu1'), le rapport I_D/I_G diminue d'un facteur de $\sim 20\%$ de 0.34 à 0.27. Par contre, la taille des cristallites inversement proportionnelle au rapport I_D/I_G augmente d'un facteur de $\sim 26\%$ (de 113 nm à 143 nm). La même conclusion pourrait être tirée pour des teneurs en cuivre plus élevées, lorsque le courant passe de 120 A (GrCu2) à 150 A (GrCu2'), le rapport I_D/I_G diminue d'un facteur $\sim 45\%$ de 0.55 à 0.3 et la taille des cristallites augmente d'un facteur de $\sim 82\%$ (de 70 nm à 128 nm). La diminution des défauts dans les échantillons, mise en évidence par des rapports I_D/I_G plus faibles à 150A qu'à 120A, est probablement due à des vitesses de croissance du graphène plus importantes à un courant plus élevé empêchant ainsi la formation de défauts.

b) Effet de la quantité de cuivre

En doublant la quantité de cuivre dans l'anode vaporisée de ~ 11% (GrCu1) à ~ 20% (GrCu2), le rapport I_D/I_G augmente d'un facteur de ~ 62% à 120 A. Cela pourrait résulter de l'incorporation de plus d'atomes de cuivre attachés à la feuille de graphène induisant des défauts supplémentaires. En effet, le potentiel de première ionisation du cuivre (7.72 eV) est faible par rapport au carbone (11.26 eV) et à l'hélium (24.58 eV). L'augmentation des ions de cuivre pourrait modifier la distribution des charges, le potentiel et le champ électrique dans l'espace inter-électrodes. Une autre source de défauts pourrait provenir de la courbure du graphène attaché à la surface du cuivre. D'après le théorème d'Euler, toute structure formée d'hexagones peut être fermée avec 12 pentagones et un nombre pair d'hexagones. Ainsi, l'introduction de pentagones dans la feuille de graphène pourrait se traduire par des défauts supplémentaires dans le spectre Raman comme illustré schématiquement sur la Figure 3.19.

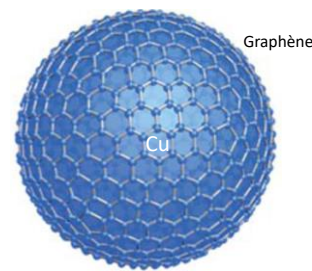


Figure 3.19. Vue schématique de la courbure locale induite par la présence de pentagones dans le réseau d'hexagones du graphène couvrant une nanoparticule de cuivre.

En ce qui concerne la taille des cristallites L_a , elle est réduite d'un facteur de 38% (de 113 nm à 70 nm) en doublant la quantité de cuivre à 120 A. A plus fort courant de 150 A, la taille des cristallites n'est pas aussi affectée par le doublement de la quantité de cuivre puisque la taille L_a , n'a diminué que d'un facteur de ~ 10% (de 143 nm à 128 nm).

Concernant, le nombre de feuillets contenus dans les échantillons hybrides de GrCu, les rapports I_{2D}/I_G obtenus à partir des spectres Raman, $0.36 < I_{2D}/I_G < 0.85$, indiquent que le graphène obtenu dans les hybrides possède quelques feuillets, entre 4 et 5 couches comme discuté par Wu.Y *et al.*, [Wu.Y2010]. Pour comparaison avec l'expérience Gr, nous avons rassemblé tous les rapports I_{2D}/I_G dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3. Effet de l'ajout du cuivre sur le rapport I_{2D}/I_G

	Gr	GrCu1	GrCu2
Cu, atom. %	0	2.43	4.71
I_{2D}/I_G	0.88	0.85	0.36

Comme discuté plus haut, le rapport I_{2D}/I_G dépend du nombre de feuillets dans le graphène. Un rapport $I_{2D}/I_G < 1$ est synonyme d'un graphène multi feuillets et un rapport $I_{2D}/I_G > 1$ est obtenu pour du graphène mono feuillet [REI2009]. Sur la base de nos résultats obtenus en combinant les données de Gr, GrCu1 et GrCu2 pour $I = 120$ A, nous pouvons clairement voir que l'augmentation du % atomique de Cu diminue le rapport I_{2D}/I_G , laissant présager une augmentation du nombre de feuillets. Cela pourrait être attribué à la quantité de matière ajoutée, même quelques % d'atomes, représentent jusqu'à 20% en poids dans nos conditions. Cela affecte inévitablement le bilan énergétique et massique dans l'arc, modifiant ainsi la distribution des espèces et des températures ainsi que le mécanisme de croissance du graphène.

L'analyse HRTEM des hybrides GrCu2 montre la présence de nanoparticules de cuivre sphériques encapsulées dans des coquilles de carbone bien structurées en graphène. La Figure 3.20 montre ainsi une image globale du produit obtenu lors de la synthèse des hybrides constitués d'un nombre de particules de cuivre de taille nanométrique et de forme quasi-sphérique entourées de carbone. Sur le cliché en champ sombre de la Figure 3.21.a on distingue clairement les nanoparticules de Cu avec un diamètre moyen de ~ 53 nm. A plus fort grossissement, comme sur la Figure 3.21.b, le nombre de couches est estimé à ~ 4 couches. Aussi pour les échantillons CuGr2', l'image 3.21.c, présente une nanoparticule encapsulée dans une coquille en carbone. A un fort grossissement de la Figure 3.21.d, on peut estimer le nombre de feuillets à ~ 6 feuillets. Ces résultats sont en conformité avec ceux obtenus par spectroscopie Raman.

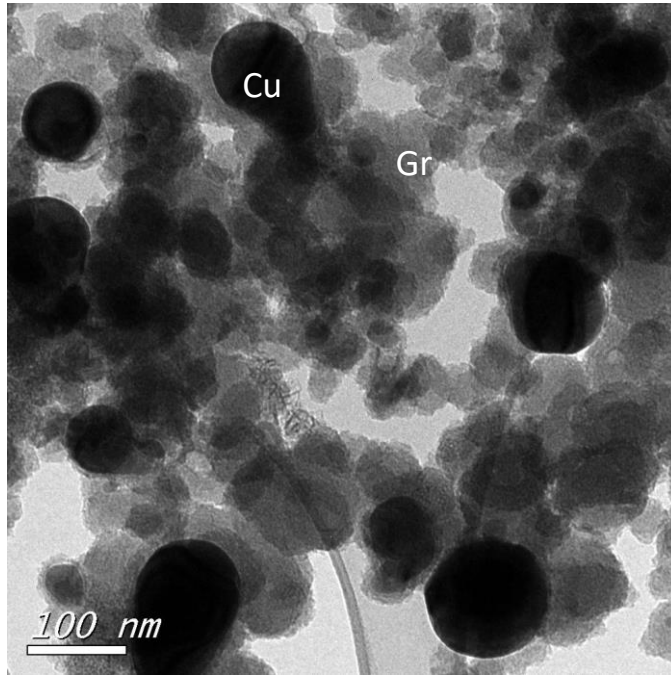


Figure 3.20. Cliché MET de l'échantillon GrCu2.

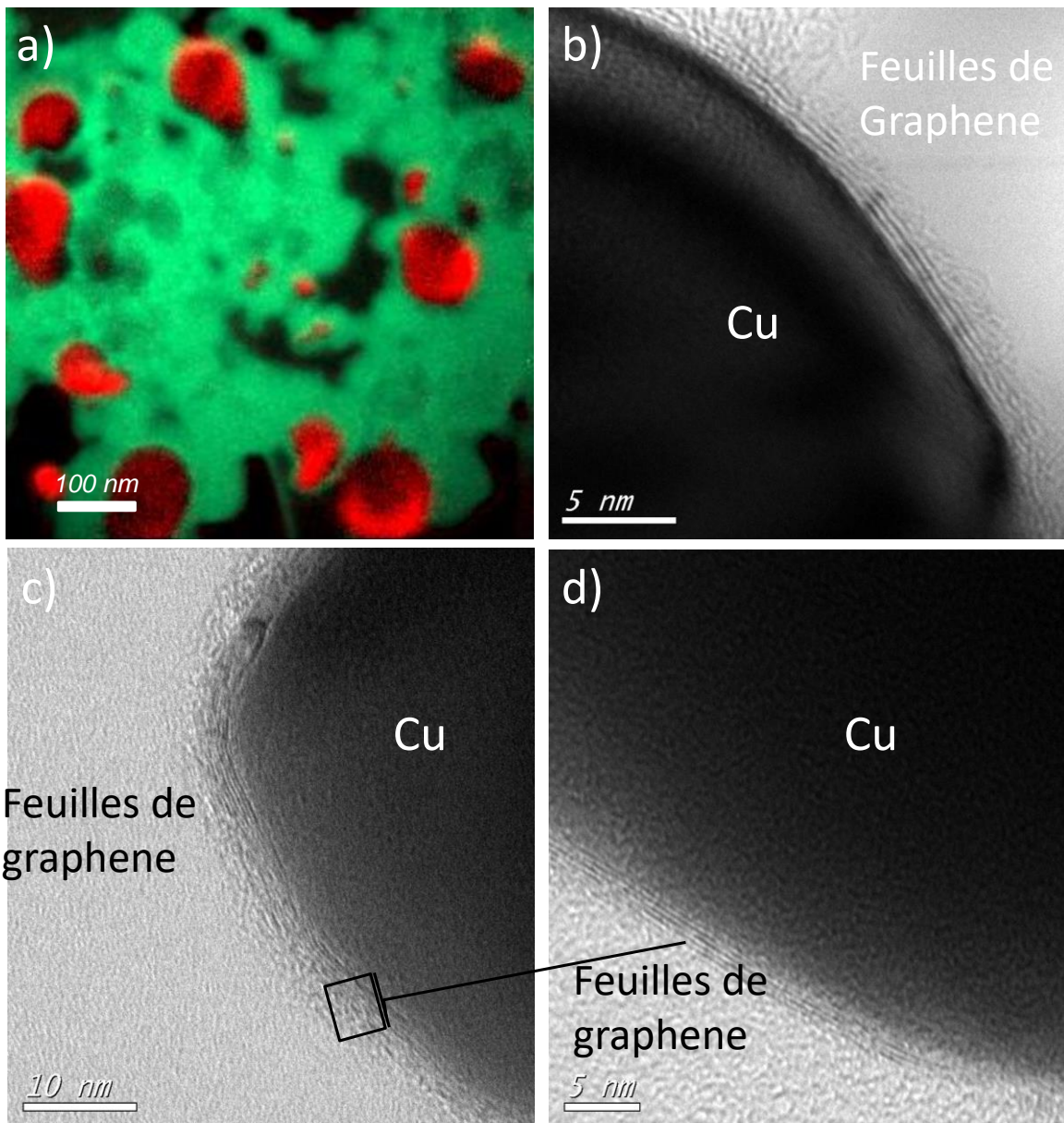


Figure 3.21. Caractérisation HRTEM des nanoparticules de Cu dans l'échantillon (GrCu2): (a) Cartographie élémentaire du cuivre (rouge) (échelle 100 nm) ; (b) Image HRTEM de nanoparticules de Cu principalement encapsulées dans des coques graphitiques de carbone – (échelle 5 nm) ; (c) Image HRTEM de nanoparticules de Cu enveloppées de couches de carbone dans l'échantillon GrCu2' ; (d) un grossissement montrant le nombre les feuillets autour de la particule de cuivre.

Nous pouvons par ailleurs remarquer que le cuivre a cristallisé à partir d'une phase liquide, en témoigne la forme sphérique qu'emprunterait une goutte de cuivre liquide pour minimiser son énergie lors du passage dans les zones chaudes de l'arc avant de se figer lors de la cristallisation pendant le passage dans les zones froides. La faible solubilité du carbone

dans le cuivre, soit 0.008% en poids à 1084 [OSH1997] conduit à la formation du graphène à la surface de ces nanoparticules comme dans les procédés CVD qui utilisent des feuilles de cuivre comme catalyseur. Ceci est illustré schématiquement dans la Figure 3.22.

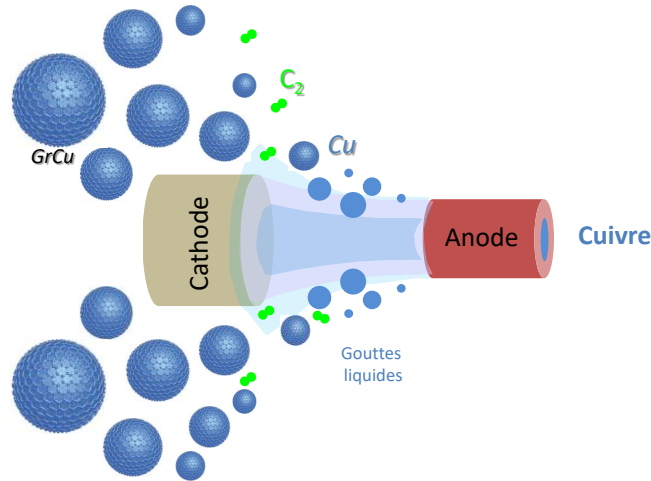


Figure 3.22. Vue schématique de la croissance d'hybrides GrCu dans l'arc.

