

UNIVERSITE PARIS 13 SORBONNE PARIS CITE

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA

THESE EN COTUTELLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13 SORBONNE PARIS CITE

et de **L'UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA, FACULTE DES SCIENCES**

Spécialité: SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

Option: Sciences des Matériaux

Préparée au **Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (Paris 13)** et au
Laboratoire d'Etude et de Recherche des Etats Condensés (Annaba)

Dans le cadre de l'**Ecole Doctorale Galilée (Paris 13)** et de la **Faculté des Sciences (Annaba)**

par

Wafa BOUNOUR-BOUZAMOUCHE

TITRE

**Matériaux Hybrides Nanotubes de Carbone/Ferromagnétiques:
Elaboration et Propriétés Magnétiques Statiques.**

Soutenance prévue le 18/01/2016

Composition du jury:

<i>Dominique BEGIN</i>	<i>Chargé de recherche-HDR (Université de Strasbourg)</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mohamed-Fayçal MOSBAH</i>	<i>Professeur (Ecole Nationale Polytechnique de Constantine)</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mohamed BELMEGUENAI</i>	<i>Maître de Conférences-HDR (Université Paris 13)</i>	<i>Examineur</i>
<i>Rafik CHEMAM</i>	<i>Professeur (Université Badji Mokhtar Annaba)</i>	<i>Examineur</i>
<i>Abdelhamid SAKER</i>	<i>Professeur (Université Badji Mokhtar Annaba)</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mohamed GUERIOUNE</i>	<i>Professeur (Université Badji Mokhtar Annaba)</i>	<i>Co-Directeur de thèse</i>
<i>Samir FARHAT</i>	<i>Maître de Conférences-HDR (Université Paris 13)</i>	<i>Co-Directeur de thèse</i>
<i>Salim Mourad CHERIF</i>	<i>Professeur (Université Paris 13)</i>	<i>Co-Directeur de thèse</i>

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I	4
Etude bibliographique	4
I.1 Formes allotropiques du carbone.....	6
I.2 Structure des nanotubes de carbone.....	11
I.2.1 Différentes familles de nanotubes.....	11
I.2.2 Organisation des nanotubes de carbone	13
I.2.3 Propriétés des nanotubes	18
I.3 Méthodes de synthèse de nanotubes de carbone	21
I.3.1 Synthèse par décharge d'arc.....	22
I.3.2 Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	28
I.3.3 Synthèse par PECVD	30
I.4 Remplissage des nanotubes de carbone	33
I.4.1 Remplissage in situ	35
I.4.2 Remplissage ex situ	41
I.5 Propriétés magnétiques des nanotubes hybrides	48
I.6 Conclusions	54
I.7 Bibliographie	56
Chapitre II	71
Synthèse et caractérisation de nanotubes hybrides	71
II.1 Synthèse des nanotubes de carbone par plasma d'arc	72
II.1.1 Dispositif expérimental	72
II.1.2 Électrodes et plasma	75
II.1.3 Conditions expérimentales	76
II.1.4 Produits obtenus après la synthèse	81
II.2 Synthèse de nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)	85
II.2.1 Dispositif expérimental	85

II.2.2 Protocole de synthèse et conditions expérimentales.....	88
II.3. Techniques de caractérisation des nanostructures élaborées	97
II.3.1 Microscopie électronique à balayage avec canon à émission de champ (MEB-FEG)	97
II.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)	98
II.3.3 Microscopie à force atomique (AFM)	99
II.3.4 Diffraction des rayons X	101
II.3.4 Spectroscopie Raman.....	102
II.3.5 Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM).....	105
II.3 Conclusions	106
II.4 Bibliographie.....	108
Chapitre III.....	111
Synthèse de Matériaux hybrides (Cobalt-CNT) par arc électrique.....	111
III.1 Synthèse ex-situ de nanotubes hybrides	112
III.1.1 Synthèse des nanotubes de carbone.....	112
III.1.2 Ouverture des nanotubes de carbone	115
III.1.2.1 Méthodes d'ouverture.....	116
III.1.2.2 Application aux nanotubes	121
III.1.2.3 Caractérisation des nanotubes ouverts	123
III.1.3 Incorporation du cobalt par capillarité en phase fondue.....	132
III.2. Synthèse in-situ de Matériaux hybrides CNT-Co	140
III.2.1 Conditions expérimentales	140
III.2.2 Influence de la nature du catalyseur	141
III.2.3 Etude du remplissage des nanotubes par le cobalt	148
III.2.4 Caractérisations magnétiques.....	153
III.3 Conclusions.....	156
III.4 Bibliographie	158
Chapitre IV.....	165
Synthèse de Matériaux Hybrides (Cobalt-CNT) par PECVD	165
Introduction	166
IV.1 Etude du catalyseur	168

IV.1.1 Préparation du catalyseur.....	168
IV.I.2 Etude du prétraitement thermique.....	169
IV.2 Croissance de NTC hybrides avec le cobalt comme catalyseur	181
IV.2.1 Effet de l'épaisseur sur la croissance des nanotubes	181
IV.2.2 Propriétés magnétiques statiques	183
IV.3 Croissance de NTC hybrides avec le palladium/cobalt comme catalyseur....	184
IV.3.1 Propriétés magnétiques statiques	188
IV.4 Conclusions	190
IV.5 Bibliographie	191
Conclusion Générale et Perspectives	195

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1. Différentes formes allotropiques du carbone, d'après [GAR2010].	7
Figure I.2. Différentes structures cristallographiques en 0D, 1D, 2D et 3D du carbone naturel et synthétique.	8
Figure I.3. (a) Vue d'artiste d'une feuille de graphène, basée sur des données de microscopie électronique en transmission. Les vaguelettes statiques ont une hauteur d'environ 1 nanomètre et une taille latérale d'environ 10 nanomètres. (b) Le graphène, modèle de base des autres matériaux du carbone. D'après [GEI2007].	10
Figure I.4. Structures hypothétiques du carbone. a) Schwartzènes et (b) nanotubes Haeckelites.	10
Figure I.5. Structure idéale d'un nanotube de carbone.	11
Figure I.6. Organisation des nanotubes de carbone. D'après [GUA2003].	12
Figure I.7. Représentation schématique des principales formes de nanofibres de carbone :a) GNF-R, b) GNF-P, c) GNF-H. D'après [PHIL2006].	13
Figure I.8. Structures possibles des MWNT. (a) : type poupée russe. (b) : type rouleau de parchemin.	14
Figure I.9. Clichés TEM et structures de nanotubes de type bambou (a) et (b) et nanotubes entortillés (c) et (d). D'après [BON2014] et [LAM1995].	15
Figure I.10. Représentation schématique des différents types de nanotubes mono-paroi selon le type d'enroulement. [SAI1998].	16
Figure I.11. Schéma montrant comment un feuillet de graphène s'enroule pour former un nanotube, d'après [THO2001]. Certaines directions particulières du vecteur chiral correspondent à un nanotube non chiral, armchair ou zigzag).	17
Figure I.12. Nanotubes mono-parois en fagots, (a) Arc électrique [FAR2007] et (b) Laser [THE1996].	18
Figure I.13. Fullerène encapsulé à l'intérieur d'un nanotube, appelé « peapods » [SMI1998].	20
Figure I.14. Fonctionnalisations possibles d'un nanotube de carbone.	21
Figure I.15. Réacteur pilote de synthèse de nanotubes par arc électrique développé par la société MER aux Etats-Unis. A droite, des nanotubes de carbone produits par ce réacteur. D'après [SCO2005].	23
Figure I.16. Représentation schématique de dispositifs d'arc électrique utilisés pour la synthèse de nanotubes. (a) en configuration verticale [RAM2012] (b) horizontale [GAV2001] et (c) dans de l'azote liquide [JAH2013].	23

Figure I.17. Photographie (a) et schéma (b) de la cathode utilisée pour produire des nanotubes alignés par arc électrique. (c) Photographie de fagots de nanotubes alignés sur environ 8 cm de long, produits par arc électrique en présence de gaz hélium à 680 torr pendant 7 min. D'après [HUA2001].	24
Figure I.18. a) Schéma du procédé de synthèse de nanotubes alignés par arc électrique en présence d'un champ magnétique. b) Image MEB de deux couches de nanotubes alignés déposées selon deux orientations différentes du champ. D'après [WAN2010].	25
Figure I.19. (a) Représentation schématique qui illustre le mécanisme de formation des nanotubes de carbone alignés. Les lignes entre les électrodes représentent le champ électrique. (b) Image MEB à fort grossissement des VACNTs obtenus sur l'anode [CAI2012].	26
Figure I.20. Mécanisme de croissance des nanotubes de carbone proposé par [CHAR2008].	28
Figure I.21. Production continue de nanotube par CVD, (a) Augmentation de la taille pour produire des écrans tactiles. (b) four de 1.5 m de haut pour la croissance de forêts SWNT en utilisant un système de distribution de gaz en douche, (c) la croissance des forêts par Roll to Roll (R2R. (d) Réacteur à lit fluidisé pour la croissance des forêts CNT sur des billes de céramique [POL2013].	30
Figure I.22. Nanotubes de carbone verticalement alignés après la synthèse par PECVD [SHA2007].	32
Figure I.23. Principales voies pour le remplissage des nanotubes de carbone.	35
Figure I.24. (a) Image d'un nanofil de chrome encapsulé par l'ajout de soufre dans une proportion S/Cr = 0.5%at. (b) Agrandissement d'un nanofil montrant le caractère monocristallin du remplissage [DEM1999].	37
Figure I.25. (a) Représentation simplifiée du diagramme de phase métal-soufre pour les métaux Ni, Co et Fe [LOI2000] (b) Schéma du mécanisme proposé par Demoncey	37
Figure I.26. Images de MET de nanofils de Cu encapsulés à l'intérieur de NTC (a) d'après [WAN2006] et (b) d'après [DIN2011].	38
Figure I.27. (a) Image TEM à faible grossissement de MWNTs remplis in-situ de Fe par décomposition catalytique du ferrocène à 1000°C. (b) Image HRTEM d'un MWNT rempli de Fe. [RAO1998], [WAT2002]	39
Figure I.28. Image de HRMET d'un NTC rempli par du cobalt obtenu par (ECR-CVD) [FAN2008].	40
Figure I.29. Nanotube de carbone (diamètre 2,7 nm) rempli avec molécules C60 disposée irrégulièrement [SMI1998].	42
Figure I.30. Illustration de l'équation de Laplace pour un nanotube de rayon R en présence d'un liquide [KOR2008].	44

Figure I. 31. Images MET à différents agrandissements de nanoparticules de cobalt cristallisées à l'intérieur de nanotubes de carbone. D'après [BAA2012].	47
Figure I.32. Illustrations schématiques du remplissage de nanotubes de carbone par CoCl_2 et de leur réduction par NaBH_4 , d'après [MIT2013].	48
Figure I.33 (a) Section transversal d'un tapis de NTC remplis de Fe et (b) cycles d'hystérésis parallèle et perpendiculaire à l'axe de nanotubes [LEO2006].	50
Figure I.34. (a) Aimantation de MWCNT/Co à différentes températures, (b) Effets de la température (40 et 130 K) sur le cycle d'hystérésis de MWCNT/Co [RIT2011].	50
Figure I.35. Cycles d'hystérésis de (a) NTC remplis de Cobalt, (b) NTC remplis de Nickel, d'après [NAR2012].	51
Figure I.36. Cycles d'hystérésis magnétiques de (a) film mince NTC avec catalyseur $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49}$, (b) $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49}$ film mince témoin, et (c) NTC séparés du substrat [HIS2011].	52
Figure I.37. Caractéristiques magnétiques de NTC remplis de trois alliages ferromagnétiques, (a) cycles d'hystérésis, (b) Coercivité (H_c), (c) Aimantation à saturation (M_s). D'après [LV2008].	53

Chapitre II

Figure II.1. Photographie du montage de synthèse par arc électrique.	73
Figure II.2. Schéma du dispositif de synthèse de nanotubes mono et multifeuillets par arc électrique. D'après [HIN2004].	74
Figure II.3. Digramme d'état du carbone d'après [BUN1989], [STE1985].	74
Figure II.4. Image projetée du plasma et caractéristiques géométriques de l'anode composite.	75
Figure II.5. Rôle des terres rares (REM, Rare Earth Metals) dans la nucléation des nanotubes. D'après [GAV2001].	76
Figure II.6. Photographies des électrodes posées horizontalement au centre de réacteur, a) cathode, b) anode composite.	78
Figure II.7. Phénomène d'érosion et de spallation de l'anode. Le dépôt gris se forme selon le sens de la flèche. D'après [MOR2005].	79
Figure II.8. Vue du réacteur après la synthèse montrant les différents produits obtenus.	81
Figure II.9. Vue de dessus du dépôt gris formé sur la cathode après la synthèse.	81
Figure II.10. (a) et (b) Clichés au MEB obtenus à différentes positions du dépôt. (c) et (d) Clichés au MEB obtenus à la même position à deux grossissements différents (20 Kx (c) et 40 Kx (d)) du même échantillon.	82
Figure II.11. Cliché au MET montrant un nanotube multi-parois (9 parois) collecté dans le dépôt	82

Figure II.12. Distribution en pourcentage massique des produits de la synthèse.	83
Figure II.13. Clichés de la collerette et du dépôt. (a) MEB-FEG du dépôt (b) MEB-FEG de la collerette (c) MET du dépôt riche en MWNT et (d) MET de la collerette riche en SWNT.	84
Figure II.14. Vue schématiques des défauts structuraux de type h (hexagone) ou p (pentagone). A droite sur la fermeture d'un nanotube et à gauche, sur sa paroi latérale.	84
Figure II.15. Photographie du réacteur PECVD de type « Bell Jar » avec ses différentes composantes.	85
Figure II.16. Schéma de réacteur PECVD. [LOM2003].	86
Figure II.17. Principe du démouillage du catalyseur d'épaisseur nanométrique (e) sur un substrat.....	89
Figure II.18. a Méthode de dépôt du catalyseur par TVA, (a) principe, (b) photographie du réacteur, (c) plasma d'argon [LUN2007a]	90
Figure II.19. Schéma de l'évaporateur par canon à électrons MEB 550S de Plassys [TEN2011].	91
Figure II.20. (a) Photographie de l'évaporateur PLASSYS MEB 550s, (b) Deux substrats de silicium posés sur le porte-échantillon face à la cible. Les tiges de fixation servent également à laisser un témoin sans catalyseur sur le substrat.	92
Figure II.21. Photographie du réacteur lors du traitement thermique d'un film de cobalt déposé sur du silicium.	93
Figure II.22. Schéma de principe de la PECVD pour la croissance de nanotubes	94
Figure II.23. Couplage Puissance-Pression pour un substrat de diamètre 2"	95
Figure II.24. Photographie du plasma lors de la synthèse de nanotubes par PECVD.	96
Figure II.25. Photographie du Microscope électronique à balayage avec canon à émission de champ (MEB-FEG).	98
Figure II.26. Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique [DUM2005].	100
Figure II.27. Les modes de fonctionnement de la pointe [DUM2005].	100
Figure II.28. Diffraction des rayons X par un cristal.	102
Figure II.29. Spectre Raman type de nanotubes de carbone monoparoi. Les modes RBM et TM caractéristiques des nanotubes de carbone monoparoi sont parfaitement visibles. La présence d'une bande D intense indique la présence de résidus graphitiques et de défauts dans la structure de ces tubes.	104
Figure II.30 Un magnétomètre à échantillon vibrant a) Représentation de schéma de fonctionnement [BAN2011] et b) Photographie de l'appareil (SATIE, ENS Cachan).	106

Chapitre III

Figure III.1. Clichés MEB-FEG d'une collerette (SWNTS) synthétisée par le catalyseur C :Ni :Y = 94,8 :4,2 :1,0.	114
Figure III.2. Clichés au microscope électronique en transmission à haute résolution de nanotubes mono parois synthétisés par arc électrique dans les mêmes conditions que la Figure III.1.	115
Figure III.3. Spectre Raman d'une collerette (SWNTS) synthétisée par arc avec les proportions C :Ni :Y = 94,8 :4,2 :1,0.	116
Figure III.4. Images de MET et schémas de nanotubes de carbone ouverts par (a) HNO ₃ , (b) KMnO ₄ , (c) HF / BF ₃ à température ambiante, et (d) une solution de H ₂ SO ₄ à température ambiante. [SAT1996].	117
Figure III.5. Représentation de l'oxydation par l'acide nitrique des NTCs.	119
Figure III.6. Broyeur à billes. A) Principe de fonctionnement du broyeur, B) Photographie du broyeur planétaire premium line de l'équipe HP-HT du LSPM, et C) Billes de différentes nature et taille.	123
Figure III.7. Evolution des spectres Raman avec la durée du broyage	125
Figure III.8. Evolution de mode RBM avec la durée du broyage	126
Figure III.9. Evolution du rapport I _G /I _D en fonction de la durée du broyage pour différentes vitesses de rotations 200 rpm, 300 rpm, 400 rpm et 500 rpm.	127
Figure III.10. Le rapport de I _G /I _D pour des SWNT non broyés et broyés en fonction de la vitesse de rotation 200rpm, 300rpm, 400rpm et 500 rpm pour une durée de traitement de 30 heures.	128
Figure III.11. Image MET des MWNTs après l'ouverture mécanique	129
Figure III. 12. Image MET présentant l'endommagement et le clivage de nanotubes multi parois produits par arc et broyé mécaniquement pendant 12h.	129
Figure III.13. Image MET montrant l'extrémité d'un nanotube, après le broyage à billes	130
Figure III.14. Spectres de Raman des nanotubes multiparois avant et après un broyage de 12 h	130
Figure III.15 Images MET de nanotubes de carbone monoparoi après broyage mécanique	131
Figure III.16. Illustration du processus de broyage où v désigne la vitesse ou l'énergie cinétique du choc bille/nanotube/bille et bille/nanotube paroi	132

Figure III.17. Illustration de deux mécanismes d'ouverture par broyage mécanique. A) en présence de défauts. B) Sans défauts. D'après [KON2004].....	133
Figure III.18. Représentation schématique du moule en graphite utilisé lors Du traitement	134
Figure III.19. Schéma gauche) photographie (droite) du four à induction.....	134
Figure III.20. Photographie du four à induction pendant le traitement	135
Figure III.21. Clichés TEM représentant à deux échelles différentes un mélange Co/SWNT (1 :1) traité à 1500 °C pendant 2 heures. Les barres d'échelle sont de 20 nm à gauche et de 2 µm à droite	136
Figure III.22. Spectres Raman des différents traitements des NTCs, (à droite) mode RBM, (à gauche) mode G.....	137
Figure III.23. Spectres de diffraction de rayons X de Co/NTC et de Co pur	139
Figure III. 24. Cycle d'hystérésis réalisé à la température ambiante avec l'échantillon Co/SWNT (1 :1) traité à 1500 °C pendant 2 heures.....	141
Figure III.25. Images MEB-FEG de: a) collerette et b) dépôt, collectés dans l'échantillon Co:10 C:90.....	143
Figure III.26. Spectres e Raman de: a) collerette et b) dépôt, collectés dans l'échantillon Co:10 C:90.....	143
Figure III.27. Spectres Raman de la collerette a), et du dépôt de cathode b) obtenus dans l'échantillon Co:10 S:1 C:89.....	144
Figure III.28. Images de la collerette obtenue dans l'échantillon Co:10 S:1 C:89.....	145
Figure III. 29. Images MET de MWNTs obtenus dans l'échantillon Co:10 S:1 C:89.....	146
Figure III.30. Caractéristiques du plasma calculées sous les conditions C(94.8 at%) Co(4.2 at%) S(1.8×10^{-5} at%) , P = 660 mbar et T =5000 K.....	147
Figure III.31. Clichés MEB de nanotubes de carbone synthétisés par arc électrique en présence de différents pourcentages massiques d'yttrium. a) Co:5 Y:5 C:90 b) Co:10 Y:10 C:80.....	148
Figure III.32. Images de MEB-FEG de a) collerette a deux échelles, b) dépôt cathodique. Composition de l'anode (Co:16.74 Y:6.03 C:77.23)	149
Figure III.33. Cliché TEM de nanotube de carbone partiellement rempli de cobalt issu de la collerette (Co:5 Y:5 C:90) et montré à deux échelles	150