Pour confirmer la structure cristallographique, les échantillons ont été analysés par diffraction aux rayons X. Les spectres DRX obtenus pour GrCu et Gr sont représentés sur la Figure 3.23. Les pics XRD de l'échantillon Gr sont dominés par la diffraction à $2\theta \approx 30.5^\circ$ correspondant aux plans (002) du graphite cristallin caractérisés par un espacement inter-plans de 0.34 nm. Les réflexions secondaires de l'échantillon (Gr) correspondant à $2\theta \approx 50.3^\circ$, 63.4° et 93.8° correspondent respectivement aux plans cristallins (100), (004) et (110) du graphite, (JCPDS-01-075-1621, étiquetés par le symbole étoile * sur la Figure 3.23). L'ajout de cuivre se traduit par l'apparition dans les échantillons de GrCu d'un pic satellite centré à $2\theta \approx 31.0^\circ$ correspondant au plan de graphite cristallin (002) (JCPDS-04-016-6288, étiqueté par le symbole diamant ♦ sur la Figure 3.23). Les intensités relatives de ces pics varient avec la teneur en cuivre de l'anode ainsi qu'avec le courant appliqué. Ce comportement pourrait être attribué aux déformations induites dans les plans graphitiques par la présence de cuivre, y compris l'empilement désordonné de couches de graphène, l'espacement accru des couches entre les bords des flocons, les couches de graphène incurvées sur les nanoparticules de cuivre et d'autres défauts structuraux [LI2007].

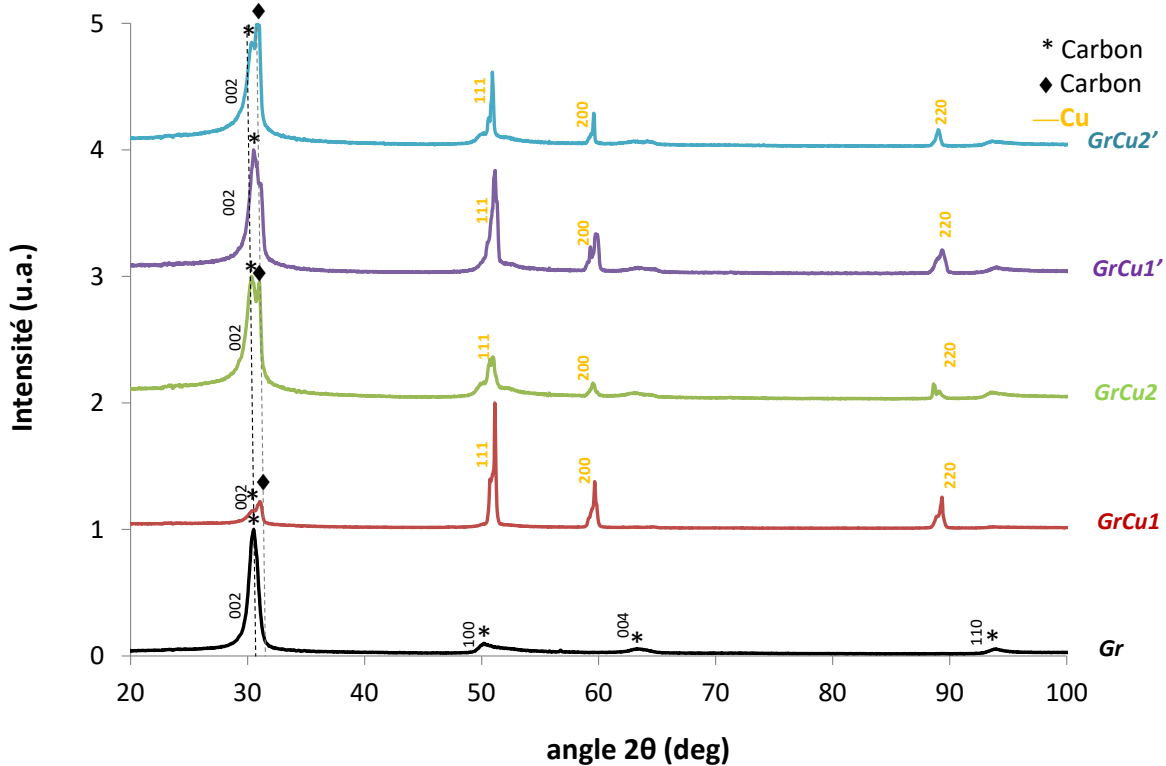


Figure 3.23. Spectres de diffraction de rayons X des échantillons Gr et GrCu obtenus avec la radiation Cobalt- K_{α} ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$).

Une variation microstructurale similaire des intensités de diffraction des rayons X a été discutée par Li *et al.*, [LI2007], lors du broyage mécanique (ball milling) du graphite hexagonal (h-graphite) et de la formation de carbone turbostratique (t-carbon). Sur la Figure 3.23, les pics observés pour les échantillons de GrCu à des valeurs de $2\theta \approx 50.9^{\circ}$, 59.53° et 88.19° correspondent aux plans de Cu métallique (111), (200) et (220) respectivement. Ces pics sont cohérents avec ceux du spectre standard de la phase pure de cuivre fcc (cubique à faces centrées) indexée par la carte (JCPDS-04-0009-2090). On peut remarquer l'absence de pics de diffraction à partir d'oxyde de cuivre comme CuO ou Cu₂O attestant que ces nanoparticules étaient exemptes d'oxygène et parfaitement protégées contre l'oxydation par la couche de graphène qui les recouvre. En utilisant la méthode de raffinement Rietveld, nous avons analysé l'évolution structurale des échantillons avec l'intensité du courant électrique appliqué et la concentration en cuivre dans l'anode. Nous avons affiné la structure des composés en utilisant le programme Maud [LUT2000] et nous avons pu déterminer les paramètres de maille et la taille des cristallites, rapportés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 Positions des pics d'oxyde de cuivre et de zinc, paramètres de maille et tailles des cristallites obtenus à partir des diagrammes de diffraction des rayons X des hybrides de graphène (GrCu) et (GrZnO).

Echantillon	2 θ °			Système cristallin	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites D(nm) ¹
	Cu(111)	Cu(200)	Cu(220)			
GrCu1	51.13	59.67	88.87	cubique	a=3.60±1.4×10 ⁻⁴	53.5±1.1
GrCu2	50.98	59.53	88.61	cubique	a=3.61±1.7×10 ⁻⁴	48.9±2.9
GrCu1'	51.16	59.81	89.37	cubique	a=3.60±2.3×10 ⁻⁴	21.6±0.3
GrCu2'	50.92	59.58	89.04	cubique	a=3.61±1.5×10 ⁻⁴	42.9±0.9
	ZnO(100)	ZnO(002)	ZnO(101)			
GrZnO	37.18	40.43	42.53	hexagonal	a=3.23±9.5×10 ⁻⁴ c=5.17±2.7×10 ⁻³	42.3±1.3

Pour tous les hybrides de cuivre de graphène obtenus dans des échantillons de GrCu, la structure cubique du cuivre est confirmée par un paramètre de maille $a = 3.6035 \text{ \AA}$ (JCPDS-04-0009-2090). À faible courant de 120 A, la taille des cristallites a légèrement diminué de 53.5 (GrCu1) à 48.9 nm (GrCu2) avec l'augmentation du % atomique de Cu. L'augmentation du courant à 150 A, a diminué la taille des cristallites d'un facteur de 60% de 53.5 (GrCu1) à 21.6 nm (GrCu1') pour un faible % atomique de Cu. Cet effet était moins spectaculaire à un % atomique plus élevé de Cu dans l'anode, car la taille des cristallites n'a diminué que d'un facteur de 12%, passant de 48.9 (GrCu2) à 42.9 nm (GrCu2'). Les nanoparticules de Cu de plus faible diamètre ont été obtenues en appliquant un courant électrique plus élevé et à une plus faible quantité de Cu. Ainsi, il est possible de moduler la taille des nanoparticules en ajustant les paramètres de l'arc.

III.3 Synthèse d'hybrides graphène-oxyde de zinc GrZnO

Pour la synthèse des hybrides GrZnO, nous avons d'abord synthétisé les nanoparticules de ZnO par la voie polyol comme discuté dans la partie expérimentale. Le diffractogramme de ces particules est montré sur la Figure 3.24. Tous les pics de diffraction indexés sont en bon accord avec les pics de diffraction théoriques de l'oxyde de zinc. Ceci confirme que les particules de ZnO sont bien cristallisées et que la structure est hexagonale de type Würtzite (JCPDF 36-1451). Ainsi, l'analyse XRD de ces nano-

batonnets montre une excellente structure cristalline corroborant les clichés HRTEM de la Figure 3.5.

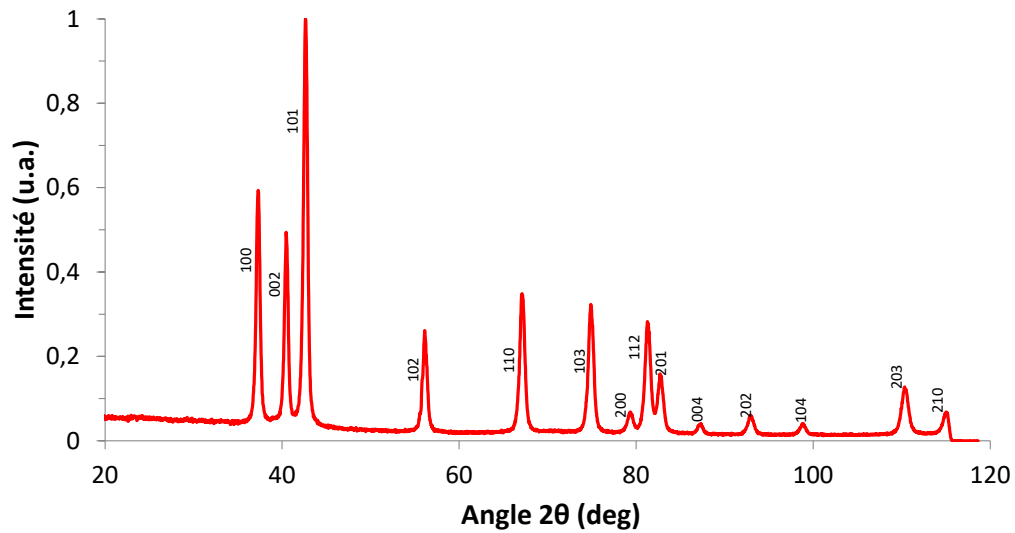


Figure 3.24. Spectre de diffraction de rayons X de la poudre de ZnO, obtenu avec une radiation Cobalt- K_{α} ($\lambda= 1.7889 \text{ \AA}$).

Après la synthèse de ZnO, ce dernier a été incorporé dans le corps de l'anode avec les proportions consignées dans le Tableau 3.1. Les hybrides GrZnO ont été synthétisés à une intensité de courant de 120 A. Le spectre Raman obtenu est représenté sur la Figure 3.25.

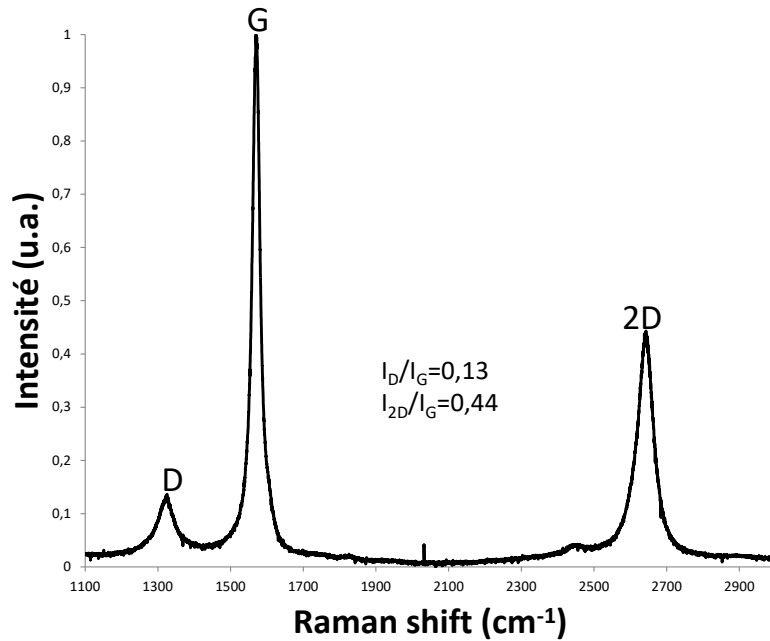


Figure 3.25. Spectre Raman de l'hybride GrZnO élaboré à 120A.