Figure III.34. Clichés MET montrant des NTC remplis avec des nanoparticules de cobalt, obtenus dans la collerette issue de l'échantillon (Co:10 Y:10 C:80)	151
Figure III.35. Clichés MET de nanoparticules de cobalt encapsulées dans des coques de carbone Co@C obtenus avec le couple Co/Y	152
Figure III.36. Caractéristiques du plasma, calculées sous les conditions : C _{94.80} Co _{4.20} Y _{1.00} , P = 660 mbar et T = 5000 K	153
Figure III.37 Evolution de la température de fusion de certains métaux en forme nanométrique avec le diamètre de la particule. D'après [KUM2011]	153
Figure III.38. Cycles d'hystérésis mesurés à 300 K de nanotubes issus des échantillons a) Co:5 S:0.5 C:94.5, b) Co:10 S:1 C:89, c) Co:5 Y:5 C:90, et d) Co:16.74 Y:6.03 C:77.23	154
Figure III.39. Axe de facile aimantation du nickel (fcc) et du cobalt (hcp). D'après [SOU2008].....	156
Figure III.40. Cycles d'hystérésis obtenus à température ambiante pour les échantillons: a) NiYC : 4.2 1 94.8 et b) CoYC : 4.2 1 94.8	156

Chapitre IV

Figure IV.1. Illustration de la démarche suivie pendant la synthèse des nanotubes hybrides par PECVD	168
Figure IV.2. a) Image d'un substrat Si placé sur un porte-échantillon en graphite en forme de disque, b) Spectre Raman pour les deux orientations Si (100) et Si(111).	169
Figure IV.3. Cycle thermique des différentes étapes suivies pour la croissance des nanotubes hybrides	171
Figure IV.4. Les différentes géométries du catalyseur de cobalt durant la procédure de synthèse des NTC hybrides. 1) Couche de catalyseur avant le début de la synthèse, 2) Billes de catalyseur liquide peu après le début de la croissance. 3) Croissance du nanotube de carbone par la tête.....	171
Figure IV.5. Représentation schématique des substrats en coupe transversale : (a) substrat Co/SiO ₂ /Si, (b) substrat Pd/SiO ₂ /Si, (c) substrat Pd/Co/SiO ₂ /Si	172
Figure IV.6. Images MEB-FEG des films (a) 1 nm, (b) 3 nm et (c) de 10 nm, après traitement thermique à 750 °C	173
Figure IV.7. Images MEB d'un film de cobalt de 3 nm, (S1) sans recuit thermique, (S2) recuit à 450 °C et (S3) recuit à 650 °C. La taille des triangles augmente avec la température de recuit. (S4) le cobalt de 3 nm recuit à 650 °C après un traitement par plasma H ₂ pendant 10 minutes. Le temps total (prétraitements thermique et plasma) est de 30 minutes	175

Figure IV.8. Représentation schématique de la reconstruction de surface par des prétraitements thermiques et de plasma	176
Figure IV.9. Cycles d'hystérésis dans le plan pour (a) échantillon recuit à 650 °C, (b) échantillon soumis à un traitement de plasma H ₂ pour deux durées différentes: 20 minutes (symboles noirs) et 60 minutes (symboles rouges). Un champ coercitif supérieur est observé pour l'échantillon soumis à un traitement au plasma H ₂	178
Figure IV.10. Cycles d'hystérésis, dans le plan, calculés pour un grand triangle simulant la couche continue (a), des triangles petits éloignés simulant le film recuit à 650° C (b) et une étoile de Koch simulant la structure complexe obtenue après le traitement plasma H ₂ (c	179
Figure IV.11. Configurations de l'aimantation calculées pour les petits triangles proches, pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué. La grande densité de triangles induit de grands champs dipolaires. Le coût en énergie pour provoquer un retournement de l'aimantation est alors très élevé, conduisant à un large champ coercitif.....	180
Figure IV. 12. Aperçu de la morphologie de la surface de l'empilement après recuit sans plasma (a) et avec plasma (b).	181
Figure IV.13. Images de nanotubes obtenus après la phase de croissance en présence du catalyseur Co, pour les trois épaisseurs 1 nm (a), 3 nm (b) et 10 nm (c)	182
Figure IV.14. Image représentative des nanotubes hybrides Co-NTC obtenus. Les flèches indiquent les nanoparticules Co suspendues au bout des NTC.....	183
Figure IV.15. Schéma représentant les mécanismes de croissance « Tip growth » et « Base growth ».....	183
Figure IV.16. Cycles d'hystérésis pour les trois couches d'épaisseur 1, 3 et 10 nm dans les deux configurations où le champ magnétique est appliqué dans le plan du film (noir) et perpendiculairement à ce plan (rouge).	185
Figure IV.17. Panel gauche : Image de l'échantillon après la synthèse des nanotubes hybrides. Noter le fait que la croissance se fait sur toute la surface du wafer. Panel central : frontière entre forêt des nanotubes et le substrat, la trace claire est laissée par les pinces qui bloquent l'échantillon sur le porte-substrats. Panel de droite : aperçu d'une zone de NTC hybrides montrant la forte densité des nanotubes	186
Figure IV.18. Image MEB-FEG de quelques nanotubes remplis par un composé CoPd.	187
Figure IV.19. Modèle proposé pour la croissance des MWCNTs remplis de nanofils Co/Pd. (a) Deux bicouches Pd/Co et Co/Pd sont déposées sur substrat de Si/ SiO ₂ , (b) Transformation de la couche catalyseur métallique en nanoparticules par	

prétraitement, (c) Décomposition du CH ₄ sur la surface du catalyseur. D'après [HAY2007]	187
Figure IV.20. Images MET de quelques nanotubes de carbone avec le composé CoPd	188
Figure IV.21. Spectre RAMAN réalisé sur l'échantillon CoPd/CNT.....	188
Figure IV.22. Cycles obtenus avec un champ magnétique appliqué dans le plan et en dehors du plan, à température ambiante	189
Figure IV.23. Cycles obtenus avec un champ magnétique appliqué dans le plan et en dehors du plan, à 200 K.....	190

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 Etat de l'art sur le remplissage in-situ de nanotubes par PECVD..	7
---	---

Chapitre II

Tableau II.1. Caractéristiques des éléments composant les deux électrodes.....	77
Tableau II.2. Paramètres de la synthèse de NTC par arc électrique.	80
Tableau II.2. Conditions expérimentales pour la synthèse de NTC par PECVD. . .	96

Chapitre III

Tableau III.1 Conditions expérimentales utilisées pour l'ouverture des nanotubes ..	124
Tableau III.2 Température de fusion T_{fusion} et tension de surface de quelques éléments ou composés. La dernière colonne indique s'il y a mouillage ou non. D'après [DUJ1998].	136
Tableau III.3 Température de fusion T_{fusion} et tension de surface de quelques métaux. D'après [Web1]	137
Tableau III.4 Proportions de poudres composant l'anode	142
Tableau III.5 Les valeurs des champs coercitifs et le rapport de M_r/M_s obtenus à température ambiante pour différents échantillons	155

Chapitre IV

Tableau IV. 1: Valeurs de la Rugosité (RMS) avec des images AFM des surfaces des couches Co d'épaisseur 1 nm (a), 3 nm (b) et 10 nm (c), avant (couches brutes) et après traitement thermique à 750 °C	174
--	-----

Introduction
Générale

Introduction générale

Après la découverte des nanotubes de carbone (NTC) par Iijima en 1991, ce nouveau matériau a suscité beaucoup d'attention en raison de ses propriétés physiques remarquables. Ce sont des propriétés mécaniques extrêmes, des propriétés électriques, d'émission sous champs couplées à une grande stabilité chimique. Ces propriétés justifient à elles seules la place qu'occupent les nanotubes depuis plus d'une vingtaine d'années comme briques élémentaires dans la recherche mondiale en nanoscience et en nanotechnologie plus particulièrement. De façon parallèle, la technologie des aimants permanents a réalisé des progrès considérables en passant des composés de type AlNiCo dans les années 40, aux composés de type SmCo dans les années 60-70, puis aux aimants à base de NdFeB dans les années 80. Depuis, de nouvelles solutions de rupture technologique sont attendues comme la préparation des particules ferromagnétiques présentant des rapports d'aspect élevés, conduisant à des énergies d'anisotropie de forme, également élevées. Des méthodes de confinement d'éléments ferromagnétiques, comme le fer dans de l'alumine poreuse, furent alors proposées dans les années 2000 pour architecturer un réseau aligné de nanofils magnétiques en vue de préparer des dispositifs de spintronique et plus spécifiquement de la mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) et des dispositifs logiques magnétiques. Les alumines poreuses utilisées comme moules sont obtenues par oxydation anodique d'un film d'aluminium et conduisent à la formation spontanée d'un réseau quasi-régulier de nano pores. La densité des pores est imposée par la physique du procédé alors que leur diamètre est ajusté dans le domaine entre 20 et 100 nm, par les conditions d'oxydation. Les nanotubes de carbone avec une cavité centrale de quelques (1 à 10) nanomètres de diamètre offrent une alternative intéressante et un confinement ultime pour les matériaux magnétiques à conditions que certains verrous à ce type de confinement soient levées. Deux procédés ont été développés au LSPM pour produire les nanotubes de carbone et ferons l'objet de cette étude. C'est d'abord le procédé par décharge de plasma d'arc qui utilise des électrodes composites à base de graphite spectroscopiquement pur, mélangé à des métaux de transition, utilisés soit comme catalyseurs, soit comme agent de remplissage. Ce procédé conduit à des nanotubes mono ou multi feuillets et peut être également utilisé pour remplir les nanotubes par du cobalt par exemple par la voie *in situ*. Le choix judicieux des paramètres de l'arc peuvent ainsi conduire à la synthèse et au remplissage simultané des nanotubes. Parmi ces paramètres nous pouvons citer la concentration en cobalt

ou l'ajout d'un co catalyseur comme des terres rares à l'exemple de l'yttrium ou enfin l'utilisation de promoteurs de remplissage comme le soufre. La voie *ex situ* est également possible, après la synthèse des nanotubes par arc électrique, on procède à leur ouverture et à leur remplissage. Si l'arc électrique permet de produire des nanotubes d'excellente qualité structurale, la sélectivité de ce procédé reste faible et beaucoup de sous produits sont présents avec les nanotubes. De même, l'arc ne permet pas une auto organisation des nanotubes mais conduit plutôt à des structures en fagots enchevêtrées. C'est en cela que le dépôt physique en phase vapeur (PVD), couplé au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) offrent une alternative intéressante pour produire des nanotubes et/ou des nanofils alignés perpendiculairement à un substrat. Dans le contexte du magnétisme, le catalyseur de croissance sera un métal ferromagnétique qui sera nanostructuré à l'intérieur des nanotubes en forme d'un réseau de nanofils. La présence d'une mince couche de carbone, d'épaisseur atomique à l'extérieur de chaque nanofil, permet de protéger ce dernier de l'oxydation et assure une stabilité à plus long terme quant aux propriétés magnétiques tout en évitant des phénomènes de type bias-exchange entre les couches d'oxyde et de métal. Ainsi, l'objectif de cette thèse est de proposer un procédé permettant de produire des hybrides nanotubes/cobalt et d'étudier leurs propriétés magnétiques. Le manuscrit est organisé en quatre chapitres. Dans le **Chapitre I**, un bref survol de l'histoire des nanotubes de carbone sera d'abord donné, puis leurs différentes structures, propriétés et applications potentielles seront présentées. Nous détaillerons les procédés de synthèse et la possibilité de remplir les nanotubes par différents types de composés pendant ou après leur synthèse. L'étude magnétique des nanotubes hybrides sera également discutée à la lumière des résultats publiés dans la littérature. Dans le **Chapitre II**, une description détaillée des dispositifs de synthèse de nanotubes "vides" ainsi que la présentation des outils de caractérisation de ces nanotubes seront données. Plus particulièrement, nous décrirons deux réacteurs de synthèse : le premier par plasma d'arc électrique et le second utilise le dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) pour produire des nanostructures ordonnées. Dans le **Chapitre III**, nous décrirons la synthèse de nanotubes hybrides par le procédé à arc électrique. Deux protocoles de synthèse seront développés pour incorporer du cobalt dans les nanotubes de carbone. Dans le premier protocole, l'insertion se fait *ex situ* après ouverture des nanotubes par broyage mécanique ou "Ball Milling". Dans le second protocole, nous avons cherché à préparer les NTC hybrides *in situ* en modifiant les conditions de l'arc. Les mesures magnétiques réalisées par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM), permettront d'obtenir les cycles d'hystérésis correspondants à chaque échantillon. Dans le **Chapitre IV**, nous proposons d'étudier la

Introduction générale

synthèse de nanotubes hybrides par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma en utilisant le cobalt pur Co ou un bi catalyseur cobalt-palladium Co/Pd où le palladium servira de promoteur pour le remplissage. Différents paramètres comme l'épaisseur de la couche originelle de catalyseur, les conditions de son démouillage par prétraitement thermique et plasma et la formation de nanostructures propices à la croissance des nanotubes seront discutés. D'autres paramètres comme la composition du mélange gazeux CH_4/H_2 , la puissance micro onde, la pression totale des gaz, leurs débits et la température du substrat seront également discutés. Nous comparerons les échantillons réalisés dans différentes conditions du point de vue des propriétés structurales des nanotubes hybrides ainsi que de leurs propriétés magnétiques statiques. Nous finirons le manuscrit par une **conclusion générale** qui reprendra les principaux résultats de ce travail, tout en proposant des pistes pour améliorer le remplissage et la verticalité des nanotubes.

Chapitre I

Etude bibliographique

Sommaire

Chapitre I	4
Etude bibliographique	4
I.1 Formes allotropiques du carbone	6
I.2 Structure des nanotubes de carbone	11
I.2.1 Différentes familles de nanotubes	11
I.2.2 Organisation des nanotubes de carbone	13
I.2.3 Propriétés des nanotubes	18
I.3 Méthodes de synthèse de nanotubes de carbone	21
I.3.1 Synthèse par décharge d'arc	22
I.3.2 Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	28
I.3.3 Synthèse par PECVD	30
I.4 Remplissage des nanotubes de carbone	33
I.4.1 Remplissage <i>in situ</i>	35
I.4.2 Remplissage <i>ex situ</i>	41
I.5 Propriétés magnétiques des nanotubes hybrides	48
I.6 Conclusions	54
I.7 Bibliographie	56

Les nanostructures carbonées se déclinent en trois grandes classes selon la dimensionnalité de l'objet carboné. Ce sont d'abord les objets (0D), encore appelés fullerènes qui furent découverts en 1986. Puis les objets (1D) incluant les nanotubes multi et mono feuillets découverts respectivement en 1991 et 1993. Enfin, les objets (2D) incluant le graphène avec un plan idéalement mono atomique qui a été découvert en 2004. Parmi ces nano-objets les nanotubes de carbone (NTC) occupent une place à part en raison de leurs nombreuses propriétés physiques et chimiques remarquables à l'échelle du nanomètre [SAI1998]. En dépit d'une littérature très abondante sur les nanotubes, nous effectuerons ici une synthèse bibliographique assez générale. Ainsi, après un bref survol de l'historique des nanotubes de carbone et la présentation de leurs différentes structures, propriétés et applications potentielles, nous détaillerons les principaux procédés de leur synthèse. Parmi ceux-ci, nous insisterons sur les procédés par arc électrique et par PECVD qui ont été utilisés dans ce travail pour produire des nanotubes de carbone et contrôler leur confinement. L'effet du confinement le plus évident est représenté par la restriction spatiale dans les canaux vides des NTCs. Ces canaux en forme tubulaire et de taille nanométrique peuvent être utilisés comme cavités pour confiner d'autres composés ou éléments en forme de métaux, matériaux magnétiques, semi-conducteurs, supraconducteurs... dans leur espace intérieur aboutissant ainsi à de nouveaux matériaux hybrides ayant de nouvelles propriétés physiques, différentes de celles des nanotubes de carbone vides. Cette thématique a fait l'objet de nombreuses études [KOS2002] [COR2004], [PAN2007], [ABB2009], [ZHA2011], [BAA2013], [NGU2013]. La possibilité de remplir les nanotubes par différents types de composés ouvre ainsi la réalisation et l'étude de nouveaux objets de la physique en forme de nanofils où les atomes du composé sont confinés à une très faible dimension [YAN2003], [WEI2004], [MON2006]. Ces objets hybrides ont été proposés comme support dans le domaine de la catalyse hétérogène car ils offrent un rapport surface sur volume beaucoup plus important par rapport à des supports classiques.

I.1 Formes allotropiques du carbone

De tous les éléments constituant l'univers, le carbone revêt une importance particulière car il constitue l'élément primordial dans la composition des organismes vivants et en particulier de l'ADN qui permet de reproduire des cellules. L'importance du carbone réside aussi dans la richesse de sa chimie due à sa capacité de former des liaisons simple, double ou triple conduisant à différentes formes allotropiques de propriétés physiques fondamentalement différentes. A l'état fondamental, le carbone adopte une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ ($Z=6$). A l'état excité, le carbone voit sa couche externe composée de $2s^1 2p^3$ ce qui aboutit à trois hybridations possibles pour le carbone : sp (linéaire), sp^2 (plane) et sp^3 (tri dimensionnelle). C'est cette richesse qui permet au carbone d'exister sous différentes formes allotropiques avec une structure cristallographique et électronique chaque fois différente. La Figure I.1, donne une classification synoptique de ces différentes formes allotropiques à la fois naturelles et synthétiques. A l'état naturel, le carbone est présent sous deux formes cristallines : le diamant et le graphite. Dans le **diamant**, les atomes sont hybridés sp^3 et se répartissent au sein de deux réseaux cubiques à faces centrées, de sorte qu'un atome soit lié à quatre voisins. En revanche, dans le graphène, les atomes sont hybridés sp^2 et sont disposés en deux dimensions (2D) de l'espace. Le **graphite** est un empilement de feuillets de graphène liées par des liaisons de type Van der Waals. Le graphite est la forme de carbone la plus abondante sur terre et la plus stable thermodynamiquement, dans les conditions normales de température et de pression. En plus des formes cristallisées du carbone comme le graphite et le diamant, le carbone existe également sous la forme aciniforme à l'exemple des suies ou du noir de carbone issu de la combustion des hydrocarbures. Ces formes ne sont pas cristallines car le carbone y est le plus souvent sous une forme amorphe ou mal cristallisée.

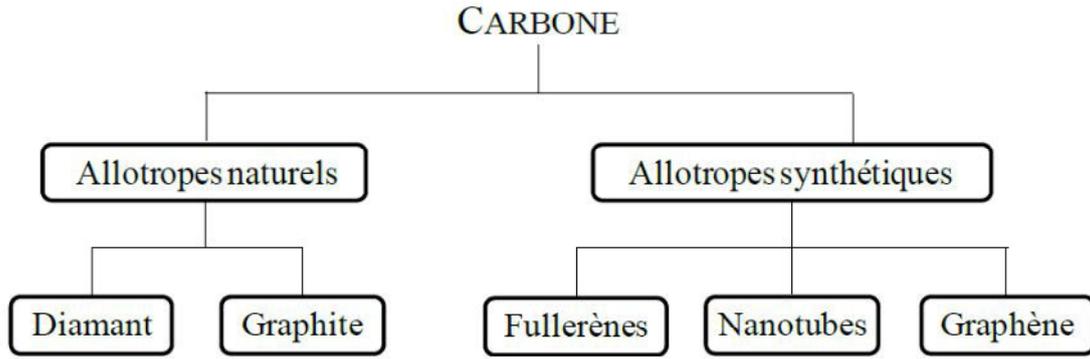


Figure I.1. Différentes formes allotropiques du carbone, d'après [GAR2010].

En 1985, une nouvelle forme à zéro dimension de l'espace (0D) était découverte par Kroto *et al.* [KRO1985] et fût baptisée fullerene. Les **fullerènes** dont la molécule C_{60} aussi appelée « buckminsterfullerene », est la représentante sont des molécules en forme de cage constituée d'une monocouche d'atomes comme montré sur la Figure I.2. Cette découverte sera récompensée par le prix Nobel de chimie en 1996. Le fullerène le plus abondant est le C_{60} avec 12 pentagones et 20 hexagones en forme d'un ballon de football. D'autres molécules de la même famille ont été découvertes par la suite, parmi lesquelles le C_{70} (25 hexagones, 12 pentagones), le C_{80} (30 hexagones, 12 pentagones) et toute autre molécule de formule chimique C_{2n} avec $(2n-20)/2$ hexagones et toujours 12 pentagones, en parfait accord avec le théorème d'Euler qui stipule qu'on peut fermer toute structure avec 12 pentagones et un nombre pair d'hexagones. Quand le nombre entier n devient très grand ($C_{1\ 000\ 000}$), la forme du fullerène tend alors vers celle d'un **nanotube de carbone** comme illustré sur la figure I.2. Bien que des micrographies de nanotubes de carbone sont disponibles déjà avant les années 90, notamment à travers les travaux de Oberlin & Endo [OBE1976] et de Radushkevich [RAD1952], ce n'est que depuis l'analyse détaillée des produits de l'arc électrique, que Sumio Iijima, spécialiste en microscopie chez NEC, identifie de façon irrévocable en 1991 les nanotubes de carbone multiparois MWNT, (Multi Wall Nano Tube) [IIJ1991]. En 1993, Iijima et Ichihashi chez NEC [IIJ1993], et Bethune *et al* chez IBM [BET1993] rapportent parallèlement la première fabrication de nanotubes mono-parois (SWNT, pour Single Wall Nano Tube). Ces deux synthèses étaient

réalisées dans un réacteur à arc électrique en mélangeant du graphite avec un catalyseur en forme de métal de transition (Ni, Co et Fe). Lorsque le carbone gazeux se condensait dans la zone la plus froide du réacteur, les nanoparticules de métal servaient de « germes » à partir desquelles les nanotubes pouvaient croître.

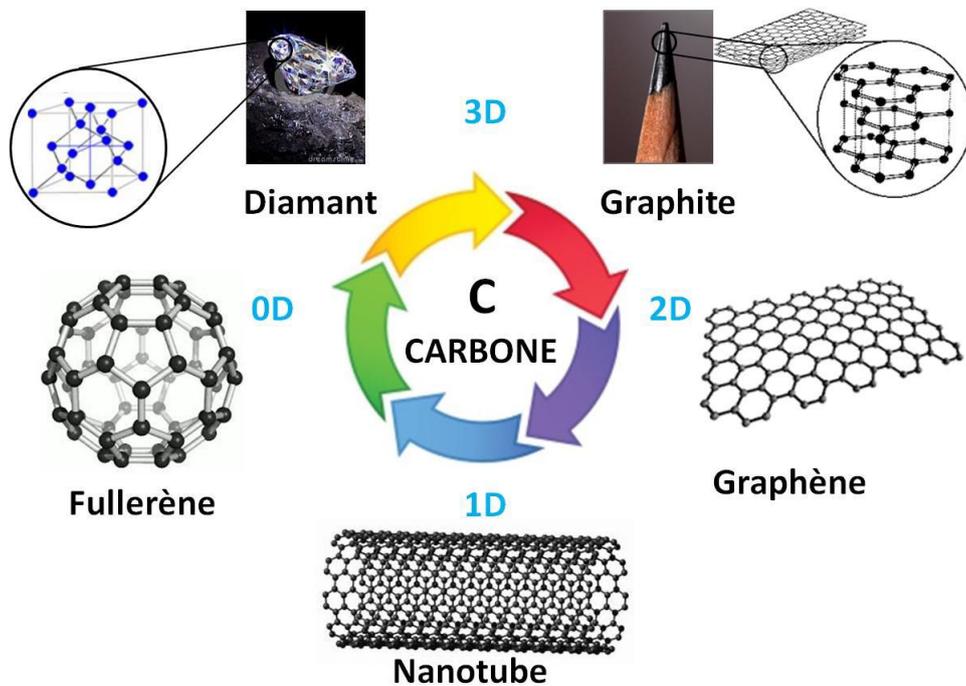


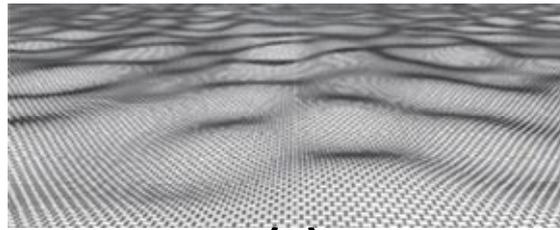
Figure I.2. Différentes structures cristallographiques en 0D, 1D, 2D et 3D du carbone naturel et synthétique.

Depuis ces travaux, les nanotubes font l'objet d'un immense intérêt scientifique car ils constituent désormais les briques élémentaires que ce que l'on appelle la "nanotechnologie". En effet, les nanotubes offrent un impressionnant rapport longueur/diamètre et sont de ce fait quasi unidimensionnels.

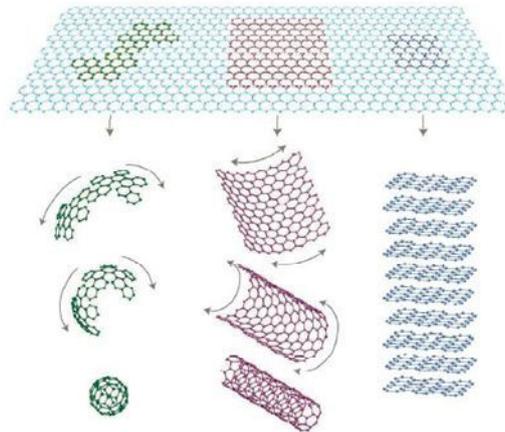
Une autre forme allotropique du carbone découverte plus récemment est le **graphène**. Le graphène est un matériau bidimensionnel composé uniquement de carbone disposé en plan idéalement monoatomique. Théoriquement, un cristal idéal purement bidimensionnel (2D) ne peut pas exister. En effet, il y a plus de 70 ans, les travaux de Peierls et Landau ont démontré que tout système strictement 2D est

thermodynamiquement instable. Or le graphène est bien un cristal 2D mais plongé dans un espace 3D, l'espace ordinaire: les fluctuations thermiques peuvent se développer non seulement dans le plan, mais également hors du plan. En réalité, l'apparition de vaguelettes statiques (en anglais "ripples") à la surface du graphène stabilisent ce dernier comme sur montré schématiquement sur la Figure I.3.a. Matériellement, le graphène a été isolé pour la première fois par l'équipe d'Andre Geim à l'université de Manchester en 2004 et fût récompensé par le prix Nobel de physique en 2010. L'expérience fondatrice utilisée par l'équipe de Geim utilise la méthode d'exfoliation mécanique (dite méthode du scotch) où le graphène est retiré du graphite par micro-clivage en appliquant simplement un ruban adhésif sur ce dernier. Le grand intérêt que porte la communauté scientifique pour ce matériau est du à sa structure cristalline et électronique qui lui confèrent des propriétés physico-chimiques extraordinaires. 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 $a = 1.42 \text{ \AA}$. Comme le montre la Figure I.3.b [GEI2007] la structure du graphène permet de modéliser celle des autres matériaux carbonés.

D'autres structures du carbone sont possibles. Certaines ont été synthétisés telles que les nanocornets ou nanohorn [GEN2002], des feuillets roulés en spirale (nanoscrolls) ou encore des combinaisons de ces différentes structures (des bourgeons de fullerènes à la surface de NTC dits nanobuds, des fullerènes encapsulés dans le cœur central des NTC dits nanopeapods [SMI1998], [SUE2003], des cages de carbone formées de plusieurs feuillets de carbone empilés à la manière d'un oignon [SER2001], [SCH2003]. **D'autres formes** du carbone, composées de structures tri-périodiques infinies en forme de cycles (5, 6, 7) sont des phases métastables non observés encore expérimentalement. Nous pouvons citer l'exemple des Schwartzènes ou des nanotubes Haeckelites montrés sur la Figure I.4 qui attestent d'une richesse extraordinaire du carbone.



(a)



(b)

Figure I.3. (a) Vue d'artiste d'une feuille de graphène, basée sur des données de microscopie électronique en transmission. Les vaguelettes statiques ont une hauteur d'environ 1 nanomètre et une taille latérale d'environ 10 nanomètres. (b) Le graphène, modèle de base des autres matériaux du carbone. D'après [GEI2007].

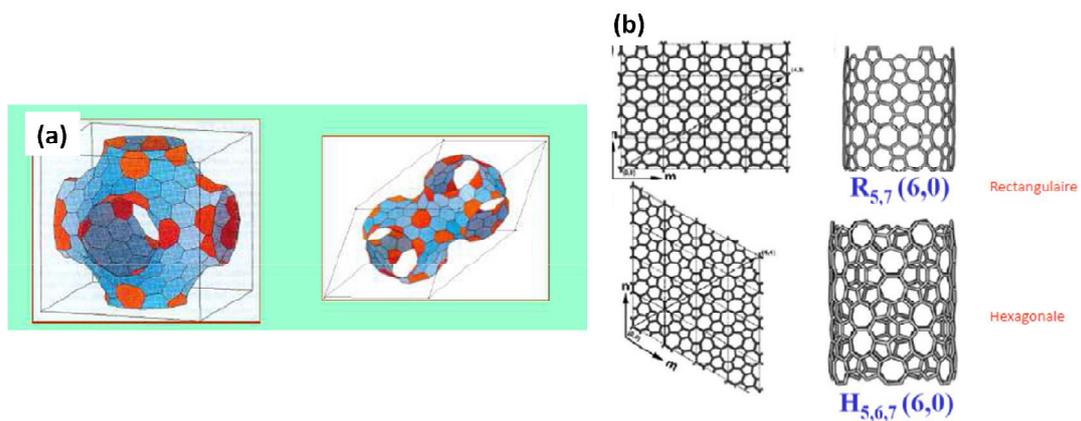


Figure I.4. Structures hypothétiques du carbone. a) Schwartzènes et (b) nanotubes Haeckelites.

I.2 Structure des nanotubes de carbone

I.2.1 Différentes familles de nanotubes

Un nanotube de carbone est simplement un cylindre creux constitué d'un plan unique de graphène enroulé sur lui-même autour d'un axe, comme illustré sur la Figure I.5. Dans cette structure, les atomes de carbone présentent une hybridation sp^2 avec une courbure locale due à l'enroulement, si bien qu'il est généralement admis d'attribuer une hybridation $sp^{2+\epsilon}$ au carbone composant un nanotube de façon à tenir compte de la courbure locale. Chaque atome de carbone est ainsi lié de façon covalente avec trois atomes voisins laissant ainsi un électron dans chaque orbitale p_z perpendiculaire au plan des atomes. Structurellement, les nanotubes sont à la fois des molécules unidimensionnels (1D) et des cristaux.

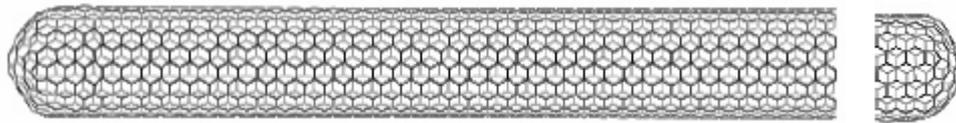


Figure I.5. Structure idéale d'un nanotube de carbone.

Ces molécules géantes ont un diamètre de l'ordre du nanomètre et une longueur, pouvant atteindre plusieurs micromètres. Idéalement, un nanotube est fermé à ses deux extrémités par deux demi fullerènes qui apportent chacun six pentagones et une courbure positive nécessaire à la fermeture en accord avec le théorème d'Euler. Une autre manière de concevoir un nanotube est de le considérer comme un fullerène que l'on allonge en y insérant toujours des couches successives d'hexagones, on parle alors de fullerène géant. Comme montré sur la Figure I.6, ces nanotubes peuvent s'organiser en trois grandes familles :

- (i) Les nanotubes monoparois ou monofeuillets isolés (en anglais *Single Wall Carbon Nanotubes*, SWNT).
- (ii) Les nanotubes monoparois organisés en fagots.
- (iii) les nanotubes multiparois ou multifeuillets (en anglais *Multi Wall Carbon Nanotubes*, MWNT)

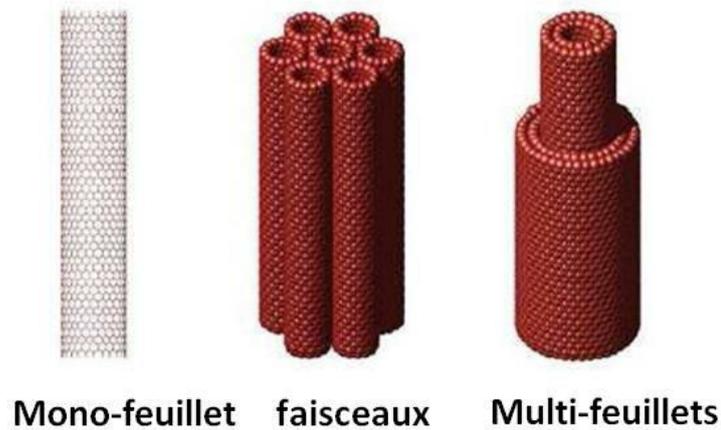


Figure I.6. Organisation des nanotubes de carbone. D'après [GUA2003].

Ainsi, le terme nanotube de carbone désigne toute structure carbonée de symétrie cylindrique, allongée et pourvue d'un canal central creux. Lorsque les nanotubes possèdent des défauts récurrents dues à une mauvaise graphitisation des parois ou bien à des fermetures internes, on ne peut plus parler de nanotube, mais plutôt de nanofibre GNF (Graphite Nano Fiber). Les GNF ont été beaucoup étudiées en parallèle aux nanotubes car elles sont synthétisées par des voies similaires. Plusieurs structures de fibres ont pu être mises en évidence. Les fibres les plus proches des NTC sont les structures de type «bamboo-like». Elles possèdent des compartiments internes fermés et formées généralement de plusieurs parois graphitiques [PHIL2006]. On peut à leur tour les regrouper en trois grandes familles (Figure I.7.) :

- (i) Les nanofibres de type ruban (ribbon like: GNF-R), où les plans de graphène sont parallèles à l'axe de croissance,
- (ii) les nanofibres de type plateau (platelet like : GNF-P), où les plans de graphène sont disposés horizontalement par rapport à l'axe de croissance, et enfin
- (iii) les nanofibres en arêtes de poisson (herringbone : GNF-H), où les plans de graphène sont empilés obliquement par rapport à l'axe de croissance. [PAR1998].

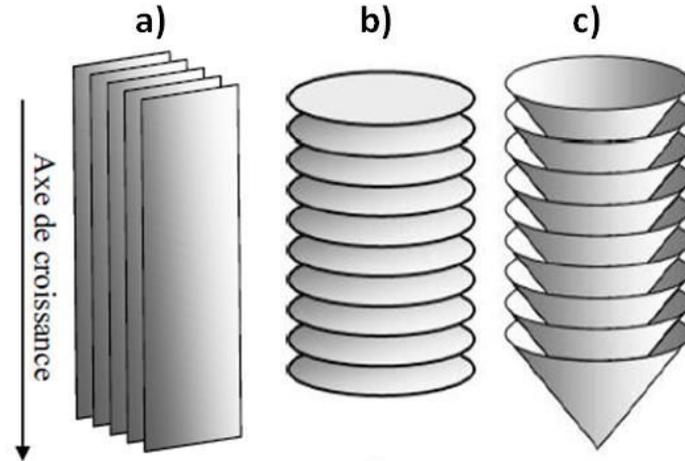


Figure I.7. Représentation schématique des principales formes de nanofibres de carbone :a) GNF-R, b) GNF-P, c) GNF-H. D'après [PHIL2006].

I.2.2 Organisation des nanotubes de carbone

I.2.2.1 Nanotubes multi-parois (MWNT)

Les nanotubes de cette famille sont constitués de plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns autour des autres, et positionnés à une distance d'environ 0.34 nm proche de la distance entre deux feuillets de graphène dans le graphite (0,335 nm). D'après les observations expérimentales, leur longueur est généralement de l'ordre du micromètre. Ces objets ont un très grand rapport d'anisométrie, c'est à dire le rapport entre leur longueur et leur diamètre, qui est de l'ordre de $10^3 - 10^5$ [GE1993]. Comme montré sur la Figure I.8., il existe deux modèles pour décrire la structure des nanotubes multifeuillets.

- Le modèle dit en "poupée russe" où les plans de graphène sont arrangés en cylindres concentriques.
- Le modèle en "parchemin" avec un seul feuillet de graphène enroulé sur lui même, comme une feuille de papier.

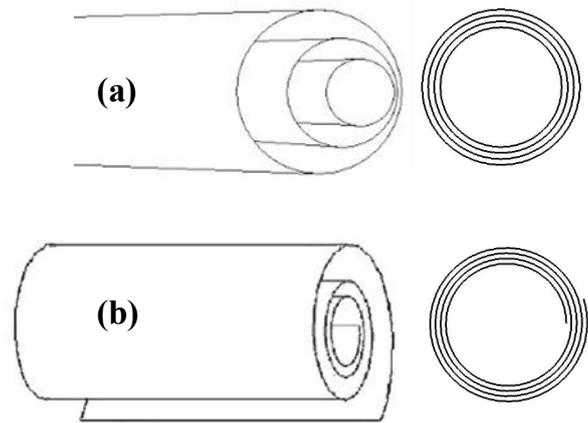


Figure I.8. Structures possibles des MWNT. (a) : type poupée russe. (b) : type rouleau de parchemin.