Le spectre Raman de la Figure 3.25 présente un pic D plus faible que celui obtenu dans l'échantillon Gr. On note que le rapport I_D/I_G baisse de 0.31 (Gr) à 0.13 (GrZnO) soit un facteur de ~ 58 %. Ce résultat laisse présager que ZnO joue un rôle « catalytique » favorable à la croissance du graphène, comme rapporté par Huang *et al.*, [HUA2013]. De même, la taille des cristallites dans les hybrides GrZnO a été améliorée d'un facteur ~ 138% (de 124 nm à 296 nm) confirmant l'effet « catalytique » de ZnO sur la qualité structurale du graphène. Il est à noter l'absence totale du pic D sur le spectre GrZnO. En revanche, ce pic est bservé sur les spectres Raman de Gr et GrCu. Il est attribué aux défauts induits par la rupture de symétrie dans les cristallites sp^2 de très petites tailles [CAS2009]. Le nombre de feuillets dans l'échantillon GrZnO a augmenté puisque le rapport I_{2D}/I_G a diminué d'un facteur 50% (de 0.88 à 0.44). L'image TEM en champ clair de la Figure 3.26.a montre la présence de nanoparticules plutôt facettées que sphériques. La spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) résolue spatialement et la cartographie élémentaire filtrée en énergie sur la même zone révèlent la présence d'oxygène (partie colorée en rouge de la cartographie de la Figure 3.26.b). La présence d'oxygène est confirmée sur la Figure 3.26.c de profil EELS par un pic autour de 540 eV (seuil K : O_K). Puisqu'aucun oxygène n'est directement ajouté dans l'arc, la diffusion au voisinage des atomes d'oxygène est attribuée aux amas de ZnO. À partir des images TEM nous pouvons remarquer que la forme du nano-bâtonnet ZnO (NR35), utilisé

comme charge, n'est pas conservée puisque sa forme n'est plus longiforme, mais polygonale et sa taille moyenne est réduite à ~ 40 nm.

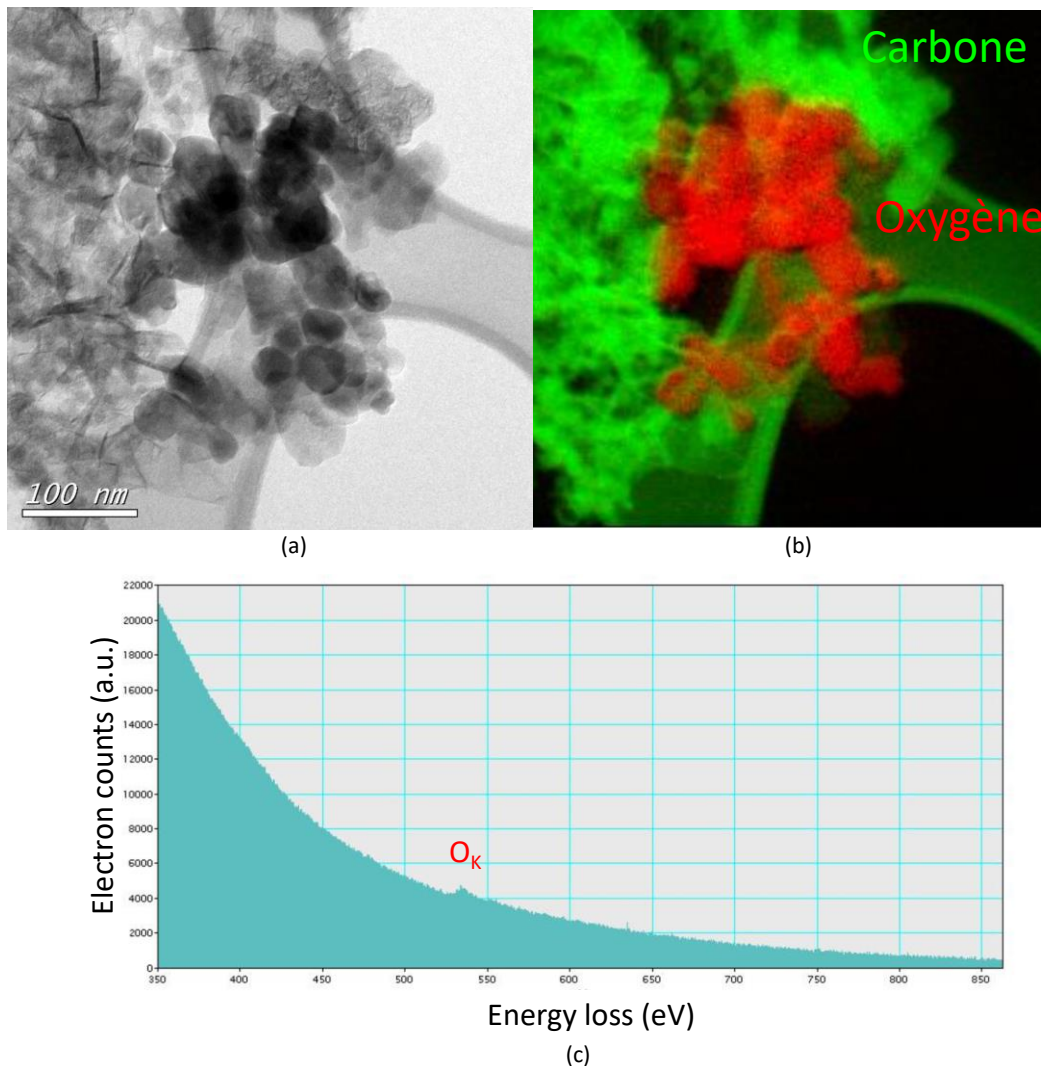


Figure 3.26. Caractérisation de l'échantillon (GrZnO). (a) image TEM en champ clair - (échelle 100 nm) ; (b) image TEM en champ sombre pour la même zone qu'en (a) avec imagerie spectrale EELS montrant la présence de carbone (en vert) et d'oxygène (en rouge) ; (c) Profil EELS représentatif avec le pic de l'oxygène O_K autour de 540 eV

L'analyse des hybrides GrZnO par diffraction des rayons X est montrée par la Figure 3.27. Le pic localisé à $2\theta \sim 30.5^\circ$ correspond au plan (002) du graphite cristallin avec une distance interréticulaire de 0.34 nm (JCPDS-01-075-1621, représenté par un diamant \blacklozenge sur la Figure 3.27). Les pics observés à des valeurs 2θ de $\sim 37.2^\circ$, $\sim 40.4^\circ$ et $\sim 42.6^\circ$ correspondent respectivement aux plans (100), (002) et (101) de ZnO. Bien que ces pics soient peu intenses,

ils correspondent bien à la structure hexagonale de l'oxyde de zinc de type Würtzite caractérisée par des paramètres de maille $a = 3.25 \text{ \AA}$ et $c = 5.2 \text{ \AA}$ (JCPDS-04-013-6608). Les données du tableau 3.4 relatives à GrZnO sont également conformes aux données examinées dans la littérature [SOW2006], [DES1998]. En utilisant le raffinement Rietveld, la taille des cristallites de ZnO dans l'hybride est estimée à $\sim 42.3 \text{ nm}$ confirmant les observations HRTEM.

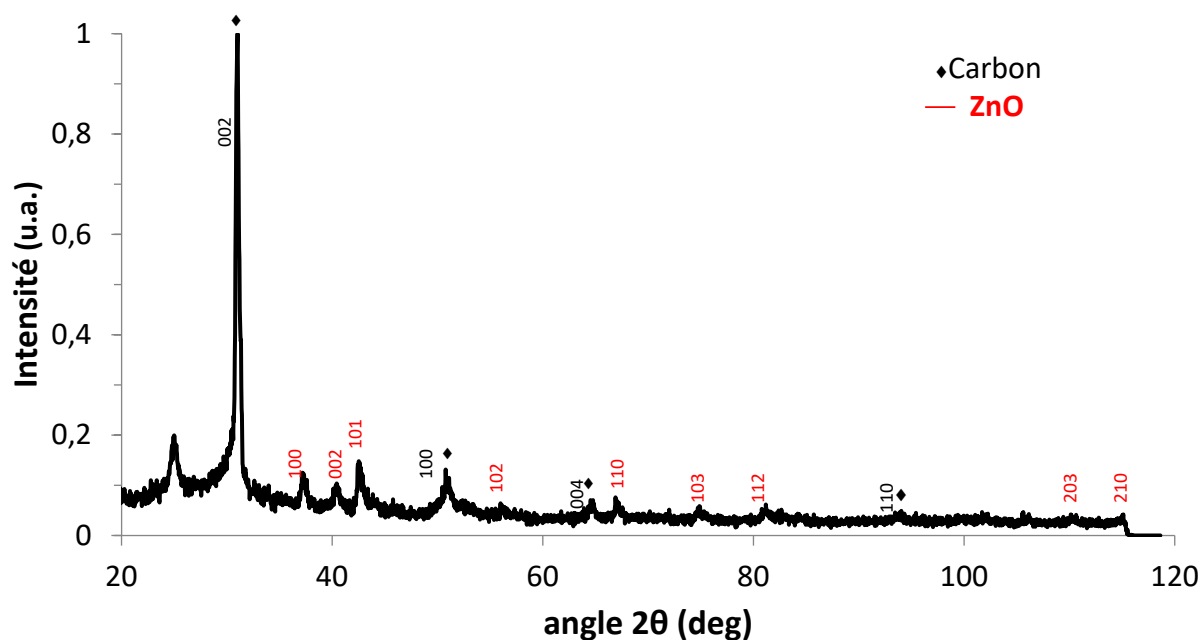


Figure 3.27. Spectre de diffraction de rayons X de l'hybride Gr-ZnO. Nous avons indexé en noir le carbone et en rouge le ZnO. Obtenu avec une radiation Cobalt- K_{α} ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$).

Enfin, contrairement au cuivre, l'oxyde de zinc ne semble pas induire de défauts supplémentaires. Au contraire, le rapport I_D/I_G est amélioré, la décharge est probablement moins affectée par l'ajout de ZnO. Notons par ailleurs que le potentiel de première ionisation du zinc (9.39 eV) est plus élevé que pour le cuivre.

IV- Modélisation du procédé arc électrique

L'arc vaporise l'anode en graphite contenant du cuivre ou de l'oxyde de zinc dans un gaz d'hélium. Cette vapeur s'écoule à travers un espace suffisamment étroit entre les

électrodes et peut être schématisée comme un jet turbulent soumis à des réactions chimiques ainsi qu'à un transfert de chaleur et de masse dans la chambre du réacteur [MOR2004]. Le modèle du jet turbulent explique les principaux processus contrôlant la formation de carbone solide dans l'arc électrique. A savoir (i) le refroidissement et le mélange de vapeur de carbone dans un gaz tampon, (ii) les réactions de croissance et de décomposition, (iii) la formation de particules de suie et réactions hétérogènes à leur surface. Comme schématisé sur la Figure 3.28, le carbone se condense à partir de petites espèces de carbone C_2 , C_3 , etc..... formées dans le plasma. En effet, la température T_0 dans l'arc est supérieure à 10 000 K, confirmée par des mesures de spectroscopie d'émission optique [HIN2004], est propice à leur formation. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la zone centrale du plasma, ces espèces subissent un refroidissement et un mélange dans de l'hélium conduisant à des taux de trempe et de sursaturation élevés et *in fine* à leur condensation.

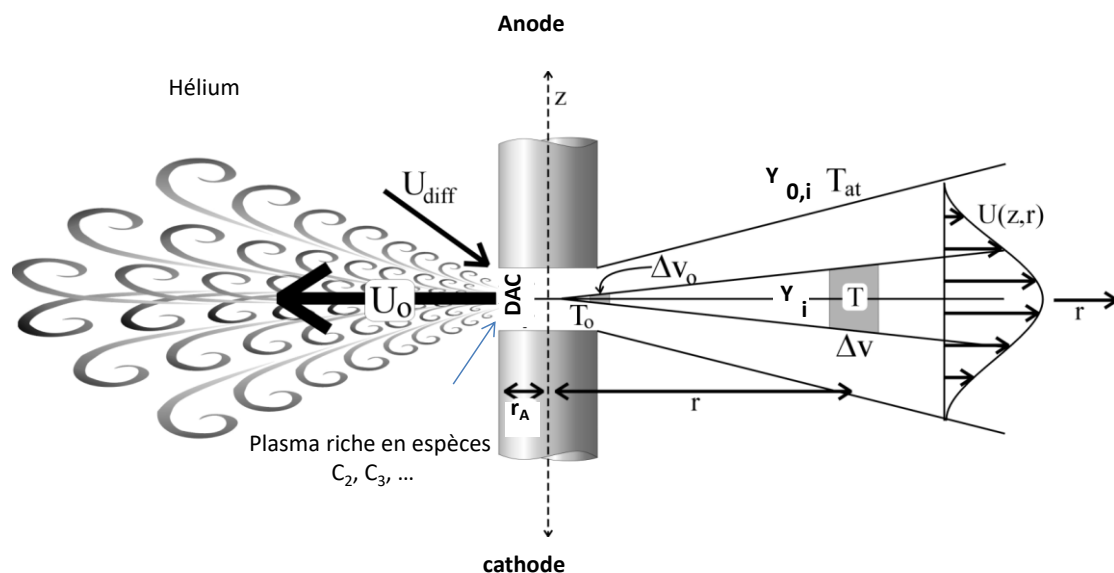


Figure 3.28. Modèle du jet turbulent utilisé pour les fullerènes [MOR2004] et pour les nanotubes [HIN2004].