La structure de type "poupée russe" est la structure la plus fréquemment rencontrée, les nanotubes de type rouleau de parchemin ne fût observée que dans des conditions particulières [LI1996]. Il est très difficile de donner une gamme de dimensions pour les diamètres de MWNT. En effet, le nombre de parois donc le diamètre extérieur du nanotube D_e , mais également le diamètre intérieur D_i et la longueur L , dépendent fortement du procédé choisi et des conditions de synthèse. Les paramètres L , D_i et D_e sont par ailleurs très hétérogènes, même au sein d'un échantillon issu d'une même synthèse. A partir de la mesure du diamètre externe et connaissant la distance entre les parois des tubes, on peut facilement déterminer le nombre N de tubes constituant le multi feuillet par la relation (1):

$$N = 1 + (D_{\text{outer}} - D_{\text{inner}}) / 2\delta \quad (1)$$

Où δ est la distance inter-parois du nanotube, typiquement 0.34 nm.

De façon générale, le diamètre interne du nanotube multi parois D_i peut varier entre 5 et 20 nm, alors que le diamètre externe D_e varie de 10 à 100 nm et la longueur de ~ 100 nm à plusieurs micromètres. Dans la famille des MWNT, on distingue plusieurs sous-catégories :

- Les nanotubes double-parois (double-walled) DWNT aux propriétés particulières à l'interface entre mono et multiparois ;

- Les nanotubes de type bambou (bamboo-like) qui présentent une compartimentation due à la fermeture d'un ou plusieurs plans de graphène compris dans le tube et ceci de façon répétée, voire régulière,
- Les nanotubes entortillés (coiled) qui sont des nanotubes multiparois classiques présentant des heptagones et des pentagones à intervalles réguliers. Ces défauts participent à la courbure positive des nanotubes pour les pentagones et négative pour les heptagones. Si ces défauts sont réguliers, ils forment une hélice.

Dans tous les types de MWNT, Il y a des interactions électrostatiques appelées « lip-lip interactions » qui s'installent et contribuent à stabiliser la structure finale [BUO1998].

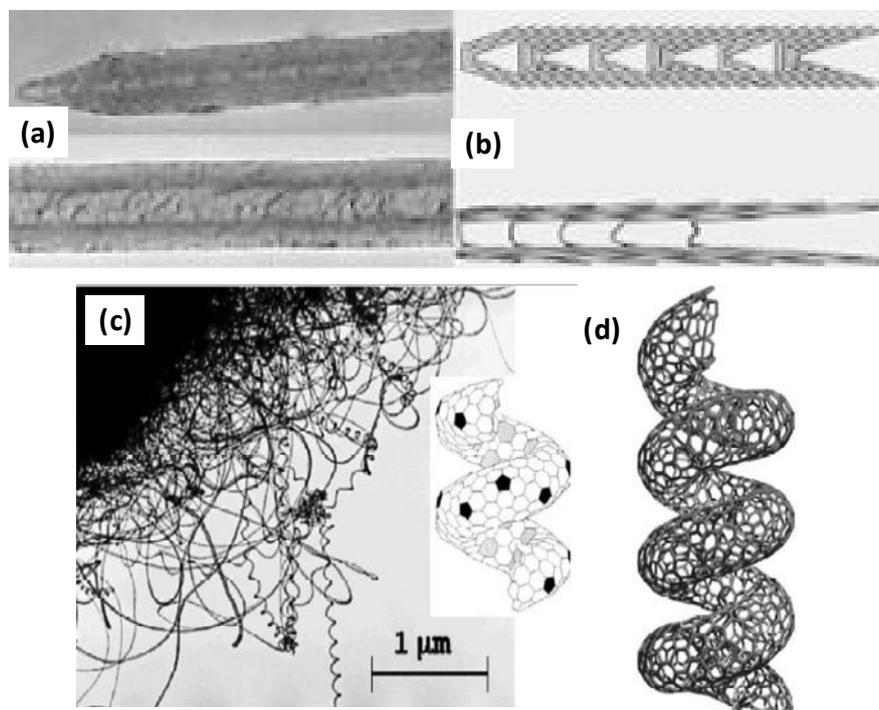


Figure I.9. Clichés TEM et structures de nanotubes de type bambou (a) et (b) et nanotubes entortillés (c) et (d). D'après [BON2014] et [LAM1995].

I.2.2.2 Nanotubes mono-paroi (SWNT)

Comme précédemment mentionné, les nanotubes mono paroi ou SWNT ont parallèlement été découverts par Bethune *et al.* [BET1993] et par Iijima [IJJ1993]. Comme leurs nom l'indique, les nanotubes monoparois sont constitués d'un unique feuillet de graphène enroulé sur lui-même, décrivant une géométrie tubulaire. Ainsi, de la structure 2D du feuillet de graphène, on obtient un SWNT avec une structure

cylindrique unidimensionnelle (1D) creuse, fermée ou non à ses deux extrémités mais pouvant comporter des défauts dans le cas d'un nanotube réel. L'enroulement de la feuille de graphène va définir la structure et les propriétés du nanotube formé. Ainsi, la structure d'un nanotube monoparoie est déterminée par son diamètre et sa longueur mais aussi par son hélicité encore appelée chiralité. Cette chiralité définit la façon dont le feuillet de graphène est enroulé autour de son axe, comme le montre la Figure I.10.

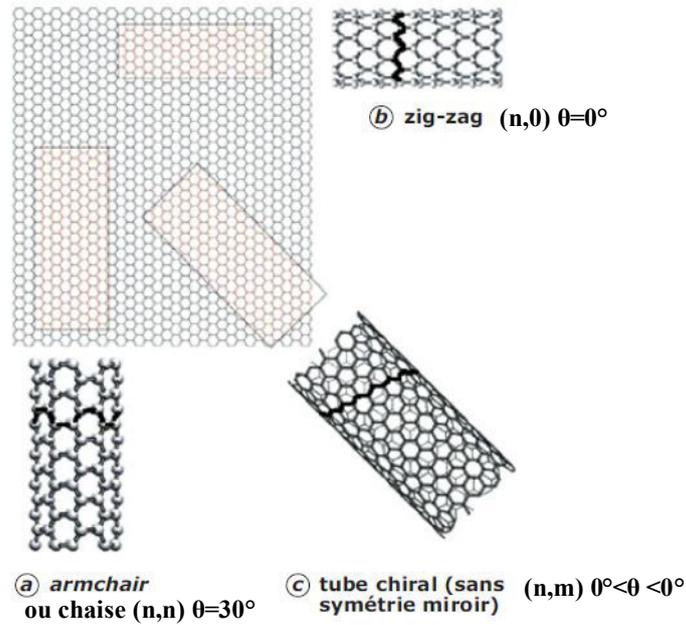


Figure I.10. Représentation schématique des différents types de nanotubes monoparoie selon le type d'enroulement. [SAI1998].

L'angle de chiralité θ détermine l'orientation de la feuille de graphène par rapport à l'axe du nanotube (Figure I.10). Si θ vaut zéro, le nanotube est appelé "zigzag"; si θ vaut 30° , le nanotube prend le nom de "chaise" ou "armchair" (Figure I.10). 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 strictement 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 leurs propriétés électroniques qui varient entre le métal et le semi-conducteur. Ces différents types de symétrie (armchair, zigzag et chiral) sont caractérisés par l'emploi de deux indices (n, m), dits indices de chiralité ou indices de

Hamada. Pour cela, on définit une base (a_1 et a_2) dans le plan du graphène et on introduit un vecteur appelé vecteur chiral $C_h = n.a_1 + m.a_2$ et l'angle de chiralité θ . La Figure I.11. représente un feuillet de graphène défini par les vecteurs directeurs a_1 et a_2 . Prenons un point quelconque O sur la surface du nanotube et faisons le tour du tube dans un plan perpendiculaire à son axe de manière à revenir à notre point de départ (trajet $O \rightarrow M$, cf. Figure I.11). Pour définir la symétrie de l'enroulement du feuillet de graphène autour de l'axe, il suffit alors de décomposer le vecteur dans la base où n et m sont des entiers. Il s'agit des indices de chiralité. On nomme θ l'angle entre les vecteurs (appelé angle de chiralité). La symétrie d'un nanotube (n, m) peut également être caractérisée par la valeur de cet angle, comprise entre 0 et 30° [THO2001], [GAR2010].

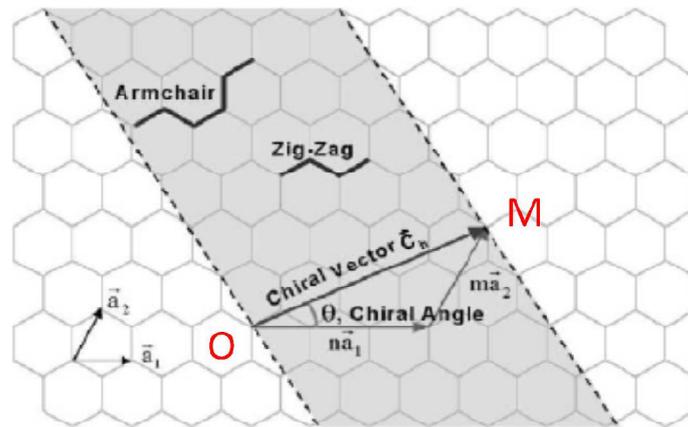


Figure I.11. Schéma montrant comment un feuillet de graphène s'enroule pour former un nanotube, d'après [THO2001]. Certaines directions particulières du vecteur chiral correspondent à un nanotube non chiral, armchair ou zigzag).

La bande délimitée par les pointillés représente alors un nanotube de chiralité donnée par les deux indices n, m et le vecteur chiral enroulé de façon à ce que les bouts du vecteur se rejoignent. En raison des forces de Van der Waals, les SWNTs ont tendance à s'agglomérer pour former des fagots, ou "bundles". Le nombre de tubes dans un fagot est variable entre 5 et 100 nanotubes selon la méthode et les conditions de synthèse. La Figure I.12. montre deux organisations en fagots de nanotubes mono parois produits par arc au LSPM à l'Université Paris 13 et par ablation par laser pulsée dans l'équipe de Smalley à l'Université de Rice.

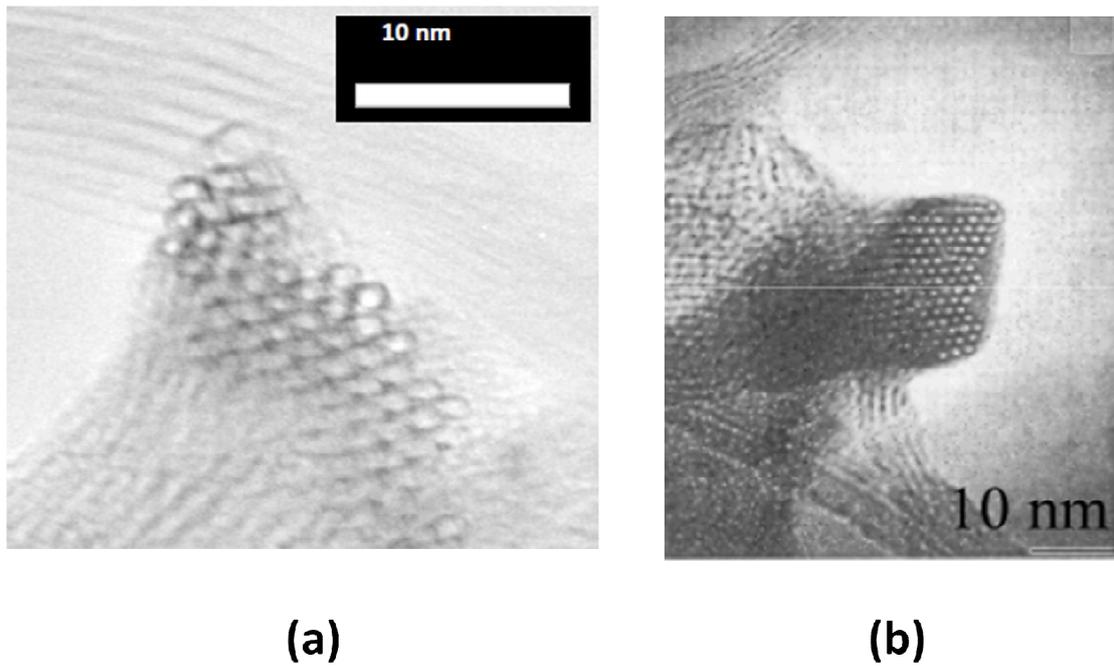


Figure I.12. Nanotubes mono-parois en fagots, (a) Arc électrique [FAR2007] et (b) Laser [THE1996].

I.2.3 Propriétés des nanotubes

Un nanotube de carbone mono paroi constitue une macromolécule hautement anisotrope : avec un diamètre de l'ordre du nm et une longueur de l'ordre du μm , le rapport d'anisotropie est typiquement de plusieurs milliers. Si les nanotubes sont actuellement étudiés dans les laboratoires de recherche, c'est en particulier parce qu'ils exhibent des propriétés inégalées dans plusieurs domaines. Tout d'abord, mécaniquement les nanotubes sont extrêmement résistants. Des mesures expérimentales du module de Young annoncent des valeurs de l'ordre de 1.3 à 1.8 Tpa, ce qui est supérieur à n'importe quel autre matériau connu [SU2000]. Ils peuvent être courbés très facilement sans rompre, et être tressés ou tissés pour former de nouveaux matériaux. Ils peuvent être également incorporés en petites quantités dans des matrices en polymère afin de renforcer mécaniquement ces dernières. De nombreuses recherches visent à exploiter les propriétés électriques des nanotubes, notamment dans le domaine de l'électronique. En effet, suivant leur hélicité, les nanotubes sont conducteurs ou semiconducteurs, avec un « gap » semblable à celui du silicium. Certains chercheurs envisagent de développer une « électronique

moléculaire », dans laquelle les fonctions remplies actuellement par des composants creusés dans le silicium seraient remplies par les nanotubes. Les nanotubes conducteurs remplaceraient les fils de cuivre, tandis que les semi-conducteurs formeraient des composants fonctionnels et logiques avec des performances supérieures à celles du silicium. Toutefois, la production de tels composants, représente un réel défi. En effet, la synthèse développée devra permettre de produire à faible coût des nanotubes identiques avec une hélicité unique et parfaitement contrôlée. Les premières applications des nanotubes ont été dans le domaine de l'électronique passive en tant que générateurs d'électrons en raison de leur pointe confinée sur quelques atomes. Cette finesse de la pointe présente un excellent pouvoir d'émission sous champ électrique. D'autres applications ont été proposées comme les lampes lumineuses, les cathodes froides, les sources portables de rayons, ou enfin les écrans plats. La surface spécifique des nanotubes de carbone est élevée, ce qui confère aux CNT de bonne capacité d'adsorption. Celle-ci avoisine les 2700 m²/g pour les nanotubes mono-feuillet et est en général inférieure à 1300 m²/g pour les nanotubes multi-feuillets [G.BAN2010]. Par ailleurs, les nanotubes de carbone présentent une excellente inertie chimique et une très bonne stabilité à haute température sous atmosphère inerte. Ils sont ainsi insolubles dans les solvants organiques et dans l'eau. Les nanotubes de carbone possèdent également des propriétés chimiques attrayantes. Il est en effet possible de fonctionnaliser leur surface extérieure par greffage moléculaire [MOR2006] ou d'intercaler des atomes ou des molécules par dopage et intercalation inter-tubulaire entre les nanotubes mono-feuillets d'un faisceau. Cette approche sert par exemple à contrôler les propriétés électroniques des nanotubes semi-conducteurs. Il est également possible de remplir par capillarité le canal central des nanotubes de carbone mono ou multi-feuillets par des atomes ou des composés cristallins de façon à obtenir des nanofils encapsulés. On peut encapsuler à l'intérieur d'un nanotube des métaux, [PIE1994] et également aussi des molécules comme les fullerènes (C₆₀). Un NTC rempli de C₆₀ est appelé « peapods » fut découvert pour la première fois par Smith *et al.* [SMI1998] comme montré sur la Figure I.13. Des métallobullerènes peuvent être aussi encapsulés dans les SWNT conduisant à un réseau périodique où des atomes peuvent être observés et analysés de manière isolée.

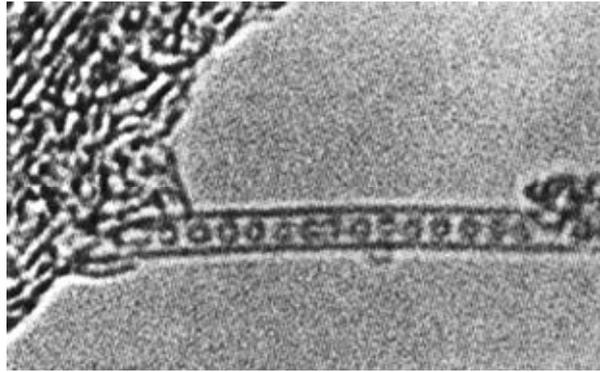


Figure I.13. Fullerène encapsulé à l'intérieur d'un nanotube, appelé « peapods » [SMI1998].

Grâce à leurs propriétés exceptionnelles, les nanotubes de carbone ont suscité un énorme intérêt dans le monde de la recherche. Cet intérêt tout particulier est porté à l'intérieur (canal vide) et à l'extérieur (surface) des nanotubes de carbone [UGA1996], [TAN2007]. Des nombreuses approches ont été étudiées, dans le but ultime de maîtriser et de développer de nouvelles propriétés en vue d'ouvrir aux nanotubes de carbone une voie vers une plus vaste gamme d'applications. On trouve notamment quatre voies génériques de fonctionnalisation, comme montré sur la Figure I.14. :

- **Dopage** : intercalation d'éléments susceptibles de transférer des charges électriques (alcalins, halogènes, . . .)
- **Enrobage ou revêtement** : dépôt de nanoparticules métalliques à leur surface après avoir réalisé une oxydation de surface afin d'améliorer la réactivité former une bonne interface entre nanotube- métal [ABB2009].
- **Fonctionnalisation** : greffer d'autres fonctions chimiques à la surface du nanotube [ALM2013].
- **Remplissage** : encapsulation de molécules ou de cristaux à l'intérieur des nanotubes vides.

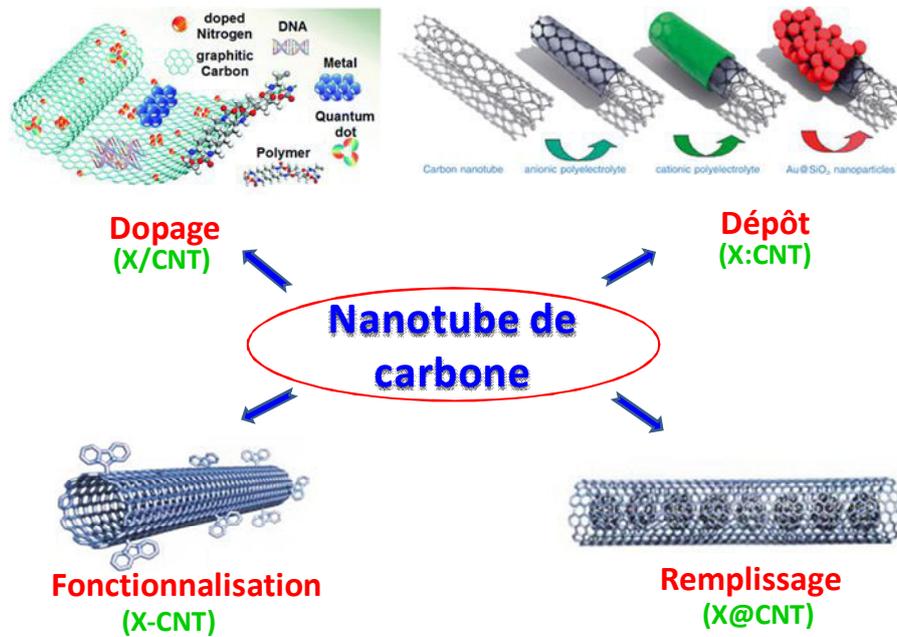


Figure I.14. Fonctionnalisations possibles d'un nanotube de carbone.