Dans le cas du graphène, ces phénomènes de transfert contrôlent la dynamique du mélange de vapeur de carbone avec l'hélium gazeux et le refroidissement qui en résulte. Afin d'estimer les profils de température et la distribution des espèces dans le réacteur à plasma d'arc dans nos conditions typiques de synthèse de graphène, une modélisation CFD bidimensionnelle a été réalisée à l'aide du logiciel commercial ANSYS Fluent (version 15.0) [FLU2013]. Les propriétés thermochimiques et de transport des espèces gazeuses en fonction de la température ont été tirées de la base de données thermodynamiques Chemkin

[KEE2001], [JAN1965], [KEE1986] et de la publication de référence de la NASA [GUP1990]. Le modèle utilise la méthode des volumes finis pour résoudre les équations de conservation de la masse totale, de la quantité de mouvement et de l'énergie, et les équations de conservation des espèces. Le domaine de calcul axisymétrique 2D, présenté sur la Figure 3.29, a été restreint à une partie limitée du réacteur, y compris la zone de plasma. Les dimensions choisies se réfèrent à la configuration expérimentale. La distance entre l'anode et la cathode a été fixée à 3 mm. La géométrie a été créée à l'aide d'ANSYS Design Modeler et le maillage a été généré à l'aide de l'application ANSYS Meshing. La grille était composée d'un maillage quadrilatère non structuré. Le nombre total de cellules est de 8166 conduisant à une grille finale avec 7975 nœuds, une asymétrie de grille moyenne de 0.2 et une qualité orthogonale de 0.998. La grille très fine de la zone plasma a été choisie pour calculer correctement les gradients de toutes les variables de transport entre les deux électrodes.

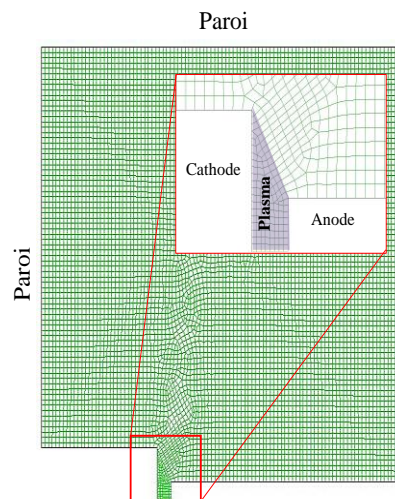


Figure 3.29. Domaine de calcul et maillage utilisé avec un zoom sur la région inter-électrode.

Le modèle a été développé sur la base des hypothèses suivantes:

(i) Le plasma a été modélisé en utilisant une formulation à l'état d'équilibre. Cette hypothèse est justifiée par l'ajustement continu de l'espace inter-électrodes, conduisant à un taux d'érosion anodique constant.

(ii) Le plasma est supposé en équilibre thermodynamique local (LTE). Cette hypothèse était fondée sur le modèle de Bilodeau *et al.*, [BIL1998] pour la synthèse de fullerène par décharge d'arc dans la même gamme de pression que la synthèse de graphène. En effet, le plasma d'arc s'écarte du carbone LTE, mais l'abondance des espèces de carbone dans la région de l'arc

augmente la fréquence de collision des carbones. Cela augmente la conductivité électrique du gaz et réduit les écarts par rapport à l'hypothèse LTE.

Pour la simulation des conditions du graphène, onze espèces de carbone neutre (du carbone atomique C au cluster C11) ont été considérés dans la chimie en phase gazeuse. Les ions et les électrons n'ont pas été pris en compte. Cependant, un effort a été fait ici pour estimer la température du plasma et les concentrations des principales espèces en gaz. Les réactions réversibles en phase gazeuse considérées entre les espèces de carbone et les coefficients cinétiques sont données dans le tableau 3.5 à partir des données de Krestinin *et al.*, [KRE1998].

Tableau 3.5. Réactions réversibles considérés entre les espèces de carbone dans la zone de plasma et constantes de vitesse respectives.

Réactions en phase gazeuse ¹	A (cm ³ /s/mol)	β (-)	E (K)
C + C → C ₂	2×10 ¹⁴	0	0
C + C ₂ → C ₃	2×10 ¹⁴	0	0
C ₂ + C ₂ → C ₃ + C	2×10 ¹⁵	0	9040
C ₂ + C ₂ → C ₄	2×10 ¹⁴	0	0
C + C ₃ → C ₄	2×10 ¹⁴	0	0
C + C ₄ → C ₅	2×10 ¹⁴	0	0
C ₂ + C ₃ → C ₅	2×10 ¹⁴	0	0
C ₅ + C → C ₆	2×10 ¹⁴	0	0
C ₆ + C → C ₇	2×10 ¹⁴	0	0
C ₇ + C → C ₈	2×10 ¹⁴	0	0
C ₈ + C → C ₉	2×10 ¹⁴	0	0
C ₉ + C → C ₁₀	2×10 ¹⁴	0	0
C ₄ + C ₂ → C ₆	2×10 ¹⁴	0	0
C ₅ + C ₂ → C ₇	2×10 ¹⁴	0	0
C ₆ + C ₂ → C ₈	2×10 ¹⁴	0	0
C ₇ + C ₂ → C ₉	2×10 ¹⁴	0	0
C ₈ + C ₂ → C ₁₀	2×10 ¹⁴	0	0
C ₉ + C ₂ → C ₁₁	2×10 ¹⁴	0	0
C ₃ + C ₃ → C ₆	2×10 ¹⁴	0	0
C ₄ + C ₃ → C ₇	2×10 ¹⁴	0	0
C ₅ + C ₃ → C ₈	2×10 ¹⁴	0	0
C ₆ + C ₃ → C ₉	2×10 ¹⁴	0	0
C ₇ + C ₃ → C ₁₀	2×10 ¹⁴	0	0
C ₄ + C ₄ → C ₈	2×10 ¹⁴	0	0
C ₅ + C ₄ → C ₉	2×10 ¹⁴	0	0
C ₆ + C ₄ → C ₁₀	2×10 ¹⁴	0	0
C ₅ + C ₅ → C ₁₀	2×10 ¹⁴	0	0

¹ Constantes de vitesse directes k sont calculées en supposant la dépendance à la température d'Arrhenius $k = A \times T^\beta \times \exp(-E / RT)$ où A est le facteur pré-exponentiel, β est l'exposant de température et E est l'énergie d'activation.

L'hélium (He) a été utilisé comme gaz inerte et nous avons supposé un facteur de dilution $\tau = 20$ comme dans [HIN2004] et [FAR2006]. Ce facteur traduit le mélange du carbone provenant de l'érosion anodique avec l'atmosphère inerte. Il est défini par le rapport:

$$\tau = \frac{\text{moles (carbone)}}{\text{moles (carbone+He)}} \quad 3.3$$

Pour les conditions initiales et aux limites, l'entrée a été spécifiée comme un rapport uniforme avec une vitesse axiale estimée sur la base du taux d'érosion mesuré de l'anode. La température à la surface de l'anode en contact avec le plasma a été fixée à 4000 K, soit la température de vaporisation du graphite. Les parois du réacteur refroidies à l'eau, l'anode et la cathode ont été modélisées en tant que conditions aux limites des parois à une température constante de 600 K pour les parois du réacteur et de 1000 K pour les électrodes. La chaleur du plasma a été générée par une source volumétrique constante en fonction de la puissance d'entrée et du volume de plasma. La densité de puissance a été répartie de manière homogène à l'intérieur de la zone du plasma actif indiquée sur la Figure 3.29. Les pertes radiatives ont été négligées. La pression totale a été fixée à 530 mbar. La turbulence a été modélisée en utilisant l'approche de turbulence k- ϵ . Une méthode simple pour le couplage pression-vitesse a été choisie. Des simulations ont été effectuées pour deux intensités de courant différentes, 120 A et 150 A.

La résolution du modèle de calcul a pour but de prédire la distribution de la température et des espèces dans le réacteur dans les conditions opératoires de synthèse du graphène présentées dans le tableau 3.1. La distribution de la température calculée en 2D dans le plasma et les profils de température en 1D le long de la ligne centrale du plasma dans l'espace inter-électrodes sont illustrés sur la Figure 3.30.

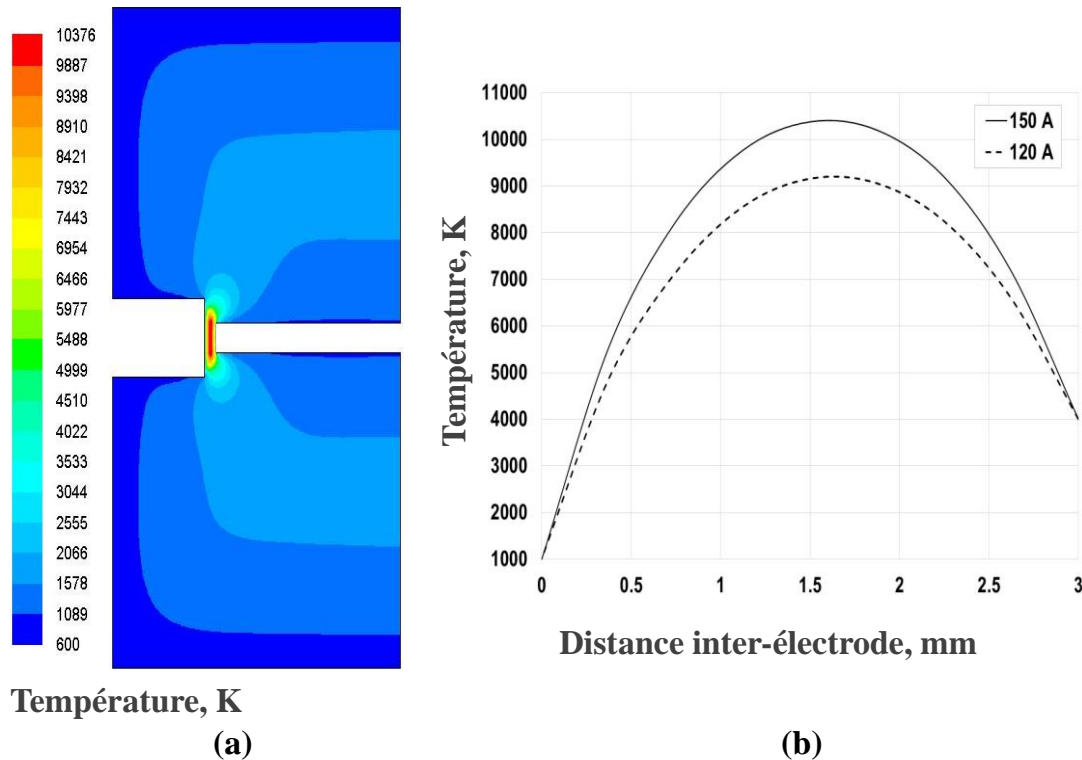


Figure 3.30. (a) Distribution de température simulée à l'intérieur du réacteur à 150 A ; (b) Profils de température unidimensionnels (1D) le long de la ligne centrale entre l'anode et la cathode à 120 A (ligne pointillée) et 150 A (ligne continue).

De la Figure 3.30, nous pouvons remarquer que la température maximale au centre du plasma atteint ~ 9200 K à 120 A et ~ 10400 K à 150 A. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les mesures de spectres d'émission optique obtenues dans notre configuration pour divers combinaisons de largeur d'espace, position dans l'espace, rayon, courant d'arc et pression de gaz [HIN2004]. L'équilibre thermique du chauffage au plasma et du refroidissement de la cathode détermine la température de la cathode. Par conséquent, il y a un gradient de température assez intense entre la cathode et la région où la température est la plus élevée. L'écoulement et les trajectoires des espèces de gaz sont visualisés sur la Figure 3.31 en utilisant les lignes de trajectoire de vitesse. La vitesse maximale est d'environ 4 m/s, ce qui est suffisant pour assurer un jet entièrement turbulent depuis la colonne plasma vers l'extérieur du plasma. La présence de tourbillons autour des électrodes est censée contrôler la dynamique du mélange de vapeur de carbone avec l'hélium gazeux et le refroidissement qui en résulte, augmentant ainsi les espèces de gaz de flux massique de la zone de plasma à la région de la cathode froide et confirmant notre hypothèse de jet turbulent.

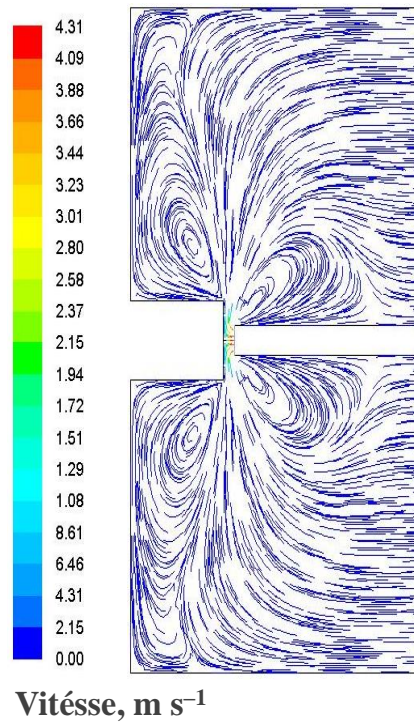


Figure 3.31. Lignes de trajectoires de vitesse calculées dans le réacteur à 150 A.

Les profils de fraction molaire simulés des petits amas de carbone C-C₃ et des amas de carbone de masse plus élevée C₉ - C₁₁ à 150 A sont présentés sur la Figure 3.32. Cette figure montre que le C atomique est la principale espèce carbonée dans le plasma. D'autres espèces telles que C₂ et C₃ ont également une contribution assez importante à la synthèse du graphène. Ils se forment sur la face avant de la cathode ainsi que dans la zone proche du plasma. Des amas de carbone de masse plus élevée tels que C₉, C₁₀ et C₁₁ sont relégués aux parois froides du réacteur (voir Figure 3.32) où le graphène est supposé se former. Des profils similaires ont également été trouvés pour un courant de 120 A.

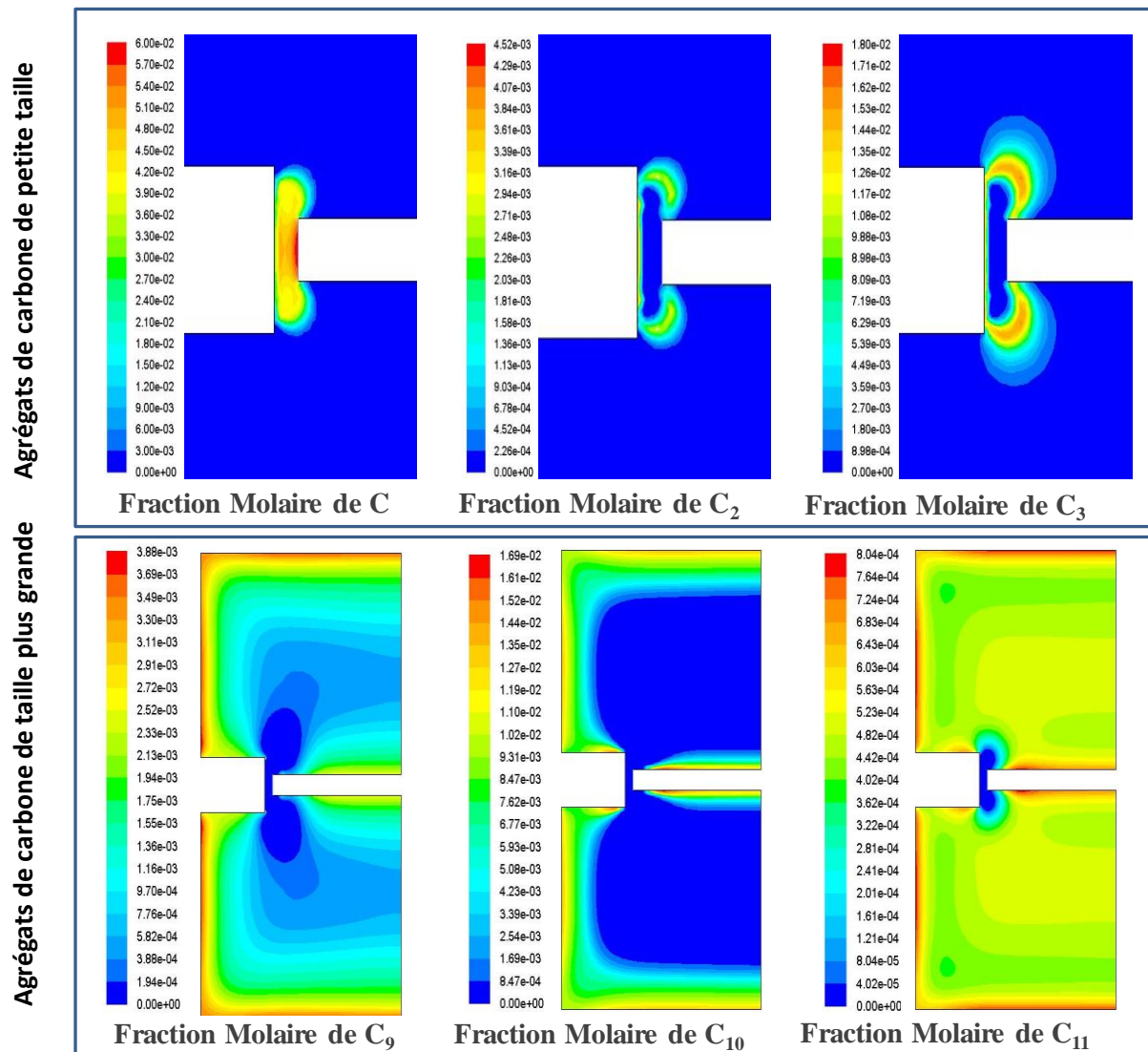


Figure 3.32. Fractions molaires simulées de petits amas de carbone C-C3 et d'amas de carbone de masse plus élevée C₉ - C₁₁ à 150 A.

Enfin, la composition du plasma pendant la croissance du graphène et des hybrides de graphène a été prédite en supposant des calculs à l'équilibre chimique. Le calcul des compositions à l'équilibre a été déterminé en minimisant l'énergie libre de Gibbs de chaque système chimique en utilisant le logiciel Ivtanthermo [GUR1993]. Ces calculs constituent une première approximation car ils ne prennent en compte, ni la chimie homogène, ni le transport des espèces. Dans notre cas, le plasma a été modélisé par un mélange de carbone et de Cu ou ZnO évaporé de l'anode et mélangé avec He présent dans le gaz tampon. Les espèces neutres et ioniques considérées pour chaque système sont répertoriées dans le tableau 3.6 et la composition chimique dans le plasma a été estimée sous l'hypothèse d'un équilibre thermique local comme discuté ci-dessus.

Tableau 3.6. Espèces neutres et ioniques prises en compte dans les calculs à l'équilibre.

Les systèmes chimiques et leurs espèces considérées	
Helium-Carbon (12 espèces)	
6 neutres : He, C, C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅	
6 ions: e ⁻ , C ⁻ , C ₂ ⁻ , He ⁺ , C ⁺ , C ₂ ⁺	
A- Helium-Carbonate-Cuivre (15 espèces)	
8 neutres: He, C, C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , Cu, Cu ₂	
7 ions: e ⁻ , C ⁺ , C ₂ ⁺ , Cu ⁺ , C ⁻ , C ₂ ⁻ , He ⁺	
B- Helium-Carbonate-Oxyde de Zinc (28 espèces)	
15 neutres: He, C, C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , O, O ₂ , O ₃ , CO, C ₂ O, CO ₂ , C ₃ O ₂ , Zn, ZnO	
13 ions : e ⁻ , C ⁻ , C ₂ ⁻ , O ⁻ , O ₂ ⁻ , C ⁺ , C ₂ ⁺ , O ⁺ , O ₂ ⁺ , CO ⁺ , CO ₂ ⁺ , Zn ⁺ , He ⁺	

Les fractions molaires calculées des espèces neutres et ioniques correspondant à la simulation des conditions du graphène (Gr) sont représentées sur la Figure 3.33. En raison de la température élevée dans l'espace cathode-anode, le plasma est dominé par l'hélium, puis les atomes de C. L'ion principal C⁺ est équilibré par un e⁻. A plus basse température (proche de la cathode), la recombinaison des espèces conduit à C₅.

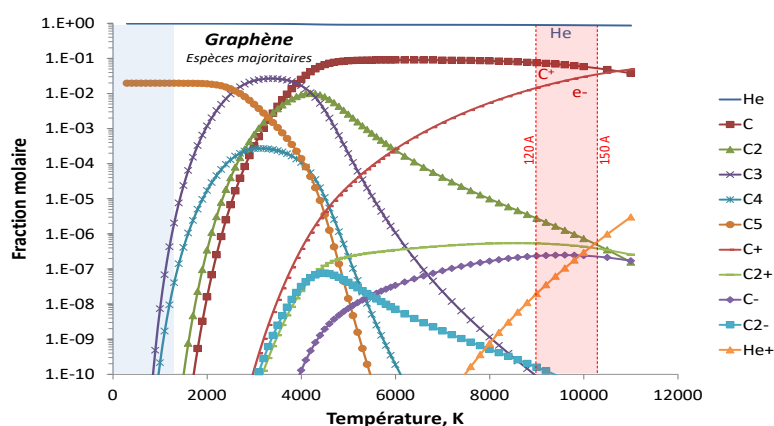


Figure 3.33. Espèces calculées à l'équilibre. L'espace inter-électrodes est schématisé par la zone surlignée en rouge et la cathode froide est hachurée en bleu. Pression totale = 530 mbar.

La Figure 3.34 représente l'histogramme des espèces neutres dominant dans la zone chaude du plasma (10 000 K) où les espèces majoritaires sont He, C et C₂ indiquant ainsi, que le graphène pourrait être formé à partir de clusters de petites tailles comme C₅.

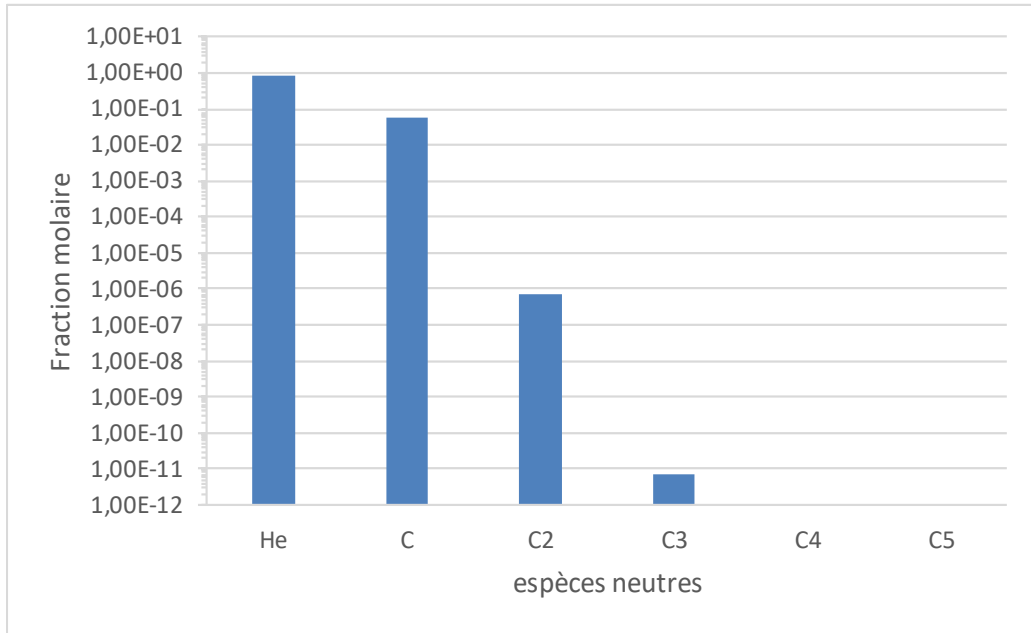


Figure 3.34. Espèces neutres calculées à l'équilibre dans la zone chaude du plasma.

L'ajout de cuivre modifie légèrement la distribution des espèces avec l'apparition d'atomes de cuivre dans la zone chaude. Comme le montre la Figure 3.35.a, la condensation de ces vapeurs dans les régions froides conduit à des clusters C_5 et Cu_2 pouvant servir de précurseurs pour la croissance de l'hybride graphène (GrCu). Nous pouvons remarquer sur la Figure 3.35.b l'apparition de l'ion Cu^+ avec C^+ qui reste l'ion majeur.

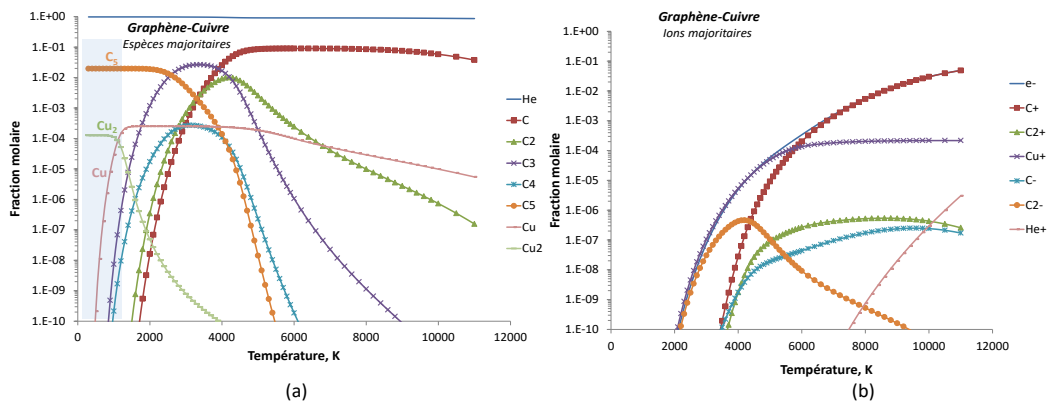


Figure 3.35. Espèces calculées à l'équilibre, pour des conditions (GrCu), à une pression totale de 530 mbar: (a) espèces principales avec la région autour de la cathode schématisée en bleue ; (b) distribution des ions majeurs en fonction de la température.