I.3 Méthodes de synthèse de nanotubes de carbone

Pour synthétiser les nanotubes, il existe plusieurs procédés, chacun possédant sa spécificité, ses avantages et ses inconvénients. Suivant la température nécessaire à la formation des nanotubes et la qualité des produits obtenus, on distingue principalement deux grandes familles de procédés :

- (i) Les procédés à hautes températures, ou par voie « physique », qui se déroulent généralement à des températures supérieures à la température de sublimation du graphite, $\sim 4000\text{K}$. Dans ces procédés, le carbone sous la forme initiale solide est vaporisé par un fort dépôt d'énergie réalisé par arc électrique, ablation laser ou solaire.
- (ii) A l'opposé, si le carbone précurseur est sous la forme gazeuse, les températures de synthèse sont plus basses. Ce sont les méthodes dites « chimiques », comme la CVD (Chemical Vapor Deposition) et ses dérivés PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) et CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition).

Il existe beaucoup d'autres techniques, plus ou moins exotiques, comme la synthèse par énergie solaire [LAP1998], [ALV2000], l'électrolyse [HSU1995], la pyrolyse [LI1997] ou la synthèse assistée par combustion [HOW1994] [IZA2004], etc...

Durant les années 2000, les techniques de production de nanotubes ont beaucoup évolué, et il est désormais possible de synthétiser de façon contrôlée des nanotubes de grande pureté. La mise à l'échelle a également permis la synthèse industrielle. Ainsi, plusieurs producteurs industriels existent d'ores et déjà sur le marché parmi lesquels nous pouvons citer les sociétés Bucky USA ou Hperion Catalysis aux USA, les sociétés Bayer Materials sciences et Future Carbon en Allemagne, la société Arkéma en France, la société Nanocyl en Belgique, la société Thomas Swan en Grande-Bretagne et la société Mitsubishi Corp au Japon. Les capacités de production peuvent atteindre quelques dizaines de tonnes par an. Le prix de vente actuel dépend du degré de pureté désiré et peut atteindre 1500 €/g pour les nanotubes purifiés.

Parmi les procédés de synthèse de nanotubes, nous ne présenterons ici que l'arc électrique et la décomposition catalytique par PECVD.

I.3.1 Synthèse par décharge d'arc

La méthode de l'arc électrique est parmi les premières méthodes proposées pour synthétiser d'abord les fullerènes en ablatant des anodes en graphite pur par Krätschmer *et al.* [KRA1990]. Cette méthode a ensuite été modifiée pour produire des NTC en ajoutant des métaux de transition dans la composition de l'anode en graphite [BET1993], [IIJ1993], [AJA1993a]. Le principe repose sur la création d'un arc électrique entre deux électrodes en graphite entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel sous une atmosphère de gaz rare chimiquement inerte, en général de l'hélium ou de l'argon ou dans de l'azote liquide à 77 K [JAH2013]. L'arc électrique va apporter l'énergie nécessaire pour sublimer le graphite et créer des espèces réactives qui constituent le plasma. Le procédé permet de produire des nanotubes multiparois ou monoparois. Egalement, des nanoparticules enrobées dans des coques de carbone sont observées comme sous-produits. Pour obtenir des SWNT, l'anode doit contenir une faible quantité de catalyseurs en forme de métaux de transition tels que Fe, Co ou Ni, mélangés le plus souvent à des terres rares telles que l'Yttrium Y, le Cérium Ce ou Gadolinium Gd ou bien des métaux comme le Rhodium Rh, le Ruthénium Ru, le Platine Pt et le Palladium Pd [BET1993], [JOU1997], [IIJ1993], [AJA1993a], [FAR2001], [SAI1996], [ZHA2006]. Le rôle du co catalyseur sera détaillé dans les chapitres II et III de ce manuscrit. La technique par arc

électrique a été améliorée et permet aujourd'hui d'obtenir ~100 grammes de NTC par batch en utilisant un réacteur pilote développé par la société MER inc aux Etats-Unis (Figure I.15). [SCO2005]. D'autres sociétés commercialisent également des nanotubes produits par arc électrique comme la société Nanoledge à Montpellier en France et les sociétés n-Tec en Norvège et Nanocarbolab en Russie.

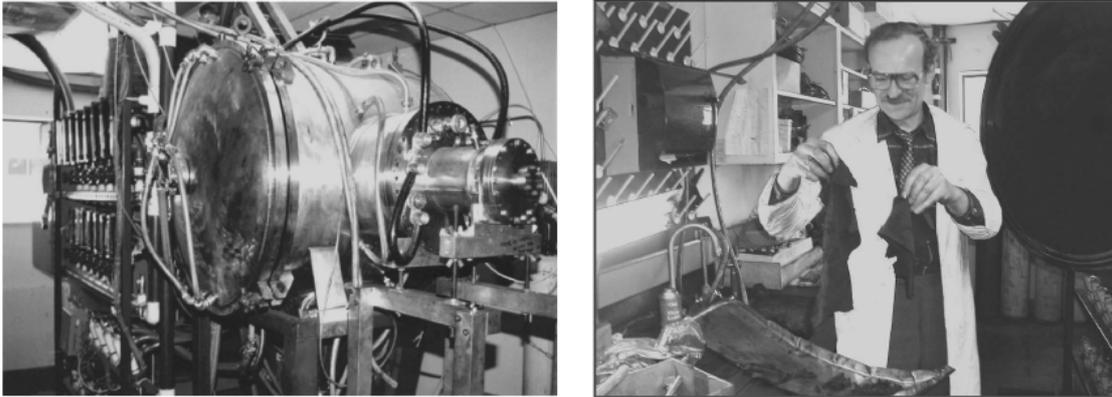


Figure I.15. Réacteur pilote de synthèse de nanotubes par arc électrique développé par la société MER aux Etats-Unis. A droite, des nanotubes de carbone produits par ce réacteur. D'après [SCO2005].

Au laboratoire, plusieurs configurations de réacteurs ont été proposées pour la synthèse des nanotubes par arc électrique et sont représentés schématiquement sur la Figure I.16.

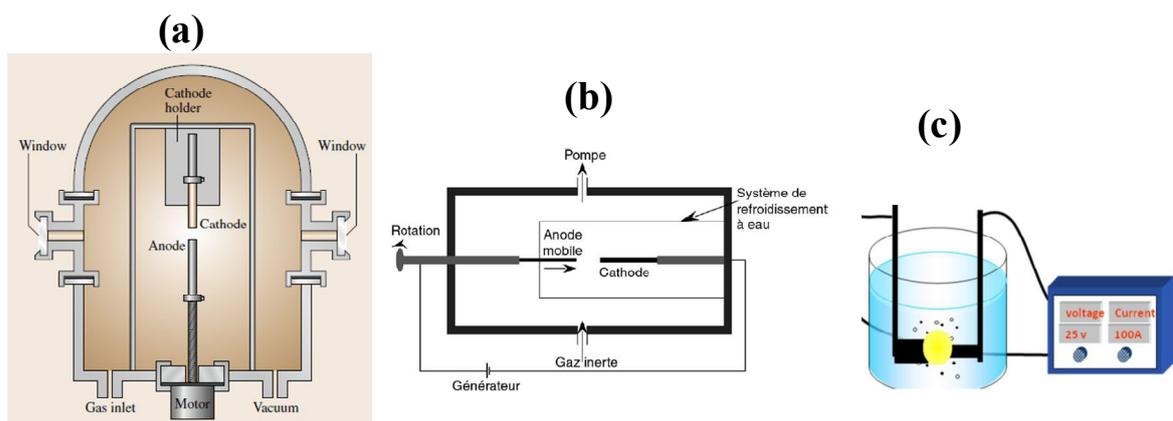


Figure I.16. Représentation schématique de dispositifs d'arc électrique utilisés pour la synthèse de nanotubes. (a) en configuration verticale [RAM2012] (b) horizontale [GAV2001] et (c) dans de l'azote liquide [JAH2013].

En dépit d'une excellente qualité structurale des nanotubes produits par arc, due essentiellement à la rapidité des processus croissance qui ne laissent pas de temps aux défauts de se former, l'inconvénient majeur de ce procédé reste sa faible sélectivité car beaucoup de sous produits comme les suies, les coques etc., se forment simultanément avec les nanotubes. Notons également l'organisation spatiale des nanotubes produits par arc qui reste aléatoire car les nanotubes sont enchevêtrés à la manière de "spaghettis". Récemment, Huang *et al* ont proposé d'orienter le procédé par arc vers la production d'assemblages de NTC bien alignés. [HUA2001]. Ils ont montré la possibilité de synthétiser des fagots SWNT alignés sur de grandes surfaces, en changeant la géométrie des cathodes comme montré sur la Figure I.17.a. En utilisant une cathode en forme de cuvette (voir Figure I.17.b), Huang *et al.* ont réussi à diriger spatialement le flux d'espèces issu du plasma dans une direction spécifiée, engendrant la croissance de nanotubes alignés dans la direction choisie, comme le montre le cliché MEB de la Figure I.17.c.

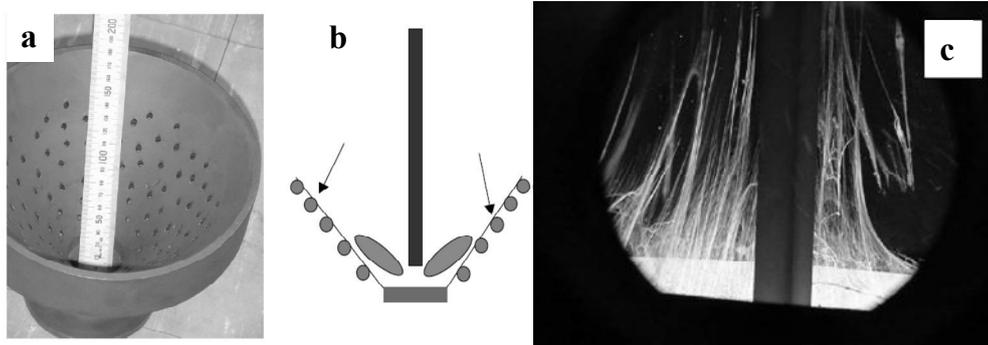


Figure I.17. Photographie (a) et schéma (b) de la cathode utilisée pour produire des nanotubes alignés par arc électrique. (c) Photographie de fagots de nanotubes alignés sur environ 8 cm de long, produits par arc électrique en présence de gaz hélium à 680 torr pendant 7 min. D'après [HUA2001].

D'un autre côté, Chen *et al.* ont rapporté une méthode qui combine la croissance de nanotubes de carbone par arc électrique avec la présence d'un champ magnétique *in-situ* ce qui permet d'orienter les nanoparticules ferromagnétiques du catalyseur et par voie de conséquence les nanotubes selon les lignes de champ. La Figure I.18., issue des travaux de Wang *et al.* [WAN2010], montre un film de nanotubes de carbone

alignés et denses. L'épaisseur du film, sa surface, sa localisation et son orientation peuvent être contrôlées en ajustant l'intensité du champ magnétique ainsi que son orientation. Toutefois, l'intensité importante de ce champ magnétique, de l'ordre de 1 Tesla, rend ce procédé difficilement réalisable.

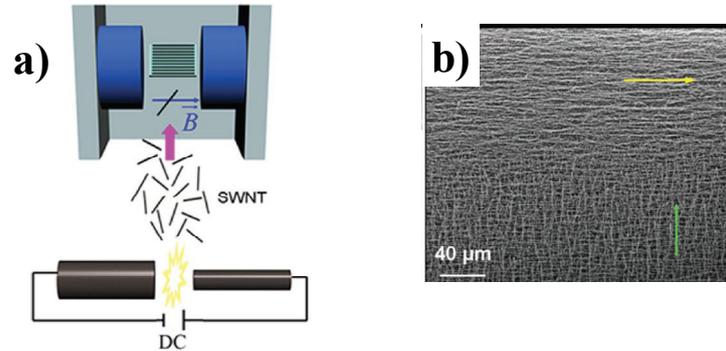


Figure I.18. a) Schéma du procédé de synthèse de nanotubes alignés par arc électrique en présence d'un champ magnétique. b) Image MEB de deux couches de nanotubes alignés déposées selon deux orientations différentes du champ. D'après [WAN2010].

La modification des conditions expérimentales dans l'arc électrique permet de synthétiser des nanotubes de carbone avec de nouvelles structures. Les tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNTs), comme montre la Figure I.19., ont été produits par décharge d'arc sous atmosphère d'hydrogène mais sans catalyseur ajouté, seulement des nanoparticules de carbone sous forme de graphite en poudre ont été utilisées comme catalyseurs. Les NTCs obtenus ont une structure de type bambou et des diamètres entre 40 à 60 nm. Cai *et al.* [CAI2012] ont attribué l'alignement des NTC à l'activation par de l'hydrogène et à la configuration de l'anode qui fournit un champ électrique vertical. Contrairement à la configuration classique, comme celle utilisée au LSPM par exemple, les nanotubes sont récoltés plutôt sur l'anode et non sur la cathode.

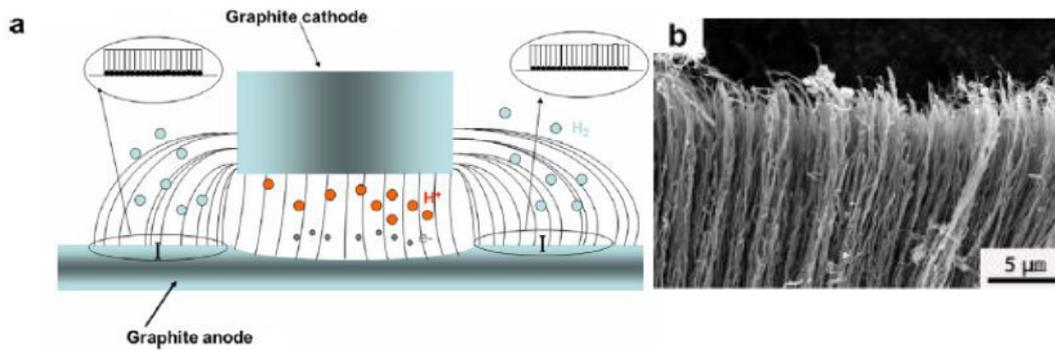


Figure I.19. (a) Représentation schématique qui illustre le mécanisme de formation des nanotubes de carbone alignés. Les lignes entre les électrodes représentent le champ électrique. (b) Image MEB à fort grossissement des VACNTs obtenus sur l'anode [CAI2012].

Le mécanisme de croissance des nanotubes de carbone dans l'arc est difficile à mettre en œuvre en raison de la rapidité des processus chimiques et thermiques et l'échelle nanométrique des objets étudiés. Ceci rend difficile l'observation des phénomènes *in situ*. Plusieurs modèles ont en revanche été proposés ces dernières années, pour expliquer la croissance des nanotubes de carbone monoparois. Ces modèles ont élucidé le rôle du catalyseur et plusieurs scénarios menant à leur croissance sont proposés. Dès 1995, l'équipe de Smalley au Texas [GUO1995] ont présenté un modèle de croissance où l'une des extrémités du nanotube est fermée par un demi-fullerène alors que l'autre extrémité présente des liaisons pendantes stabilisées par la présence d'un atome métallique au bord du tube ouvert qui empêche sa fermeture grâce à sa très grande mobilité à la manière d'un Scooter. Cette hypothèse a donné naissance au modèle du "Scooter", proposée par Thess *et al.* [THE1996]. Cette approche n'a pas reçu de confirmation expérimentale car aucune présence significative de catalyseur n'a été trouvée dans les tubes [AMA2005].

La possibilité de la croissance des nanotubes par le "pied" et non par le sommet comme pour le mécanisme "scooter" à partir de nanoparticules de catalyseur de diamètre compris entre 1 et 2 nm a été proposée par Yudasaka *et al.* [YUD1998] [YUD1999].

Dans ce modèle, l'apport d'énergie provoque l'échauffement du mélange carbone-métal à une température supérieure à 4000 K et la convection d'un gaz carboné de la zone chaude vers la zone froide du réacteur. Des gouttes liquides de carbone-métal, de

même composition que l'anode ou la cible, sont alors formées lorsque la température du gaz diminue progressivement de 4000 K à 1470 K. Le métal ségrège alors dans les gouttes sous forme d'agrégats de quelques nanomètres et catalyse la formation de nanotubes de diamètres équivalents à la nanoparticule. Une dispersion en taille conduit à la formation de nanotubes de différents diamètres. [AMA2005]

Un mécanisme de croissance similaire et fondé sur le modèle Vapeur-Liquide-Solide ou VLS a été proposé quelques années auparavant par Saito *et al.* [SAI1994] [SAI1995]. A haute température le système métal-carbone est totalement vaporisé, puis au cours du refroidissement le carbone se condense sous forme d'agrégats qui se dissolvent en partie au sein de la particule métallique de taille nanométrique comprise entre 10 et 30 nm [AMA2005]. Lorsque la température baisse, la ségrégation vers la surface est assez rapide. On assiste à la nucléation suivie de la croissance à partir du carbone environnant. Le processus s'arrête à la solidification complète du métal.

Un autre modèle de croissance est proposé par Gavillet [GAV2001], [CHA2008], et se divise en trois étapes comme montré sur la Figure I.20.

- La première étape consiste à la formation de nanoparticules métalliques liquides, saturées en carbone.
- Dans la deuxième étape, la nucléation des nanotubes mono paroi démarre. Elle résulte d'une ségrégation de phase métal/carbone qui s'opère lorsque la concentration en carbone dans la nanoparticule dépasse un seuil de saturation. Cette nucléation s'accompagne de la formation de nanotubes multi paroi et de coques graphitiques encapsulant la particule. Il a été démontré par le groupe de Loiseau à l'ONERA en France que l'ajout de terres rares comme (La, Ce, Y, etc..) augmente de façon significative le taux de nucléation. Nous discuterons cet aspect au Chapitre II.
- Enfin, la troisième étape est celle de la croissance. A l'interface entre la particule liquide et le nanotube, du carbone est incorporé et fait croître le nanotube par le "pied". La croissance s'interrompt lorsque la particule se solidifie ceci freine la diffusion du carbone vers l'interface. L'interruption de croissance conduit à différentes morphologies : en forme de « soleil », de fagot

de nanotubes ou de nanotube isolé renfermant une nanoparticule à l'une de ses extrémités (voir Figure I.20).

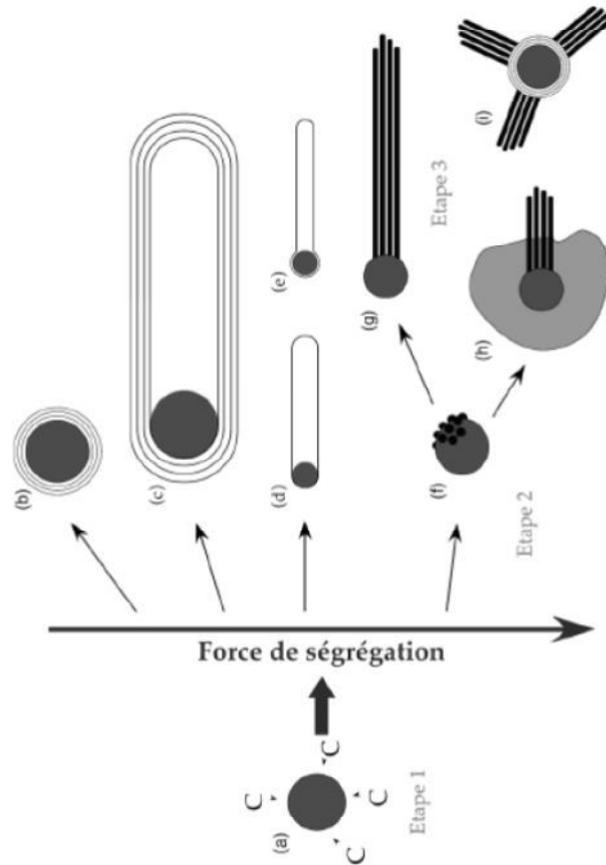


Figure I.20. Mécanisme de croissance des nanotubes de carbone proposé par [CHAR2008].

I.3.2 Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Cette technique de synthèse est déjà connue pour la synthèse de nanofibres de carbone [OBE1976], [WAL1959], [RIZ2009]. A partir de l'année 1993, Yacaman *et al.* ont démontré pour la première fois, sa faisabilité pour la synthèse des nanotubes de carbone [YAC1993]. Limitées au début à la production de nanotubes de carbone multi-feuillets, il a été ensuite possible de synthétiser des SWNT, par un contrôle précis des paramètres comme la taille de particules catalytiques [DAI1996], [HAF1998], [CHE1998]. Ce procédé a atteint aujourd'hui sa maturité avec une bonne qualité de nanotubes produits par cette méthode [FLA2003], [MAR2003], [MBI2010].

Le principe de la synthèse des NTC par voie chimique en phase vapeur (CVD, en anglais Chemical Vapor Deposition) repose sur la décomposition d'un gaz carboné à la surface d'une nanoparticule catalytique métallique. Ces nanoparticules servent aussi à de sites de nucléation pour la formation des NTC dans une gamme de températures généralement comprise entre 500 et 1200 °C [YAC1993]. La croissance des nanotubes dépend de la taille des particules catalytiques, de la température du four, de la pression et du débit des gaz ainsi que de la nature du support (Si_3N_4 , SiO_2 , MgO , TiN ...) sur lequel sont localisées les particules métalliques. Le diamètre des nanotubes semble être lié à la taille de la particule catalytique. [WEI2001], [CHE2002]. Dans cette méthode, les précurseurs carbonés sont généralement des hydrocarbures tels que le méthane CH_4 , l'acétylène C_2H_2 , l'éthylène C_2H_4 et le monoxyde de carbone CO , ...[DON2009] [TAN2009] [LI2004] et les catalyseurs utilisés sont éventuellement des métaux de transition, typiquement du **Fer Fe** [DON2009], [HER1996], [SEN2010], du **Nickel Ni** [SEN2010], [SHY2001], [WAN2009], du **Cobalt Co** [VAR2002], [XUE2010] ou bien des alliages tels que Fe/Ni , Co/Ni et Co/Pd . Certaines variantes du procédé utilisent une molécule organométallique comme le pentacarbonyle de fer ou de nickel qui se décompose en phase gazeuse pour donner naissance à des nanoparticules de catalyseur Fe ou Ni.

Le procédé CVD à plusieurs avantages par rapport aux procédés de synthèse à haute température, comme la possibilité de produire des fûrets de nanotubes plus ou moins alignés perpendiculairement au substrat. Ainsi, il a été possible d'auto organiser plusieurs types de NTCs (mono-feuillet, multi-feuillets, « bambou »...) par CVD en adaptant les conditions de synthèse et le type de précurseurs. La méthode CVD a l'avantage d'être aussi la plus prometteuse pour pouvoir produire des nanotubes de carbone en masse (scale-up) comme des dalles d'écran plat tactile (Figure 1.21 b) et de façon continue par des méthodes de type en lit fluidisé (Figure 1.21.d) ou Roll-to-Roll (R2R) (Figure 1.21.c) permettant une production industrielle.

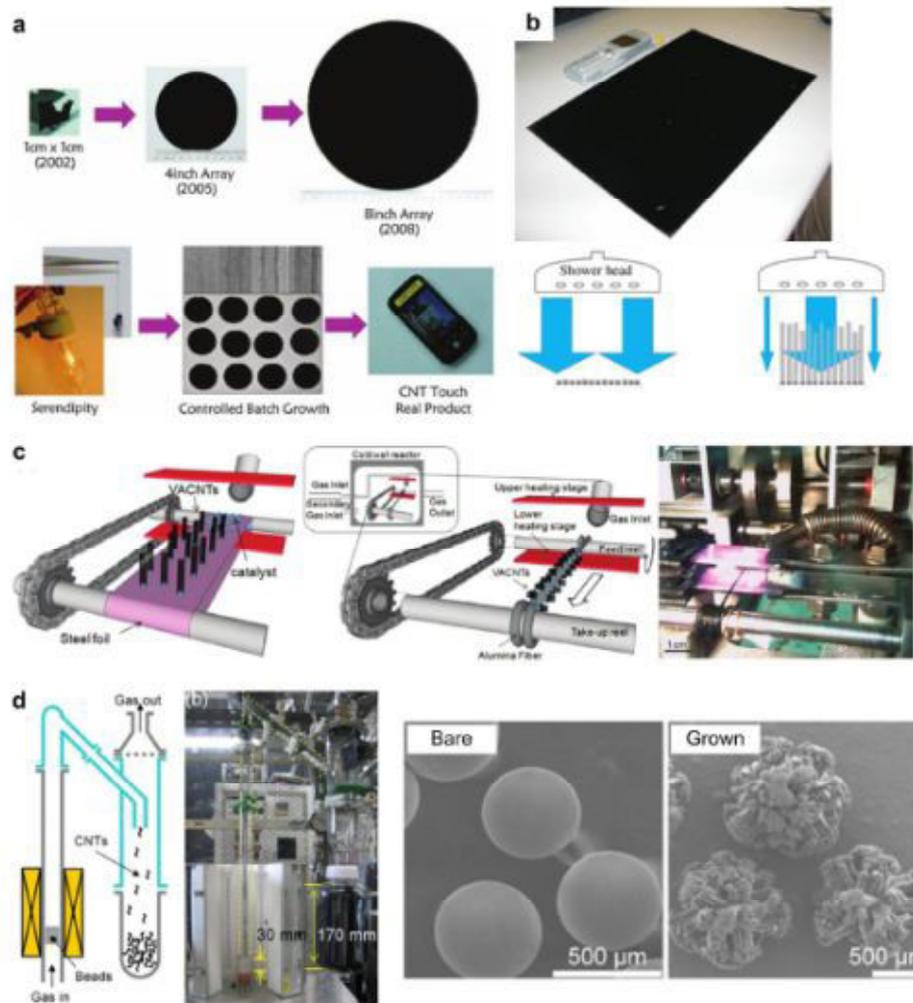


Figure I.21. Production continue de nanotube par CVD, (a) Augmentation de la taille pour produire des écrans tactiles. (b) four de 1.5 m de haut pour la croissance de forêts SWNT en utilisant un système de distribution de gaz en douche, (c) la croissance des forêts par Roll to Roll (R2R). (d) Réacteur à lit fluidisé pour la croissance des forêts CNT sur des billes de céramique [POL2013].

Par contre, la qualité structurale des NTC obtenus par CVD est généralement moindre. Selon la méthode d'activation, on peut distinguer trois principales variantes du procédé : la CVD thermique, la CCVD catalytique et la CVD assistée par plasma (PECVD) qui sera présentée dans le paragraphe suivant.

I.3.3 Synthèse par PECVD

L'intérêt principal des méthodes par plasma pour la synthèse des NTC est l'abaissement de la température de la synthèse par l'apport d'énergie supplémentaire

des électrons en phase gazeuse à travers un plasma froid généré par la dissociation d'hydrocarbures avec formation de radicaux et d'ions au niveau du substrat. Ces hydrocarbures sont généralement mélangés à des gaz porteurs comme de l'hydrogène. Les plasmas froids se distinguent alors par la présence d'une fraction d'ions, d'électrons, de radicaux, d'espèces excitées et de photons. Ces espèces sont principalement créées par des collisions inélastiques des précurseurs gazeux avec les électrons du plasma. Les taux de collisions électron/neutre ou neutre/neutre dépendent de la pression à laquelle la décharge est initiée. Les collisions entre neutres étant favorisées par l'augmentation de la pression. Ce sont les ions et les radicaux chimiquement actifs qui vont servir de précurseurs à la réaction chimique hétérogène à la surface du substrat chauffé. Ils permettent alors le dépôt d'un film de nanotubes alignés perpendiculairement au substrat. Il est évidemment très intéressant de développer des synthèses à basse température avec une croissance de NTC verticale afin de faire intégrer directement dans les chaînes de production des dispositifs électroniques.

Dans la littérature, la croissance de NTC par plasma est mentionnée dès 1998. En effet, Ren *et al.* ont réalisé la croissance de MWNT orientés perpendiculairement un substrat de verre à des températures inférieures à 666°C [REN1998] [MBI2010]. En 2002, les températures de croissances sont encore abaissées à moins de 520°C pour l'obtention des nanotubes multifeuillets par PECVD dont le plasma est excité par microonde en présence de CH₄/H₂/Ar [WAN2002].

Ainsi, l'utilisation d'un plasma offre la possibilité de :

- Déposer à une température nettement plus faible qu'en CVD thermique.
- Faire varier la composition chimique des gaz dans un domaine plus large et de modifier sélectivement les propriétés des films en changeant les conditions de dépôt.
- D'améliorer la gravure en combinant une gravure physique par les ions et une gravure chimique par les radicaux.
- D'orienter les nanotubes lors de leur croissance, grâce au champ électrique généré dans la gaine à proximité du substrat, comme le montre la Figure I.22.

- Synthétiser de nouveaux matériaux ou des phases métastables comme le diamant.

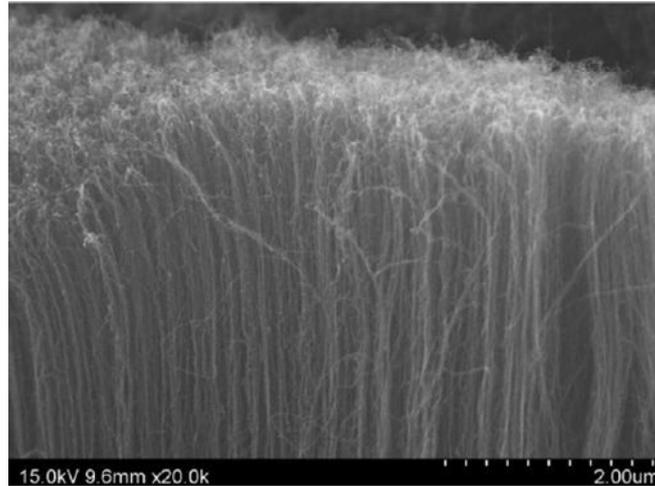


Figure I.22. Nanotubes de carbone verticalement alignés après la synthèse par PECVD [SHA2007].

Dans les procédés PECVD, un nombre important de paramètres intervient. Ce sont d'abord les paramètres du **plasma** comme la puissance appliquée et la pression dans le réacteur. D'autres paramètres comme le débit des gaz ainsi que le rapport de concentrations entre les différents gaz carbonés et porteurs peuvent affecter la concentration des précurseurs carbonés neutres et ioniques au voisinage du substrat. En plus des nanotubes, du carbone morphe peut se déposer. Ce dernier est considéré comme une impureté qui réduit le rendement en NTC [ROB2002]. Pour que la synthèse soit sélective entre la croissance de NTCs et le dépôt de carbone amorphe, le gaz carboné (C_2H_4 , CH_4 ...) est dilué, dans de l'hydrogène, de l'ammoniac, ou de l'argon. Certains groupes ont utilisé l'eau, l'oxygène ou des alcools pour générer des radicaux oxygénés capables de graver sélectivement ce carbone amorphe. Le plasma offre aussi une gravure physique par bombardement ionique qui est contrôlée par la puissance de la décharge et/ou par la polarisation du substrat, mais également une gravure d'ordre chimique grâce à la présence des radicaux hydrogénés (H , NH , NH_2 ...). Au-delà d'une certaine proportion en gaz carboné, il n'est plus possible d'obtenir des NTC. En jouant sur le rapport de concentration des différents gaz, nous pouvons ainsi réguler la compétition entre croissance de NTC et gravure souvent observée dans les procédés PECVD. Le **catalyseur** est un autre paramètre essentiel pour la synthèse des nanotubes. Il est généralement introduit sous la forme d'un film

mince d'épaisseur nanométrique puis chauffé pour former des nanoparticules catalytiques dont la taille augmente avec l'épaisseur du film mince. Le prétraitement de ce film consiste en un chauffage thermique ou par plasma pour passer du film continu aux nanoparticules par démouillage. L'ajout de gaz (H_2 ou NH_3) pendant ce chauffage semble favoriser l'organisation du film sous forme d'îlots denses et distincts [CAN2006] et exalter ainsi l'activité catalytique pendant la croissance. De plus, le contrôle de la taille des nanoparticules catalytiques est fondamental puisque le diamètre du NTC obtenu est lié à celui de la particule catalytique [HOF2007]. Comme nous l'avons déjà mentionné, la possibilité de contrôler la taille des nanoparticules métalliques est un enjeu majeur pour la croissance contrôlée de nanotubes en vue de leur intégration dans les dispositifs électroniques.

Un autre paramètre important est la **température du substrat**. Même si la décomposition des gaz carbonés par les électrons du plasma est indépendante de la température du substrat, la génération abondante de radicaux et d'ions dans le plasma permet d'abaisser la température du substrat en dessous de $500^\circ C$. En dessous de cette température, on obtient généralement plutôt des nanofibres de avec un degré de graphitisation moindre [BOS2005]. En conclusion, la température de croissance de NTC doit être suffisamment faible (pour être compatible avec les procédés de microélectronique) et suffisamment élevée afin d'assurer une décomposition suffisante du gaz carboné. L'enjeu technique est alors de trouver ce compromis pour une géométrie de réacteur donnée.

I.4 Remplissage des nanotubes de carbone

Comme les nanotubes ont une structure creuse, l'espace intérieur pourrait être rempli par un autre élément conduisant à de nouvelles structures en forme de peapods ou de nanofils. Pour le cas particulier de matériaux magnétiques, les nanofils ferromagnétiques présentent un grand intérêt pour la recherche fondamentale car ils proposent un confinement quasi atomique et une anisotropie de forme extrême. Le diamètre de ces nanofils étant réduit à quelques longueurs atomiques, des applications comme l'enregistrement magnétique à haute densité [FER1999], [SEL2001], [SUN2005], des capteurs magnétiques ou des sondes pour la microscopie à force magnétique [WIN2006] [WOL2008] peuvent être envisagées.

Des éléments de transition comme le fer ou tout autre matériau ferromagnétique présentent un moment magnétique en l'absence de champ magnétique externe H . Le moment magnétique du fer résultant simplement des électrons non appariés dans l'orbitale d de l'atome. En conséquence, une forte interaction d'échange s'établit entre les moments atomiques et un alignement parallèle se produit pour donner un ordre magnétique stable jusqu'à la température de Curie qui est de 1043 K pour le fer. Les propriétés magnétiques des nanofils de fer sont différentes de celles du fer massif, des nanoparticules sphériques ou des films minces. L'inversion magnétique dans les structures magnétiques de basse dimensionnalité a déjà été effectuée sur les réseaux de nanofils alignés. Une alternative au remplissage par confinement dans les nanotubes a déjà été proposée pour remplir des canaux d'alumine poreuse de matériaux ferromagnétiques par dépôt électrochimique. Les matériaux magnétiques étant caractérisés par la valeur de leur aimantation rémanente et par celle du champ coercitif. L'aimantation rémanente est déterminée par l'aimantation spontanée du matériau. La coercivité est liée notamment à l'anisotropie magnétique. Le champ coercitif, le retournement de l'aimantation et les interactions des nanofils magnétiques ont été étudiés dans les années 2000 [SEL2001], [EBE2001]. En raison du facteur d'aspect élevé, la forme de ces nanofils est le principal contributeur à l'anisotropie magnétique, présentant l'axe facile le long de l'axe des fils [RAM2004], [PIR2007], [END2008], [YUA2008], [BOU2009], [BOU2013]. Ainsi, dans le cas d'un nanofil ou d'un ellipsoïde allongé, la direction de facile aimantation est le grand axe de la particule et des rapports d'aspect élevés conduisent à des champs d'anisotropie de forme élevés. L'anisotropie de forme peut être ainsi mise à profit par confinement pour améliorer les propriétés magnétiques d'un matériau.

L'histoire du confinement de matériaux dans des nanotubes de carbone a commencé au début des années 90. Pederson et Broughton ont notamment modélisé la capacité des nanotubes à aspirer par capillarité différentes sortes de molécules [CHA2005]. En 1993, Ajayan et Iijima ont réussi à ouvrir les nanotubes par oxydation à 400 °C sous air. Ils ont été les premiers à remplir le canal central des nanotubes multiparois avec de l'oxyde de plomb [AJA1993b], [Xu2000]. Ensuite, en 1998, du fullerène C_{60} a été inséré dans la cavité interne des nanotubes de carbone monoparoi [SMI1998]. Depuis, de nombreuses tentatives de remplissage des nanotubes de carbone par différents

matériaux ont été étudiées [SLO2011], [SEI2012]. Cette thématique de recherche a connu un essor important, qui se poursuit encore aujourd'hui [ALM2013], [MAR2015]. Plusieurs techniques de synthèse ont ainsi été découvertes, permettant de remplir à la fois les MWNT et les SWNT par un grand nombre de composés de natures physiques et chimiques variées. Le volume vide du canal central des nanotubes permet d'encapsuler un grand nombre d'éléments sous différentes formes soit d'atomes isolés, soit des molécules, soit des particules ou enfin des fils nanométriques [MON2006], [SLO2011], [SAU2015]. La possibilité de remplir les nanotubes par différents types de composés (semi-conducteurs, métaux, métaux magnétiques, supraconducteurs, ...) ouvre la réalisation et l'étude de nanotubes hybrides ayant des propriétés physico-chimiques nouvelles, Il est aussi probable que les propriétés de l'hybride seront très différentes à la fois de celle du nanotube vide mais également du matériau massif dont les nanostructures confinées en sont issues [YAN2003], [WEI2006]. Notons que ces nouveaux matériaux hybrides seront nommés X@NTC, où X représente l'élément ou le composé encapsulé. Dans la littérature, il existe au moins deux approches pour remplir les NTC avec plusieurs composés, le remplissage *in-situ* (en cours de la synthèse des NTC) ou *ex-situ* (après la synthèse des NTC). La Figure I.23 présente de façon synoptique les différentes approches proposées pour remplir des NTC avec plusieurs composés,

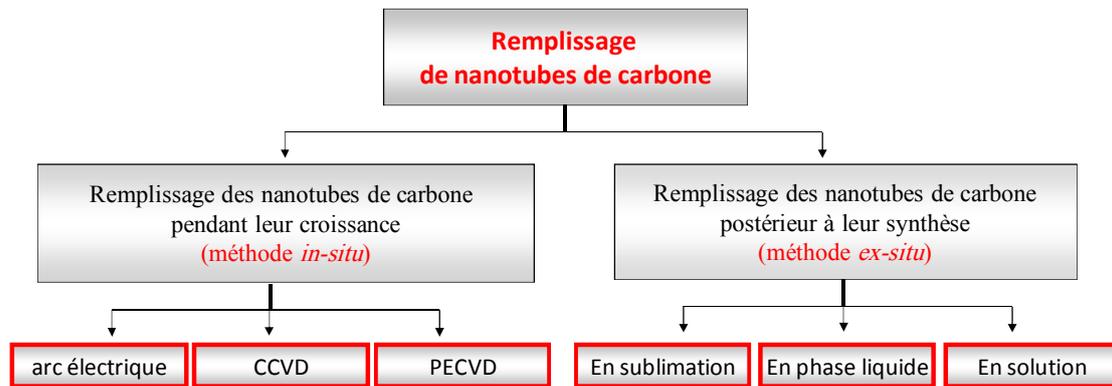


Figure I.23. Principales voies pour le remplissage des nanotubes de carbone.