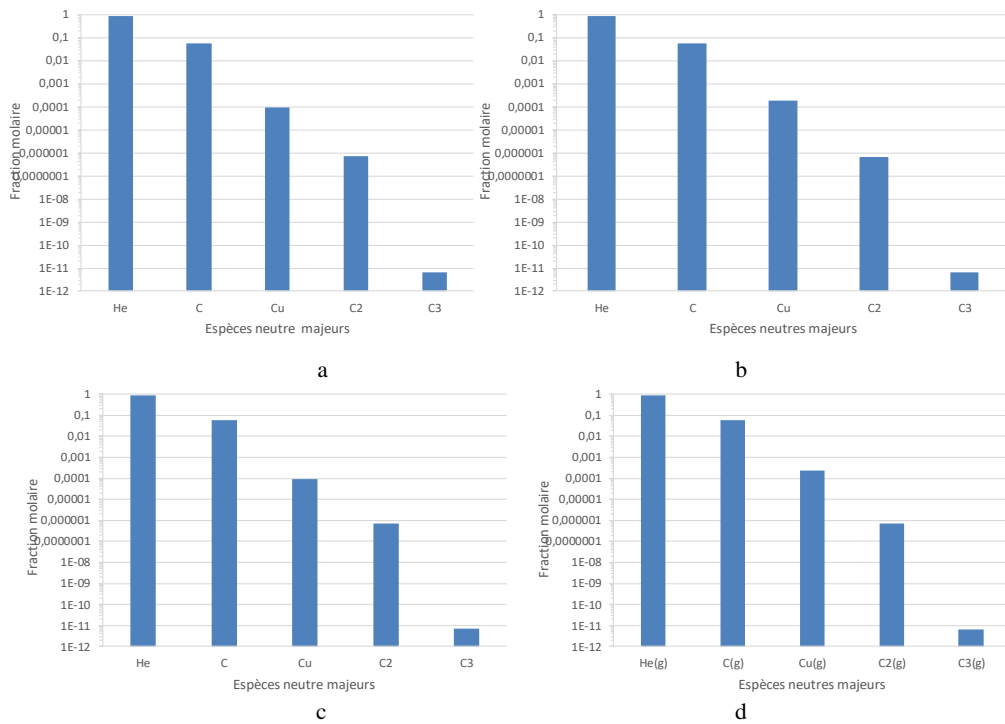


Figure 3.36. Principales espèces neutres dans le plasma utilisées pour la synthèse d'hybrides GrCu à 120A et 150 A : (a) GrCu1 ; (b) GrCu2 ; (c)GrCu1' ; (d) GrCu2'.

Les fractions molaires des espèces neutres dans l'espace cathode-anode (Figure 3.36) montrent une présence abondante du carbone et de cuivre atomique, qui en migrant vers les zones froides se condensent en clusters de petite taille conduisant à la formation des hybrides GrCu.

Lorsque de l'oxyde de zinc est ajouté, la zone chaude du plasma est dominée par les atomes He, C et O, comme le montre la Figure 3.37a. La condensation de ces vapeurs dans les régions froides conduit à des amas C₅ et Zn avec du monoxyde de carbone CO et plus d'atomes O. On peut enfin remarquer, sur la Figure 3.37.b, l'apparition de l'ion Zn⁺ avec C⁺ qui est l'ion majeur dans l'espace. Sur la base de nos calculs d'équilibre, et comme aucune phase de zinc n'a été obtenue dans les diffractogrammes XRD, la transformation du zinc atomique en ZnO ne peut pas être expliquée par la thermodynamique classique.

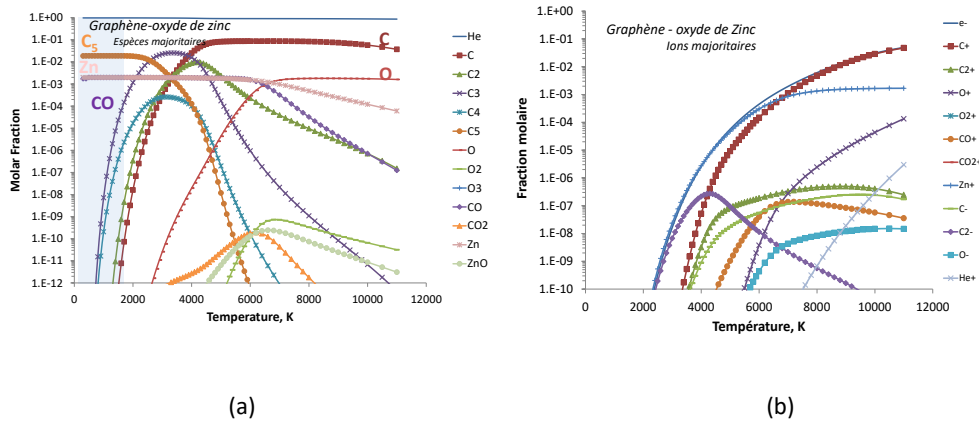


Figure 3.37. Espèces calculées à l'équilibre, pour des conditions (GrZnO), à une pression totale de 530 mbar: (a) espèces principales avec la région autour de la cathode schématisée en bleue ; (b) distribution des ions majeurs en fonction de la température.

La Figure 3.38 montre les espèces neutres majoritaires. Comme reporté par Wu *et al.*, [Wu.Y2010] et Qin *et al.*, [QIN2016] l'utilisation d'un gaz réactif tels que CO₂ et O₂ mélangé avec l'hélium comme gaz tampon améliore la qualité et la quantité du graphène produite. Par conséquent, ceci pourrait expliquer l'effet du ZnO sur l'amélioration de la qualité du graphène comme discuté plus haut.

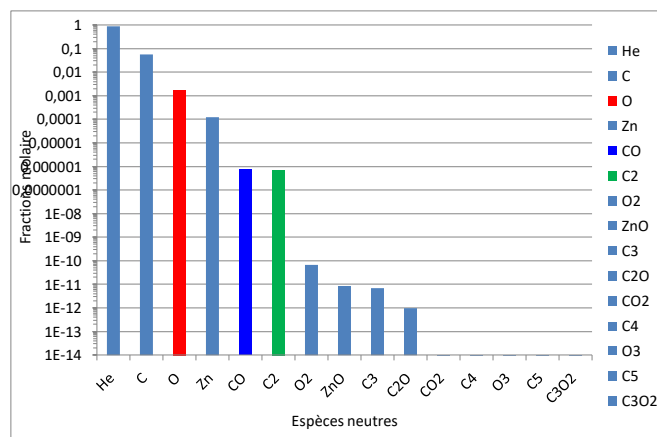


Figure 3.38. Espèces neutres présent dans le plasma à 10000 K.

Néanmoins, la présence d'oxyde de zinc dans la suie et les changements de taille et de forme observés par microscopie HRTEM pourraient s'expliquer par le phénomène de « spallation » des nano-batônnets d'origine en fragments plus petits qui sont expulsés du corps de l'anode et survivent au plasma. Étant donné que la surface de l'anode est soumise à un gradient de température élevé, ceci peut induire des pressions élevées avec une onde de contrainte de traction dépassant la résistance à la traction locale du matériau d'anode

V- Discussion

Lors de la croissance du graphène par arc, il existe des centaines d'espèces possibles, allant du carbone atomique à de grands amas de suie carbonée C_n . Dans le cas d'une feuille de graphène circulaire de 124 nm de diamètre comme trouvée dans nos expériences, leur surface est de 12000 nm². Compte tenu de la longueur d de liaison C – C = 1.421 Å, l'aire d'un hexagone individuel du nid d'abeilles est de $3 \frac{\sqrt{3}}{2} d^2$ soit 0.369 nm². Étant donné que chaque hexagone du réseau contient 2 atomes entiers (6 atomes avec un tiers d'atome à l'intérieur de l'hexagone), les feuillets de graphène monocouche auront une stœchiométrie de C_{16400} . En raison du temps de calcul très importants, la simulation (CFD) n'est pas possible avec un grand nombre d'espèces. Par ailleurs, en raison des difficultés liées aux mesures *in-situ* lors de l'opération de décharge d'arc (l'arc électrique), la modélisation reste un élément clé dans l'effort d'amélioration de la qualité du produit. En première approche, notre simulation de la croissance du graphène, a impliqué onze espèces de carbone neutre (du carbone atomique C au cluster C_{11}). Notre modélisation a permis de mieux comprendre le comportement de la distribution des espèces. Il est particulièrement important de comprendre comment les espèces chimiques se comportent lors de la vaporisation de l'anode jusqu'aux régions froides du réacteur. Pour avoir des temps de calcul raisonnables (5 à 10 heures CPU), nous avons intentionnellement limité le nombre d'atomes de carbone dans le modèle à C_{11} , alors que c'est beaucoup moins que la stoechiométrie réelle de la feuille de graphène estimée à C_{16400} . D'après nos calculs, de petits amas de carbone comme C_2 , forment des espèces carbonées supérieures qui auraient tendance à former des fragments de graphène. Étant donné que la dynamique des fluides complète en trois dimensions et en régime turbulent représente aujourd'hui une tâche de calcul insurmontable, il serait possible d'améliorer la modélisation présentée ici en regroupant de nombreux amas de carbone en amas de type C_n et de considérer leur interaction avec de petits fragments de carbone C_m ($m = 1, 2, \dots$) *via* des réactions $C_n + C_m \rightarrow Gr$.

VI- Conclusions et perspectives

Ce travail est une étude exploratoire pour étudier la possibilité de croissance de graphène par arc électrique où peu d'études existent dans la littérature. Dans ce chapitre, nous avons proposé une méthodologie permettant de synthétiser en une seule étape du graphène et deux de ses hybrides par l'arc électrique. Nous avons décrit le dispositif expérimental et présenté les différentes méthodes d'analyse utilisées pour caractériser les produits de synthèse obtenus. Un fonctionnement efficace est supposé exister lorsque la décharge est stable et que le taux d'érosion de l'anode est constant. Ceci peut être réalisé en maintenant un régime turbulent permettant de maximiser le flux d'espèces vers les zones froides du réacteur. La trempe rapide de ces espèces aboutit à la formation du graphène mais ce phénomène reste très complexe à contrôler dans des échelles de temps et d'espace très disparates comme dans l'arc. Aussi, la sélectivité de ce procédé est faible. Néanmoins, le pic Raman D relativement faible et le pic 2D assez élevé et presque symétrique attestent d'une qualité raisonnable de graphène avec quelques feuillettes, parfaitement adaptés à de très nombreuses applications énumérées au Chapitre 1. D'après notre étude Raman, ce graphène est de loin, de meilleure qualité que celui obtenu à partir de la réduction de l'oxyde de graphène. La température dans la région de l'arc a été estimée à partir de nos simulations numériques à 10000 K. Cette température élevée assure la vaporisation de l'anode et du graphène, où des tailles de cristallite de 124 nm sont censées précipiter de la vapeur de carbone lors d'un refroidissement rapide. L'ajout du cuivre au graphite composant le matériau de l'anode a réduit la taille des cristallites de graphène à 70 nm et a induit des défauts. La cartographie EELS et la diffraction XRD ont confirmé que les hybrides GrCu étaient composés de nanoparticules de cuivre sphériques, exemptes d'oxyde de cuivre. Les nanoparticules de cuivre avec un diamètre prédominant de 53 nm et principalement encapsulées dans des coques graphitiques en carbone sont stables même après leur exposition plusieurs mois à l'air ambiant à température ambiante. Contrairement au cuivre, l'oxyde de zinc utilisé comme charge ne semble pas induire de défauts supplémentaires et semble plutôt agir comme un catalyseur pour promouvoir la taille des cristallites de graphène jusqu'à 296 nm par rapport à l'expérience Gr. Néanmoins, leur petite taille et leur interaction dipôle-dipôle forte et à courte portée conduit inévitablement à leur agglomération.

Pour conclure, les structures et les propriétés extraordinaires du graphène avec des propriétés chimiques et physiques remarquables permettent une large gamme d'applications

prometteuses et l'arc électrique reste la technique la plus simple et la moins chère à mettre en œuvre pour obtenir du graphène et ses hybrides dans un excellent rapport de qualité et de prix. On peut également étendre le domaine de la synthèse par arc au graphène dopé au bore ou à l'azote en modifiant soit l'atmosphère gazeuse, soit la composition de l'anode. De plus, le potentiel de fabrication de matériaux hybrides est largement sous-exploité. Des éléments métalliques (Cu, Ag et Au) ou semi-conducteurs (ZnO, TiO₂, WO₃ et SnO₂) pourraient être associés au graphène et fabriqués par l'arc électrique. Les métaux de monnaie ou « *coinage metals* » comme le cuivre, l'argent et l'or avec leur orbite d presque saturée conduisent à une faible solubilité du carbone et sont donc particulièrement intéressants pour la croissance du graphène. Une reproduction de la méthode Hummer pourrait également être envisagée pour la production en masse d'oxyde de graphène en utilisant par exemple du KMnO₄ solide comme charge dans l'anode. En ce qui concerne les autres analogues du graphène 2D, dans une échelle de bande interdite entre 0 (graphène) et 6 eV (h-BN), nous pouvons entre autres trouver des dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) tels que WS₂, MoS₂, WSe₂ et MoSe₂ ainsi que le phosphore noir. La perspective d'utiliser le procédé à l'arc pour produire de tels matériaux a déjà été mentionnée [SHA2015]. La synthèse de ces matériaux par l'arc électrique pose cependant un certain nombre de difficultés scientifiques et techniques, leur faible conductivité électrique limitant l'érosion des matériaux due à la création de l'anode et du plasma. Cependant, ils peuvent être mélangés avec du graphite pour obtenir des structures hybrides composées de matériaux 2D associés au graphène.

Néanmoins, même si les produits de l'arc sont d'excellente cristallinité, la sélectivité est réputée médiocre. Cela est principalement dû au mélange chimique complexe des espèces et aux variations spatio-temporelles des paramètres du processus qui peuvent changer d'une expérience à l'autre. La température dans les réacteurs à l'arc électrique varie de 10 000 K à quelques centaines de K en une milliseconde, conduisant à des taux de trempe extrêmement élevés et à des niveaux élevés de vapeurs super refroidies et sursaturées.

Bibliographie du Chapitre 3

A

[ATH2006] E.K. Athanassiou, R.N. Grass, W.J. Stark. Large-scale production of carbon-coated copper nanoparticles for sensor applications. *Nanotechnology* 17, 1668-1673, 2006.

B

[BIL1998] J.F. Bilodeau, J. Pousse, A. A. Gleizes. mathematical model of the carbon arc reactor for fullerene synthesis. *Plasma Chem. Plasma Process* 18, 285–303, 1998.

[BOU2016] W. Bounour-Bouzamouche, Matériaux hybrides nanotubes de carbone/ferromagnétiques : élaboration et propriétés magnétiques statiques. Thèse de doctorat, Université Paris 13, 2016 .

C

[CAI2008] W. Cai, R.D. Piner, F.J. Stadermann, S. Park, M.A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S.J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen, R.S. Ruoff. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide. *Science* 321, 1815-1817, 2008.

[CAN2008] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, N.L. Speziali, A. Jorio. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy. *Carbon* 46, 272-275, 2008.

[CAS2009] C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Piscanec, C. Georgi, A. Fasoli, K.S. Novoselov, D. M. Basko, A. C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene edges. *Nano Lett.* 9, 1433-1441, 2009.

D

[DES1998] S. Desgreniers. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Phys. Rev. B* 58, 14102–14105, 1998.

[DRE2010] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.* 368, 5355-5377, 2010.

E

[EDA2008] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat. Nanotechnol* 3, 270-274, 2008.

F

[FAR2001] S. Farhat, M. Lamy de La Chapelle, A. Loiseau, C. D. Scott, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier. Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes using Argon-Helium Mixture Gases. *J. Chem Phys* 15, 6752-6759, 2001.

[FAR2006] S. Farhat, C.D. Scott. Review of the arc process modeling for fullerene and nanotube production. *J Nanosci Nanotechnol* 6, 1189-1210, 2006.

- [FAR2014] S. Farhat, N. Ouar, , M. Hosni, I. Hinkov, S. Mercone, F. Schoenstein, N. Jouini. Scale-Up of the Polyol Process for Nanomaterial Synthesis. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2, 1-11, 2014..
- [FER2006] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys Rev Lett* 97, 187401(1)-187401(4), 2006.
- [FET2008] A.J. Fetterman, Y. Raitzes, M. Keidar. Enhanced ablation of small anodes in a carbon nanotube arc plasma *Carbon* 46 1322-1326, 2008.
- [FLU2013] ANSYS Fluent User's Guide, Release 15.0; ANSYS, Inc.: Canonsburg, PA, USA, 2013.

G

- [GAO2010] Y. Gao, H.L. Yip, S.K. Hau, K.M. O'Malle, N. Cho, H.Z. Chen, A.K.Y. Jen. Anode modification of inverted polymer solar cells using graphene oxide. *Appl. Phys. Lett* 97 203306-203308, 2010.
- [GRE2019] M. Green, X. Chen. Recent progress of nanomaterials for microwave absorption. *Journal of Materiomics* 5, 503-541, 2019.
- [GUP1990] R. Gupta, J. Yos, R. Thompson, K. Lee. A Review of Reaction Rates and Thermodynamic and Transport Properties for 11-Species Air Model for Chemical and Thermal Non-Equilibrium Calculations to 30000 K; NASARP-1232; NASA Reference Publication: Hampton, VA, USA, 1990.
- [GUR1993] L.V. Gurvich, V.S. Iorish, Ivthermo—A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1993.

H

- [HIN2001] I. Hinkov, S. Farhat, M. Lamy De La Chapelle, S. S. Fan, H. X. Han, G. H. Li and C. D. Scott, Optical Plasma Control During Arc Carbon Nanotube Growth, Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conference/Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001)"; p. 816-821; NASA/CP-2001-210948.
- [HIN2004] I.Hinkov. Analyse et modélisation du procédé de synthèse de nanotubes de carbone par arc électrique, Thèse de doctorat. Université Paris 13, 2004.
- [HOS2014] M. Hosni, Y. Kusumawati, S. Farhat, N. Jouini, T. Pauporté. Effects of Oxide Nanoparticle Size and Shape on Electronic Structure, Charge Transport, and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cell Photoelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 16791-16798, 2014.
- [HUA2013] L. Huang, B. Wu, J. Chen, Y. Xue, D. Geng, Y. Guo, G. Yu, Y. Liu. Gram-scale synthesis of graphene sheets by a catalytic arc-discharge method. *Small* 9 1330-1335, 2013
- [HUM1958] W.S. Hummers, J.R.E. Offeman. Preparation of graphitic oxide. *J Am. Chem. Soc* 80, 1339-1339, 1958.

J

- [JAN1965] JANAF. Report NSRDS-NBS: Dow Chemical Company, Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information; PB168370; Springfield, Virginia, USA, 1965.

K

- [KAR2013] S. Karmakar, A.B. Nawale, N.P. Lalla, V.G. Sathe, S.K. Kolekar, V.L. Mathe, A.K. Das, S.V. Bhoraskar. Gas phase condensation of few-layer graphene with rotational stacking faults in an electric-arc. *Carbon* 55, 209-220, 2013.
- [KAS1994] J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D.N. Weldon, M. Delamesiere, S. Draper, H. Zandbergen. Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett* 221, 53-58, 1994.
- [KEE1986] R.J. Kee, G.D.Lewis, J. Warnatz, J.A. Miller, A fortran computer code package for the evaluation of gas-phase, multicomponent transport properties. Sandia National Laboratories *Technical report SAND86-8426*, Albuquerque, NM, USA, 1986.
- [KEE2001] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, M.E. Coltrin, J.F. Grcar, E. Meeks, H.K. Moffat, A.E. Lutz, G.D. Lewis, M.D. Smooke, et al. CHEMKIN Collection, Release 3.6; Reaction Design, Inc.: San Diego, CA, USA, 2001.
- [KRE1998] A.V. Krestinin, A.P.Moravskii, P.A. Tesner. A kinetic modeling of formation of fullerenes C60 and C70 in condensation of carbon vapor. *Chem. Phys. Rep* 17, 1687-707, 1998.

L

- [LI2007] Z.Q. Li, C.J. Lu, Z.P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon* 45, 1686-1695, 2007.
- [LIU2012] J. Liu, Y. Xue, Y. Gao, D. Yu, M. Durstock, L. Dai. Hole and electron extraction layers based on graphene oxide derivatives for high-performance bulk heterojunction solar cells. *Adv. Mater* 24, 2228-2233, 2012.
- [LUT2000] L. Lutterotti. Maud: a Rietveld analysis program designed for the internet and experiment integration, *Acta Crystallogr. A* , vol 56, p. s54., Editor 2000: Department of Materials Engineering, University of Trento, Italy. p. 1-17.

M

- [MOR2004] A.P. Moravsky, E.M. Wexler, R.O. Loutfy. Growth of carbon nanotubes by arc discharge and laser ablation. In *Carbon Nanotubes Science and Applications*; Meyyappan, M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2004; pp. 65–97.

O

- [OSH1997] C. Oshima, A. Nagashima. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *J. Phys. Condens. Matter* 9, 1-20, 1997.

P

- [PAS2020] K. Pashova, E. Dhaouadi, I. Hinkov, O. Brinza, Y. Roussigné, M. Abderrabba and S. Farhat. Graphene Synthesis by Inductively Heated Copper Foils: Reactor Design and Operation. *Coatings* 10, 305(1)-350(21), 2020.
- [PER2015] S. Perumbilavil, P. Sankara, T. P. Rose, R. Philip. White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Appl. Phys. Lett* 107, 051104(1)-051104(5), 2015.
- [PIM2007] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys* 9, 1276-1290, 2007.

[POO2017] M.S. Poorali, M.M. Bagheri-Mohagheghi. Synthesis and physical properties of multi-layered graphene sheets by Arc-discharge method with TiO₂ and ZnO catalytic. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28, 6186-6193, 2017.

Q

[QIN2016] B. Qin, T. Zhang, H. Chen, Y. Ma. The growth mechanism of few-layer graphene in the arc discharge process. *Carbon* 102, 494-498, 2016.

R

[RED2019] M. Redolfi, O. Atroun, G. Lombardi, S. Farhat, Thermodynamic and kinetic database of W_n clusters for the W nanoparticles growth study in a arc discharge process, Poster présenté au 6^{ème} atelier du GDRI Nanomatériaux Multifonctionnels Contrôlés, Québec Canada, 22 au 24 mai 2019.

[REI2009] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. Dresselhaus, J. Kong. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett* 9, 30-35, 2009.

S

[SHA2014] Z.D. Sha, S.S. Quek, Q.X. Pei, Z.S. Liu, T.J. Wang, V.B. Shenoy, Y.W. Zhang. Inverse Pseudo Hall-Petch Relation in Polycrystalline Graphene. *Scientific Reports* 4, 5991(1)-5991(6), 2014.

[SHA2015] A. Shashurin, M. Keidar. Synthesis of 2D materials in arc plasmas. *J. Phys. D Appl. Phys* 48, 314007(1)-314007(9), 2015.

[SHE2012] B. Shena, J. Ding, X. Yan, W. Feng, J. Li, Q. Xue. Influence of different buffer gases on synthesis of few-layered graphene by arc discharge method. *Applied Surface Science* 258, 4523-4531, 2012.

[SOA2015] J.R. Soares, M.E. Oliveros, C. Garin, M.V. David, L.G.P. Martins, C.A. Almeida, E.H. Martins-Ferreira, K. Takai, T. Enoki, R. Magalhães-Paniago, A. Malachias, A. Jorio, B.S. Archanjo, C.A. Achete, L.G. Cançado. Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy. *Carbon* 95, 646-652, 2015.

[SOW2006] H. Sowa, H. Ahsbals. High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape. *J. Appl. Crystallogr* 39, 169-175, 2006.

[SUB2008] K.S. Subrahmanyam, S.R.C. Vivekchand, A. Govindaraj, C.N.R. Rao. A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. *Journal of Materials Chemistry* 18, 1517-1523, 2008.

T

[TSU1978] R.Tsu, J.G.H. I. Hernández. Observation of splitting of the E_{2g} mode and two—phonon spectrum in graphites. *Solid State Communications* 27, 507-510, 1978.

[TUI1970] F. Tuinstra, J.L. Koenig. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics* 53, 1126-1130, 1970.

V

[VEK2017] V. Vekselman, M. Feurer, T. Huang, B. Stratton, Y. Raitses, Complex structure of the carbon arc discharge for synthesis of nanotubes. *Plasma Sources Science and Technology* 26, 065019(1)-065019(11), 2017.

W

[WAN2008] Y.Y. Wang, Z.H. Ni, Z.X. Shen. Interference enhancement of Raman signal of graphene. *Applied physics letters* 92, 043121(1) 043121(3), 2008.

[WAN2010] Z. Wang, N. Li, Z. Shi, Z. Gu. Low-cost and large-scale synthesis of graphene nanosheets by arc discharge in air. *Nanotechnology* 21, 175602-175605, 2010.

[WU.Y2010] Y. Wu, B. Wang, Y. Ma, Y. Huang, N. Li, F. Zhang, Y. Chen. Efficient and Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene Using an Arc-Discharge Method and Conductivity Studies of the Resulting Films. *Nano Res* 3, 661–669, 2010.