I.4.1 Remplissage *in situ*

Le remplissage *in situ* est l'une des premières techniques proposées pour introduire des matériaux dans le canal central des nanotubes. Plusieurs techniques conduisent en

effet à la synthèse et au remplissage simultané des nanotubes de carbone pendant leur croissance. Ce sont les procédés par arc électrique, la CVD catalytique ou CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition), et la CVD assistée par plasma ou PECVD.

I.4.1.1 Remplissage par arc-électrique à anode composite

Le remplissage des nanotubes de carbone par arc électrique est réalisé en dopant l'anode avec l'élément à encapsuler.

L'application entre deux électrodes de graphite d'une différence de potentiel permet de créer un plasma et d'élever ainsi la température du milieu à plusieurs milliers de degrés. Ceci engendre alors la sublimation des éléments constituant l'anode qui se recondensent sur la cathode et sur les parois du réacteur. Les toutes premières expériences ont commencé par l'encapsulation de fullerènes [SLO2000]. Ensuite, Seraphin *et al.* ont réalisé le remplissage MWCNT par du carbure d'yttrium [SER1993]. Plus tard, d'autres carbures ont pu être encapsulés dans les nanotubes tels que le lanthane, le gadolinium et le manganèse. Des nanofils longs de plusieurs centaines de nanomètres ont été produits en quantités suffisantes par arc électrique avec du carbone mélangé à du sélénium Se, du soufre S, de l'antimoine Sb et du germanium Ge [SER1993], [LOI1996], [SET1998]. Cette technique a également permis de synthétiser des MWNTs remplis avec différents carbures métalliques [SER1993], [PIE1994], [SUB1994], [LIU1995], avec des métaux de transition (Ti, Cr, Ni, Cu, ...) [DEM1998], [ZHA2000], [SET1998], [LOI2000] et avec des métaux de terres rares comme le dysprosium Dy, le gadolinium Gd ou l'ytterbium Yb [PIE1994], [DEM1998]. En général, le matériau confiné par arc électrique est protégé par plusieurs couches graphitiques vis-à-vis de l'oxydation par l'environnement extérieur. Ceci est un avantage pour les applications magnétiques.

D'autres travaux montrent que la présence de soufre S, même en faibles quantités, joue un rôle important dans le remplissage des nanotubes. Ainsi, Demoncey *et al.* [DEM1998], [DEM1999] ont démontré que la présence du soufre aide au remplissage et peut conduire à la formation de sulfures métalliques [PIE1994] [DEM1999]. La Figure I.24 montre un nanotube rempli (partie sombre) par du chrome Cr et du soufre S dans une proportion S/Cr = 0.5 % at.

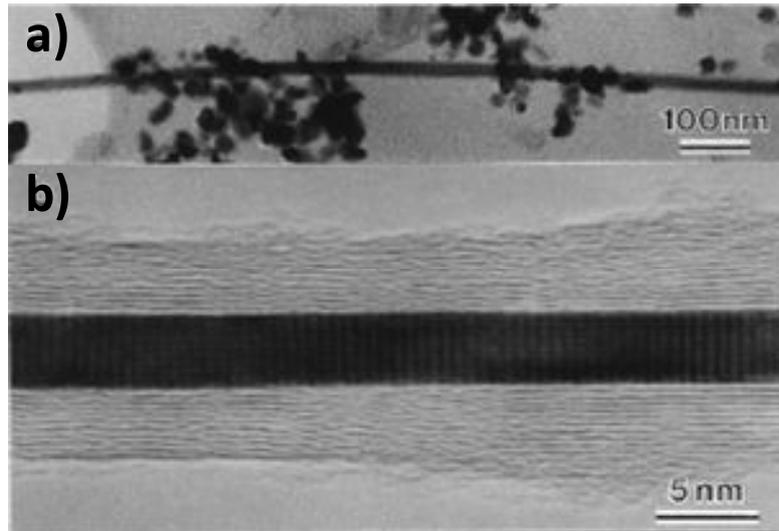


Figure I.24. (a) Image d'un nanofil de chrome encapsulé par l'ajout de soufre dans une proportion S/Cr = 0.5%at. (b) Agrandissement d'un nanofil montrant le caractère monocristallin du remplissage [DEM1999].

Le soufre permet d'améliorer l'activité catalytique et la mouillabilité du chrome, qui est maintenu plus longtemps à l'état fondu. Ceci augmente l'efficacité du remplissage pendant la synthèse. Notons que les travaux de Demoncey *et al.* n'ont pas amené à la formation de nanotubes de carbone remplis dans le cas du Cobalt. Par ailleurs, la qualité cristalline du matériau encapsulé dépend fortement des conditions de refroidissement [LOI2000]. Une solidification trop rapide conduit à un remplissage polycristallin tandis qu'un refroidissement lent entraîne la formation de monocristaux (Figure I.25).

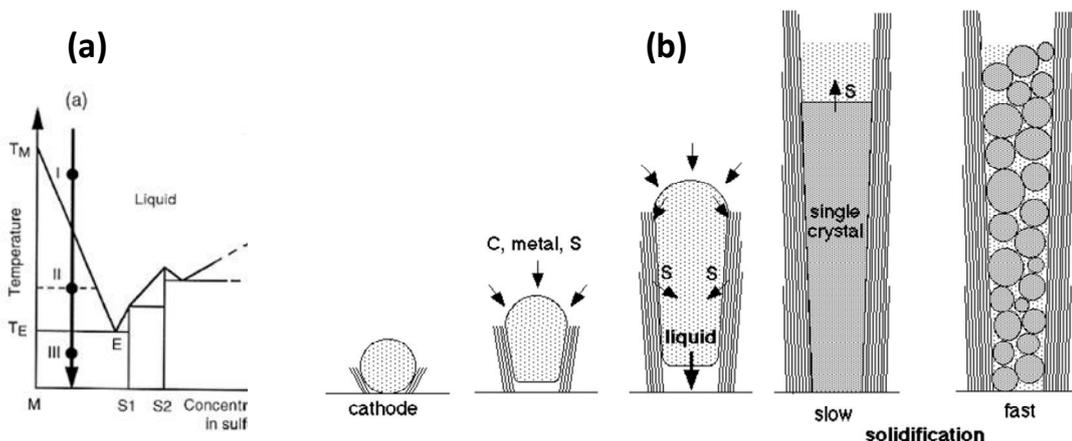


Figure I.25. (a) Représentation simplifiée du diagramme de phase métal-soufre pour les métaux Ni, Co et Fe [LOI2000] (b) Schéma du mécanisme proposé par Demoncey

et al. pour la formation et la croissance de nanotubes remplis par du métal assisté par le soufre dans l'arc électrique [DEM1999].

Par ailleurs, des MWNT remplis par du cuivre Cu ont été synthétisés par arc électrique dans une atmosphère d'argon [WAN2006], [DIN2011]. Les observations en microscopie de la Figure I.26a montrent qu'en moyenne, plus de 40 à 50 % de ces nanotubes sont remplis par du cuivre.

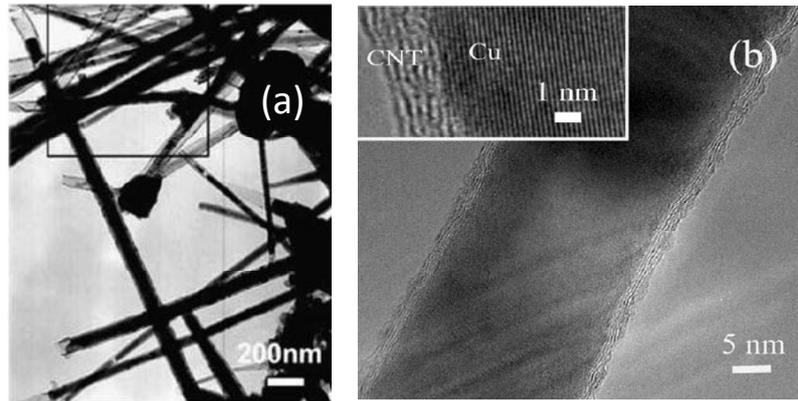


Figure I.26. Images de MET de nanofils de Cu encapsulés à l'intérieur de NTC (a) d'après [WAN2006] et (b) d'après [DIN2011].

Le remplissage des nanotubes mono feuillets SWNTs a également été réalisé avec cette technique mais en faibles quantités, avec du bismuth [KIA1999] et avec des fullerènes C_{60} [ZHA1999], [SLO2000]. A notre connaissance, ce sont les deux seuls exemples de remplissage de SWNTs par arc électrique. En conclusion, le remplissage par arc reste essentiellement applicable aux MWNTs.

I.4.1.2 Remplissage par CCVD

Ce type de remplissage utilise les catalyseurs en forme de métaux de transition telle que le nickel Ni, le cobalt Co ou le fer Fe pour remplir les nanotubes. En 1999, Gao *et al.* [GAO1999] ont reporté la croissance de nanotubes de carbone alignés sur des substrats de titane avec remplissage et croissance simultanés des nanotubes par des monocristaux de carbure de titane ou de tantale. Le remplissage par du fer a été obtenu par CCVD, en partant d'un mélange gazeux d'éthylène et de ferrocène chauffés à 1000°C sous pression réduite [RAO1998], [WAT2002]. La Figure I.27 présente le remplissage partiel, néanmoins de l'ordre de 60%, de nanotubes avec du

Fe en forme de particules ou de fils continus. Les cristaux de Fe ainsi obtenus sont alors aussi larges que le diamètre interne du tube contenant, soit 5 à 50 nm. L'avantage de ce procédé est la forme gazeuse du catalyseur qui diffuse plus facilement dans la cavité du nanotube que les liquides.

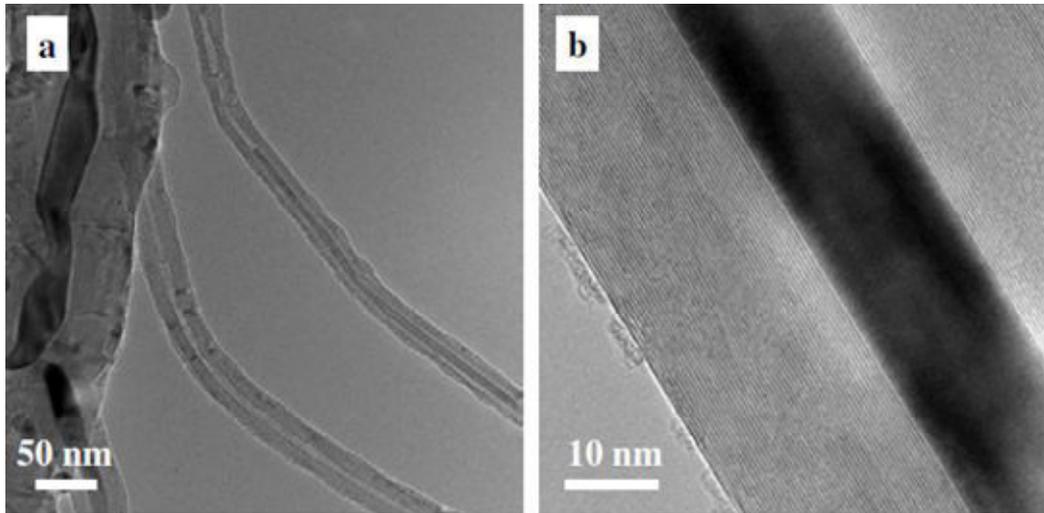


Figure I.27. (a) Image TEM à faible grossissement de MWNTs remplis *in-situ* de Fe par décomposition catalytique du ferrocène à 1000°C. (b) Image HRTEM d'un MWNT rempli de Fe. [RAO1998], [WAT2002]

Par ailleurs, Hampel *et al.* [HAM2006] ont utilisé le même procédé par décomposition du ferrocène pour produire des MWNT remplis avec du fer avec un rendement d'environ 45 % massique et ont démontré que ces nanotubes présentent de bonnes propriétés magnétiques. Récemment, les mêmes auteurs ont étudié le comportement d'aimantation dans des nanotubes de carbone remplis de fer préparés par CVD thermique [MUL2008]. Fang *et al.* [FAN2008], ont démontré que le remplissage *in situ* peut être amélioré par dépôt plasma à résonance cyclotron électronique (ECR-CVD). Comme le montre la Figure I.28, les nanotubes synthétisés en présence de cobalt sont droits et plus uniformément remplis [LUK2010].

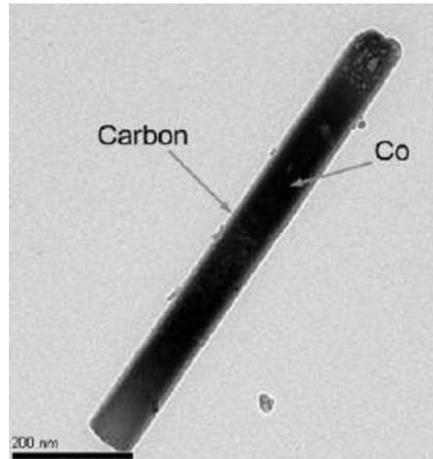


Figure I.28. Image de HRMET d'un NTC rempli par du cobalt obtenu par (ECR-CVD) [FAN2008].

Des métaux de transition ferromagnétiques (Co, Fe, Ni) [SIN2000], [LEO2003], des alliages Fe-Ni [GRO2001] ou d'autres métaux comme le palladium Pd [CHA2003], le cuivre Cu [TAO2007], l'étain Sn [JAN2006] ou le germanium Ge [DAI1996] ont également été obtenus par CCVD.

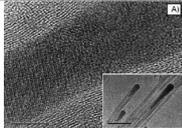
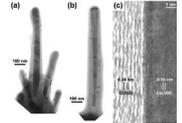
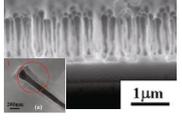
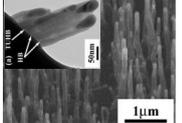
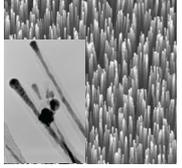
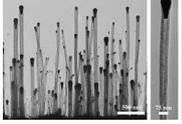
En conclusion, les procédés CCVD et arc électrique permettent de remplir des nanotubes en une seule étape, ce qui est un avantage. La technique CCVD permet l'encapsulation d'un nombre moins important d'éléments du fait que les composés à insérer doivent être des catalyseurs [NGU2013].

I.4.1.3 Remplissage par PECVD

Bien que la technique CVD thermique a déjà permis la production de nanotubes de carbone remplis [GAO1999], [YE2003], son inconvénient reste le mauvais alignement de ces nanotubes. Ainsi, des techniques assistées par plasma PECVD ont été proposées pour abaisser d'un côté la température de la synthèse grâce à l'activation par plasma, mais également d'améliorer l'alignement des NTC. Cette méthode offre par ailleurs la possibilité de contrôler le diamètre du nanotube, et sa longueur. Dans cette technique, on note la présence d'une seule particule nanométrique encapsulée soit au sommet, soit à la base des nanotubes. Ces derniers sont le plus souvent multi parois MWCNT. Mais l'optimisation du procédé PECVD reste nécessaire afin d'augmenter le taux de remplissage. Dans cette direction, Hayashi *et al.*, ont utilisé le palladium comme catalyseur et ont appliqué au substrat un bias négatif de l'ordre de

400 Volts [HAY2004]. Ces efforts se sont poursuivis par la combinaison de deux couches successives de catalyseurs Co/Pd sur un substrat de SiO₂/Si, aboutissant à des nanotubes remplis sur une longueur de 1 μm et bien alignés [HAY2006]. Le Tableau I.1 récapitule les résultats trouvés dans la littérature pour le remplissage *in-situ* de nanotubes avec le procédé PECVD.

Tableau I.1 Etat de l'art sur le remplissage *in-situ* de nanotubes par PECVD.

Forme du catalyseur	Substrat	Précurseurs	Température	Remplissage	Référence
colloïdes Co/Pd	SiO ₂ /Si	NH ₃ :C ₂ H ₂ 200:50 sccm	650 °C		[BER2009]
Film Co 15nm	Si	H ₂ :CH ₄ 50:20 Torr	700°C		[FUJ2006]
Film Co/Pd 9/6 nm	SiO ₂ /Si	H ₂ :CH ₄ bias négative 400V	700°C		[HAY2012]
Film Pd/Co 9/6 nm	Si	H ₂ :CH ₄ 50:50 sccm	750 °C		[HAY2006]
Film Pd 5-40 nm	Al/Si	H ₂ :CH ₄	/		[SAK2009]
Film Pd 200-2000A		NH ₃ /C ₂ H ₂ 4:1	/		[AGO2007]

I.4.2 Remplissage *ex situ*

Il est possible de remplir par cette méthode aussi bien des NTC multiparois que des nanotubes monoparois. Le remplissage *ex-situ* peut s'effectuer également avec une grande diversité de composés (métaux, oxydes, sels métalliques, molécules,...) à l'état gazeux ou liquide. Initialement, les nanotubes vides sont fermés à leurs

extrémités, il est alors nécessaire de les ouvrir (voir chapitre III) afin d'insérer par la suite les éléments ou des composés choisis.