[WU2018] J.B. Wu, M.L. Lin, X. Cong, H.N. Liua P.H. Tan. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev* 47, 1822-1873, 2018

X

[XU2011] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, G. Shi. Highly conductive chemically converted graphene prepared from mildly oxidized graphene oxide. *J. Mater. Chem* 21, 7376-7380, 2011.

Conclusions générales et perspectives

Les nanotubes de carbone, le graphène et leurs hybrides constituent aujourd'hui des matériaux stratégiques avec des applications intéressantes. En effet, depuis leurs découvertes respectives en 1991 pour les nanotubes et en 2004 pour le graphène, ces matériaux sont au centre d'une intense activité de recherche académique et constituent aujourd'hui un enjeu industriel important. Cet intérêt est justifié par leur taille nanométrique permettant la miniaturisation et par une conjonction de propriétés uniques modulables et conjuguables à l'infini. Propriétés mécaniques extrêmes, propriétés électroniques, propriétés d'émission sous champs couplés à une grande stabilité thermique et chimique. Les applications envisagées sont alors très nombreuses et vont des matériaux composites, aux capteurs, aux dispositifs pour l'électronique active et passive comme les matériaux d'interface thermique pour la microélectronique de haute performance, aux dispositifs de génération, de conversion et de stockage de l'énergie en passant par l'absorption des ondes radar, etc... Dans ce travail, nous avons exploré deux procédés pour les synthétiser à savoir le procédé assisté par plasma micro-ondes ou plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) pour les nanotubes et l'arc électrique pour le graphène. Le choix de ces deux procédés a été dicté par leur labilité pour permettre la synthèse de différents matériaux carbonés dans le même appareil et leur disponibilité au LSPM.

Concernant le **procédé par PECVD**, nous avons élaboré un protocole en plusieurs étapes. Après le dépôt du catalyseur, la croissance des nanotubes se déroule en deux étapes successives. La première, est un prétraitement thermique qui consiste à désagréger un film d'épaisseur nanométrique du catalyseur en nanoparticules métalliques isolées et uniformément réparties sur la totalité de la surface du substrat. La seconde étape aboutit à la croissance des nanotubes perpendiculairement au substrat par addition d'atomes de carbone sur les nanoparticules métalliques isolées. La première étape est assurée par un recuit thermique du film de catalyseur déposé sur le substrat, dans une atmosphère réductrice, car le catalyseur n'est catalytiquement actif que dans son état purement métallique. Pour faciliter la diffusion du carbone et sa ségrégation menant à la formation du nanotube, une deuxième exigence impose la formation de particules de catalyseur isolées et de tailles nanométriques. Sous l'effet

de la température, les atomes du catalyseur ont tendance à diffuser dans le volume engendrant une instabilité de la croissance des nanotubes bien visible par le nombre important de défauts et le faible degré d'alignement observé en l'absence de couches barrière. Nous avons tenté d'améliorer la verticalité et la densité des nanotubes tout en limitant les défauts structuraux, par l'étude du démouillage d'un film solide du catalyseur Co/Pd sur différents substrats barrières. L'objectif le plus ambitieux étant d'accéder à une meilleure compréhension des mécanismes de base qui entrent en jeu lors du démouillage de films minces à l'état solide et d'assurer une structuration précise et spontanée du catalyseur aboutissant enfin à des tailles de catalyseur parfaitement définies pour contrôler la croissance et les propriétés des nanotubes pour des applications en électronique et en spintronique. En particulier, il est primordial de maîtriser les processus de structuration et de reconstruction du catalyseur sur le substrat et le contrôle de sa mobilité (diffusion) lors de la croissance des nanotubes. Notre étude expérimentale a montré en particulier que l'un des verrous à ce problème est la stabilisation de la couche du catalyseur après le démouillage. La croissance de nanotubes sur des substrats de SiN₂ et Al₂O₃ a montré un démouillage incomplet du catalyseur. Malgré cela, nous avons observé la présence d'une forêt dense de nanotubes sur ces deux substrats. Même si l'alumine a donné de meilleurs résultats par rapport à SiN₂, la verticalité des nanotubes était faible. Nous pensons que les substrats de SiN₂ et Al₂O n'ont pas joué pleinement leur rôle de barrière de diffusion. Concernant le remplissage, l'ajout du palladium au cobalt a permis de remplir partiellement les nanotubes. Nous attribuons ce résultat à la formation d'un eutectique entre le cobalt et le palladium qui réduirait la température à (1217 °C) bien inférieure aux températures de fusion du cobalt (1495 °C) et du palladium (1555 °C). Nous avons proposé de corriger ces températures par l'effet de taille dans le modèle de Gibbs-Thomson. Enfin, l'architecturation de la surface par lithographie a permis d'aboutir à des croissances localisées de nanotubes. Une contribution de notre travail est également de modéliser la croissance des nanotubes à partir d'un schéma cinétique en phase homogène tenant compte de la décomposition du gaz H₂/CH₄/O₂. Un schéma de surface approprié a permis de calculer la vitesse de croissance des nanotubes à l'aide du logiciel ANSYS Fluent en bon accord avec nos mesures expérimentales. Ainsi, nous avons une meilleure compréhension de la distribution des espèces et de la température dans nos conditions de synthèse. Nous avons pu ainsi, mettre en évidence l'apparition de radicaux H, OH en plus des molécules de H₂O qui sont responsables de la qualité des nanotubes.

Concernant le **procédé par arc électrique**, nous avons réussi la synthèse de graphène et deux de ses hybrides à base de cuivre GrCu et d'oxyde de zinc GrZnO par un procédé en

seule étape. A notre connaissance, très peu de travaux ont concerné la synthèse par arc de GrZnO et aucun article n'a rapporté celle de GrCu. Dans notre approche, le taux d'érosion de l'anode a été maintenu en régime turbulent pour maximiser le flux d'espèces vers les zones froides du réacteur. Le procédé consiste à vaporiser une anode en graphite pour créer le plasma par contact puis en maintenant les électrodes espacées d'une courte distance. La forte température dans le plasma permet alors de transformer l'anode solide en vapeurs qui s'écoulent de façon turbulente à travers le plasma et se condensent au voisinage d'une cathode refroidie à l'eau. La trempe rapide de ces espèces a permis d'obtenir des produits de bonne qualité structurale comme déterminé par mesure XRD, TEM, cartographie EELS et spectroscopie Raman. En raison des difficultés liées aux mesures *in-situ*, la modélisation nous a permis de surmonter cela et de simuler la croissance du graphène à partir de onze espèces de carbone neutre allant du carbone atomique C au cluster C₁₁. Ainsi, nous avons pu déterminer par le calcul les champs de vitesse, de température et de distribution des espèces chimiques dans le plasma d'arc pour les conditions de synthèse de Gr, GrCu et GrZnO. En particulier, notre modélisation a permis de mieux comprendre pour ces trois matériaux comment les espèces chimiques se comportent lors de la vaporisation de l'anode jusqu'aux régions froides du réacteur. Nous avons pu montrer que la présence de tourbillons autour des électrodes contrôle la dynamique du mélange de vapeur de carbone avec de l'hélium gazeux, augmentant ainsi les espèces de gaz de flux massique de la zone de plasma à la région de la cathode froide. D'après nos calculs, de petits amas de carbone comme C₂, forment des espèces carbonées supérieures qui auraient tendance à former des fragments de graphène. Nos calculs ont été comparés aux résultats récents du groupe de Princeton et donnent un excellent accord.

Même si les résultats obtenus dans ce travail sont intéressants, beaucoup de pistes d'amélioration sont possibles. En guise de perspectives nous pouvons proposer d'utiliser des barrières de diffusion plus efficaces pour limiter la diffusion du catalyseur. Cette perspective est déjà en cours d'étude dans le cadre du projet DEFISCNT (Démouillage de Films Solides pour la Croissance de Nanotubes) impliquant le LSPM et Thales TRT. En effet, des barrières à base de TiSiN, qui n'étaient pas disponibles au début de ma thèse, ont permis une amélioration appréciable de la vitesse de croissance, de la densité et de la verticalité de la forêt de nanotubes. Par ailleurs, l'utilisation d'un « bias » a permis également d'améliorer le remplissage. Les protocoles d'architecturations des nanotubes par lithographie proposés dans ce travail, sont également en cours d'application à ces nouvelles barrières. Les applications en émission sous champ et en spintronique peuvent alors être envisagées. Concernant le procédé

par arc électrique, une perspective d'application intéressante pour utiliser le graphène et ses hybrides issus de l'arc électrique comme matériaux fonctionnels mélangés à des résines polymères spécifiques utilisés pour l'absorption d'ondes radar est en cours d'étude avec la société Dassault Aviation.

Résumé :

Synthèse de nanotubes, graphène et hybrides par PECVD et arc électrique

Cette thèse est dédiée à une étude exploratoire sur la croissance de nanotubes de carbone (CNT) et de graphène (Gr) par deux procédés particuliers développés au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM). Pour les nanotubes verticalement alignés et leurs hybrides Co@CNT, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) a été utilisé. Nous avons tenté d'améliorer la verticalité et la densité des nanotubes tout en limitant les défauts structuraux, par l'intercalation de barrières de SiN₂ et d'Al₂O₃ qui ont permis une amélioration. Nous avons réussi à architecturer la croissance des (CNT) par lithographie. Pour accéder à une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques intervenant en PECVD, nous avons modélisé la décomposition du gaz H₂/CH₄/O₂ *via* un modèle de cinétique homogène couplé à un schéma de surface approprié qui a permis de calculer la vitesse de croissance des nanotubes à l'aide du logiciel ANSYS Fluent. Pour le graphène, nous avons développé un procédé par arc électrique en une étape pour synthétiser le graphène et ses hybrides à base de cuivre (GrCu) et d'oxyde de zinc (GrZnO) en incorporant ces deux derniers dans l'anode en graphite. Après l'application d'un courant continu, un plasma est créé et l'anode est consommée par érosion. Un flux continu et abondant d'espèces de carbone, de zinc ou de cuivre, quitte l'anode à une température relativement élevée, s'écoule à travers le plasma et se condense au voisinage d'une cathode refroidie à l'eau conduisant à des feuillets de graphène de quelques couches avec une structure très ordonnée. Lorsque les nanoparticules de cuivre ou d'oxyde de zinc sont ajoutés au graphite de l'anode, du graphène incurvé a décoré les nanoparticules sphériques de Cu et de ZnO conduisant à un processus de synthèse en une étape d'hybrides de graphène, qui combinent les propriétés synergiques du graphène avec ceux des métaux ou des matériaux semi-conducteurs nanostructurés. Les échantillons préparés ont été caractérisés par spectroscopie Raman, diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie (EELS), cartographie élémentaire filtrée en énergie et par microscopie électronique en transmission (MET). En plus de l'étude expérimentale, des simulations numériques ont été effectuées pour déterminer les champs de vitesse, de température et les distributions d'espèces dans le plasma pour les conditions de synthèse spécifiques, fournissant ainsi des informations précieuses sur les mécanismes de croissance.

Mots clés: PECVD, arc, nanotubes, graphène, hybrides, modélisation

Abstract:

Synthesis of carbon nanotubes, graphene and hybrids by PECVD and electric arc

This thesis is dedicated to an exploratory study on the growth of carbon nanotubes (CNT) and graphene (Gr) by two particular processes developed at the Laboratory of Process and Materials Sciences (LSPM). For vertically aligned nanotubes and their Co @ CNT hybrids, plasma-assisted chemical vapor deposition (PECVD) was used. We aimed to improve the verticality and density of the nanotubes while limiting structural defects, by inserting SiN₂ and Al₂O₃ diffusion barriers which allowed an improvement. We have succeeded in architecting the growth of (CNT) by lithography. To provide a better understanding of the physicochemical mechanisms involved in PECVD, we modeled the decomposition of the H₂/CH₄/O₂ gas *via* a homogeneous kinetic model coupled to an appropriate surface scheme which made it possible to calculate the growth rate of nanotubes using ANSYS Fluent software. For graphene, we have developed a one-step electric arc process to synthesize graphene and its copper (GrCu) and zinc oxide (GrZnO) hybrids by incorporating the latter two into the graphite anode. After the application of a direct current, plasma is created and the anode is consumed by erosion. A continuous and abundant flow of carbon, zinc or copper species leaves the anode at a relatively high temperature, flows through the plasma and condenses in the vicinity of a water-cooled cathode leading to graphene sheets of a few layers with a very ordered structure. When Cu or ZnO nanoparticles are added to the graphite of the anode, curved graphene decorated the spherical Cu and ZnO nanoparticles leading to a one-step synthesis process of graphene hybrids, which combine the synergistic properties of graphene with those of metals or nanostructured semiconductor materials. The samples prepared were characterized by Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), spectroscopy (EELS), energy filtered elemental mapping and by transmission electron microscopy (TEM). In addition to the experimental study, numerical simulations were performed to determine the velocity fields, temperature and species distributions in plasma for specific synthesis conditions, thus providing valuable information on growth mechanisms.

Keywords: PECVD, arc, nanotubes, graphene, hybrids, modeling