I.4.2.1. Remplissage en phase gazeuse

La méthode de remplissage par sublimation consiste à mettre en contact les nanotubes (MWNT, SWNT) préalablement ouverts avec le composé à encapsuler qui se trouve à l'état vapeur. L'ensemble nanotube et composé à encapsuler est placé dans un récipient en Pyrex ou en quartz qui est évacué avant d'être scellé, puis chauffé à une température supérieure à sa température de vaporisation ou de sublimation. En refroidissant, ce dernier se condense dans le canal interne du nanotube et y reste. Cette méthode se limite à des matériaux dont la température de sublimation ou d'évaporation est faible ($\leq 1000\text{--}1200^\circ\text{C}$) [CHA2005] La température de travail doit également être inférieure à la température de dégradation du composé à encapsuler [CLE2007]. Cette méthode a été employée avec succès pour remplir des SWNT (Figure I.29.) [SMI2000], mais également des MWNT [FRÖ2004], d'une part, avec des fullerènes purs tels que C_{60} [SMI1998], C_{70} , C_{80} , C_{84} , C_{78} , C_{90} , et d'autre part avec des fullerènes dopés comme $La_2@C_{80}$, $Dy@C_{82}$ ou $Gd@C_{82}$ [CLE2007].

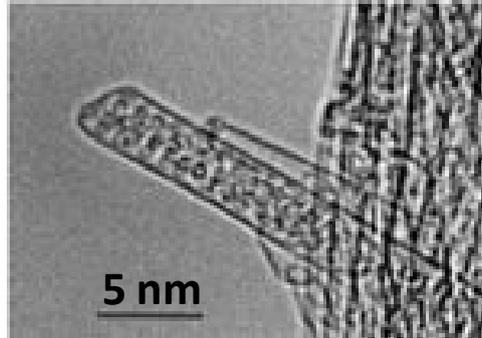


Figure I.29. Nanotube de carbone (diamètre 2,7 nm) rempli avec molécules C_{60} disposée irrégulièrement [SMI1998].

La diffusion de C_{60} se fait à travers les trous induits lors de l'ouverture aux extrémités des tubes ou bien au niveau des défauts éventuels sur la paroi latérale. Les fullerènes forment alors de longues chaînes unidimensionnelles à l'intérieur des nanotubes, cette configuration étant plus stable énergétiquement. Les taux de remplissage peuvent atteindre 100 %, ce qui est un avantage. Il a également été observé que lorsque le diamètre interne des nanotubes est d'environ 2 nm les fullerènes forment des chaînes en

zigzag, tandis que lorsque ce diamètre est plus grand de 3 nm, il y a des arrangements irréguliers de C_{60} . Le mécanisme de formation de C_{60} confiné dans les nanotubes a également été étudié en utilisant des nanotubes de nitrure de bore [MIC2003]. D'autres matériaux ont également été incorporés à l'intérieur des nanotubes comme le Se [CHA2005], le Re_xO_y [COS2005], le ferrocène [GUA2005], [KAN2007], [LI2006] et d'autres métallocènes [STE2002], [L.LI2005].

I.4.2.2. Remplissage en phases fondues

Le remplissage par capillarité permet de remplir des nanotubes de carbone par des matériaux sous la forme liquide. Ce procédé n'est possible que si les interactions de surface entre les nanotubes et le composé à insérer sont suffisamment fortes. La tension de surface du composé fondu doit être faible, afin d'obtenir un bon mouillage de la surface externe des nanotubes. Ceci assure la pénétration du composé à l'intérieur des nanotube par capillarité [DUJ1994], [DUJ1998]. Le mécanisme de remplissage des nanotubes en phase liquide reste toutefois un phénomène difficile à expliquer car il met en jeu plusieurs paramètres. D'après Dujardin *et al.* [DUJ1994] la tension de surface du liquide et le diamètre du nanotube sont les paramètres clés. Ainsi, les éléments ou composés présentant de faibles tensions de surface ont sont faciles à confiner à l'intérieur de NTC à l'état fondu. Nous pouvons citer les oxydes (NiO , Bi_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , PbO ,...) [HUL2004] [NGU2013], les métaux alcalins (Cs, Rb,...) ou les semi-métaux (S, Se,...) [CHA2005], les halogénures ou les nitrates de métaux Ag, Au, Co, Zr... [UGA1998], [SLO1999], [SLO2002], [PHI2003], [BRO2001]. Particulièrement, les nitrates des métaux ont une basse température de fusion (quelques centaines de °C) et par conséquent, après insertion dans la cavité des NTCs, peuvent être facilement décomposés en métal pur ou en oxyde métallique par les prétraitements classiques de réduction et/ou de calcination. Par contre, après un traitement thermique, le nitrate d'argent est décomposé en argent pur (Ag) tandis que le nitrate de cobalt est décomposé en oxyde de cobalt (CoO). Le remplissage des SWNT avec de nanofils cristallins $ErCl_3$ a été obtenu récemment par Kitaura *et al.* [KIT2008] avec un rendement élevé (~ 90%). Avant l'encapsulation, les SWNT ont été chauffés sous flux d'air sec à 600 ° C pendant 30 min afin d'ouvrir les nanotubes. Cette méthode a été utilisée à de nombreuses reprises par l'équipe de Green *et al.*

[SLO2002], pour remplir des MWNT, mais aussi des SWNT avec un nombre important d'halogénures.

Du point de vue de la physique, le mouillage d'un solide par un liquide est décrit par les équations de Young-Laplace

$$\gamma + \gamma_{SV} + \gamma_{SL} = 0 \quad (1)$$

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma \cos \theta \quad (2)$$

qui relie les tensions d'interface solide-vapeur et solide-liquide γ_{SV} et γ_{SL} respectivement à l'angle de contact θ , formé entre le solide (s: ici le nanotube) et le liquide (l: ici le metal fondu ou la solution de nitrate métallique) entouré par un gaz ou une vapeur (v: le milieu où la synthèse se déroule).

Dans le cas d'un nanotube de rayon R mis en présence d'un sel ou d'un métal fondu, la courbure de l'interface liquide-vapeur génère une différence de pression ΔP entre le côté liquide et le côté vapeur. Cette différence de pression est reliée à la tension de surface γ du liquide et à l'angle de contact θ par l'équation de Laplace comme montré sur la Figure I.30:

$$\Delta P = (2\gamma \cos \theta) / R \quad (3)$$

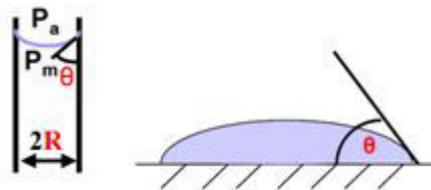


Figure I.30. Illustration de l'équation de Laplace pour un nanotube de rayon R en présence d'un liquide [KOR2008].

La différence de pression au niveau de l'interface liquide vapeur, peut être positive avec un angle de mouillage $\theta \geq 90^\circ$. Le mouillage est alors mauvais ce qui implique qu'une pression doit être appliquée pour forcer l'entrée du liquide dans le NTC. La différence de pression peut également être négative avec un angle de mouillage $< 90^\circ$. Dans ce cas, le remplissage capillaire est non seulement possible mais spontané, ce qui est un avantage. Dujardin *et al.* [DUJ1994] ont montré expérimentalement que les composés qui mouillent bien le graphite avec une tension de surface

$\gamma \leq 190 \text{ mN.m}^{-1}$ sont de bons candidats pour le remplissage des NTC. Ainsi, l'eau, avec une tension de surface 72 mN.m^{-1} dans les conditions normales, pourrait facilement pénétrer à l'intérieur des nanotubes. De même, la plupart des solvants organiques peuvent servir de vecteur au remplissage [FLA2007].

I.4.2.2. Remplissage ex situ en solutions

Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories selon le nombre d'étapes mises en jeu lors de la préparation. La **méthode en une étape** consiste à effectuer simultanément l'ouverture et le remplissage des nanotubes. Alors que la **méthode en deux étapes** consiste à d'abord ouvrir les nanotubes dans une étape séparée puis de les remplir dans une seconde étape.

Méthode en une étape

Ce procédé a d'abord été développé par Green *et al.* [SLO2002] où des nanotubes multi parois MWNTs initialement fermés ont été mis en présence d'une solution d'acide nitrique dans laquelle a été dissout un sel métallique. L'attaque acide permet ainsi l'ouverture des nanotubes par oxydation en phase liquide. Ceci facilite la pénétration de la solution dans le canal central des nanotubes par un effet de capillarité comme discuté plus haut. En effet, la faible tension de surface de l'acide, 43 mN/m^{-1} , pour HNO_3 facilite sa pénétration. Un séchage à 140°C pendant quelques heures, permet d'évaporer l'acide et d'encapsuler le nitrate métallique de nickel, de cobalt ou de fer. Ce nitrate sera ensuite calciné sous atmosphère inerte à 450°C pour remplir des NTC multiparois avec des oxydes de Ni, Co, et Fe [SLO2002]. Ces NTC remplis d'oxyde ont pour la plupart pu être réduits sous hydrogène afin de former des nanofils métalliques confinés dans les NTC. Ce type de remplissage aboutit le plus souvent à des cristaux discontinus ou isolés avec un taux de remplissage assez faible.

Méthode en deux étapes

Après l'ouverture des nanotubes dans une solution oxydante, on procède au remplissage du canal central dans une autre solution contenant le matériau précurseur en opérant sous reflux. Comme solvant on utilise le plus souvent de l'eau ou tout autre solvant organique comme l'acétone ou l'éthanol [PAN2007]. La tension de surface de la solution étant suffisamment faible pour mouiller la surface extérieure des nanotubes

et pénétrer dans leur cavité interne par capillarité. Cette technique a notamment permis de remplir des MWNTs de gros diamètres avec des nanoparticules de polystyrène [KOR2005], et de Fe_3O_4 [KIM2005]. Des sels métalliques comme les nitrates et les halogénures en solution aqueuse ont également été insérés à l'intérieur de MWNT. Nous pouvons citer à titre indicatif, le nitrate d'argent AgNO_3 et le chlorure d'or AuCl_3 [CHU1996]. Pour le cas des nanotubes mono parois SWNT, des remplissages au nitrate d'argent AgNO_3 [KAL2006], aux chlorures AuCl_3 , PdCl_2 , H_2PtCl_6 [GOV2000], FeCl_3 [BOR2006] et à l'oxyde de rhénium Re_xO_y [COS2005] ont déjà été réalisés. Concernant les matériaux magnétiques, Baaziz *et al.* [BAA2012] ont réussi la synthèse de nanoparticules parallélépipédiques de cobalt encapsulées à l'intérieur de nanotubes de carbone multifeuillets à la manière d'un chapelet. Ces nanotubes présentent un assez grand diamètre interne de l'ordre de 80 ± 30 nm pour faciliter l'accès d'une solution contenant les réactifs. Les nanotubes sont d'abord dispersés dans de l'octadécène en appliquant des ultra sons. Ensuite, le précurseur en forme de stéarate de cobalt, mélangé à de l'acide oléique, est chauffée à 110°C et mis sous faible agitation pendant une nuit. La solution résultante est portée à ébullition à la température de 318°C et maintenue à cette température pendant deux heures sous argon [BAA2013]. Comme montré sur la Figure I.31, des nanoparticules de cobalt homogènes en taille (50nm) ont été obtenues, avec un taux de remplissage de 60% massique. Ces nanoparticules sont localisées sélectivement dans le nanotube. D'après les auteurs, ce dernier joue le rôle de "nanoréacteur" permettant d'accélérer les processus de décomposition chimique précédant la cristallisation. Cette hypothèse est appuyée par le fait que l'absence de NTC dans le milieu réactionnel, n'aboutit pas à la formation de nanoparticules de cobalt.

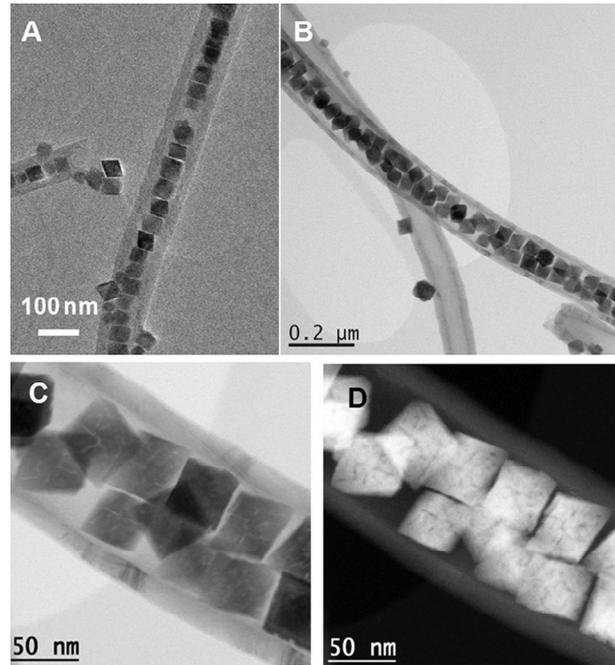


Figure I. 31. Images MET à différents agrandissements de nanoparticules de cobalt cristallisées à l'intérieur de nanotubes de carbone. D'après [BAA2012].

Par ailleurs, Mittal *et al.* [MIT2013] ont réussi à remplir des nanotubes multiparois (MWCNTs) avec du cobalt. Les nanotubes sont d'abord ouverts puis mélangés à du chlorure de cobalt CoCl_2 sous agitation en présence d'alcool à la température ambiante pendant six heures, afin de forcer le CoCl_2 à rentrer à l'intérieur des nanotubes. Ensuite, un traitement au tétrahydroborate de sodium, NaBH_4 à température ambiante permet de transformer le produit inséré en cobalt pur. La Figure I.32 illustre les étapes d'encapsulation et de réduction du cobalt.

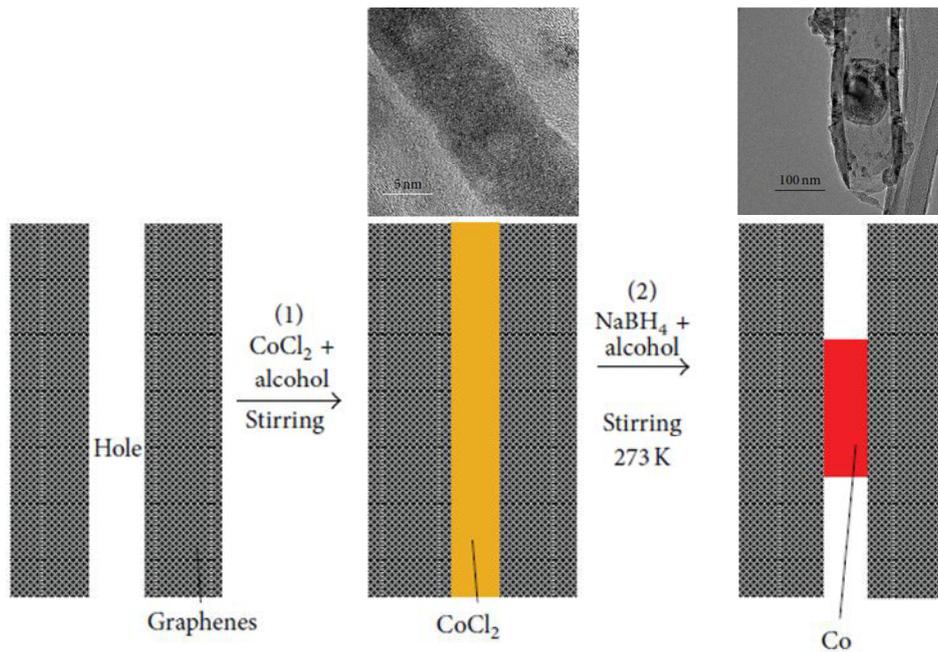


Figure I.32 Illustrations schématiques du remplissage de nanotubes de carbone par CoCl_2 et de leur réduction par NaBH_4 , d'après [MIT2013].

I.5 Propriétés magnétiques des nanotubes hybrides

De nombreux groupes de recherche se sont intéressés à la combinaison des propriétés des nanotubes de carbone avec des nano-objets ferromagnétiques confinés en leur sein pour des applications allant de la catalyse supportée, à la microscopie, en passant par la nanoélectronique, l'imagerie cellulaire et la biomanipulation. [DUA2005], [KOR2005], [GAO2006], [CHO2007], [TAN2007], [WAN2008]. Nous nous intéressons ici plus particulièrement aux propriétés magnétiques de ces nouveaux matériaux hybrides magnétiques, qu'on notera Mag@CNT .

La réponse magnétique de tels matériaux dépend de la densité des NTC et du degré de remplissage avec les matériaux ferromagnétiques, mais également des interactions dipolaires, qui doivent être prises en compte. La distribution en longueur et diamètre des nanofils obtenus, ainsi que leur forme et les défauts d'alignement, compliquent singulièrement l'interprétation des résultats magnétiques. Aussi, les mesures magnétiques d'un NTC individuel rempli avec un nanofil ferromagnétique, reste alors un système modèle pour étudier le comportement magnétique de l'ensemble [MUH2003] [Y.LI2005] [P.BAN2010] [PHI2011]. Les parois des nanotubes de

carbone qui couvrent ces matériaux ferromagnétiques présentent un comportement diamagnétique négligeable [LIP2009] et garantissent une bonne stabilité thermique [SHA2007]. Ils fournissent à la fois une stabilité mécanique et une protection efficace contre l'oxydation (stabilité chimique) [WAN2003] [GEN2009]. Toutefois, l'interface métal-carbone influence les propriétés cristallographiques des nanofils comme le type du réseau cristallin et les paramètres de maille [MUH2003], [PRA2002]. Différentes études portant sur les propriétés magnétiques dues à l'insertion de matériaux ferromagnétiques dans les nanotubes prédisent une forte interaction entre le métal ferromagnétique et le nanotube, conduisant à des polarisations de spin élevées, ainsi qu'à des moments magnétiques importants [YAN2003], [WEI2004]. L'étude théorique de Gao *et al.* [GAO2010] indique que les clusters métalliques localisés à l'intérieur des NTC donnent plus d'électrons aux parois des NTC que ceux sur la surface extérieure, du fait du potentiel électrostatique causé par l'effet de la courbure [KOS2002]. L'insertion de ferromagnétique dans les NTC améliore le transfert d'électrons et pourrait servir à fabriquer des émetteurs de champ à base de NTC remplis [RAK2010]. Le transfert d'électrons des métaux confinés vers les parois des NTC peut être maximisé par un contact ohmique intime entre les métaux et les canaux internes des NTC, ce qui conduit à une haute densité d'électrons sur la surface des NTC [GUE1994].

Les propriétés magnétiques de nanofils ferromagnétiques sont principalement étudiées par magnétométrie [SEL2001]. Le retournement de l'aimantation d'un nanofil seul, peut être étudié par une magnétométrie à effet Hall submicronique [Y.LI2005], par magnétométrie à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) [WER1997], [SUI2004], par magnétométrie (cantilever magnetometry) [P.BAN2010], par holographie électronique (electron holography) [FUJ2007], [HAY2008], [NEP2009] ou par microscopie à force magnétique (MFM) [BAR1997], [HEN2001]. En particulier, la MFM est une méthode destinée à cartographier l'intensité du champ magnétique lié aux propriétés de l'échantillon [RUG1990], [SAE1987], [GEU1992] [END2008].

Leonhardt *et al.* [LEO2006] ont réussi à synthétiser des systèmes nanotubes de carbone remplis de fer ayant une structure cubique à faces centrées présentant des propriétés magnétiques inhabituelles. L'auto-assemblage de nanotubes alignés permet

d'atteindre une coercivité élevée supérieure à 130 mT (fer en bulk 0.09 mT) comme montré sur la Figure I.33. Ces résultats montrent une forte anisotropie de forme magnétique liée à la forme des nanofils ferromagnétiques confinés à l'intérieur des nanotubes.

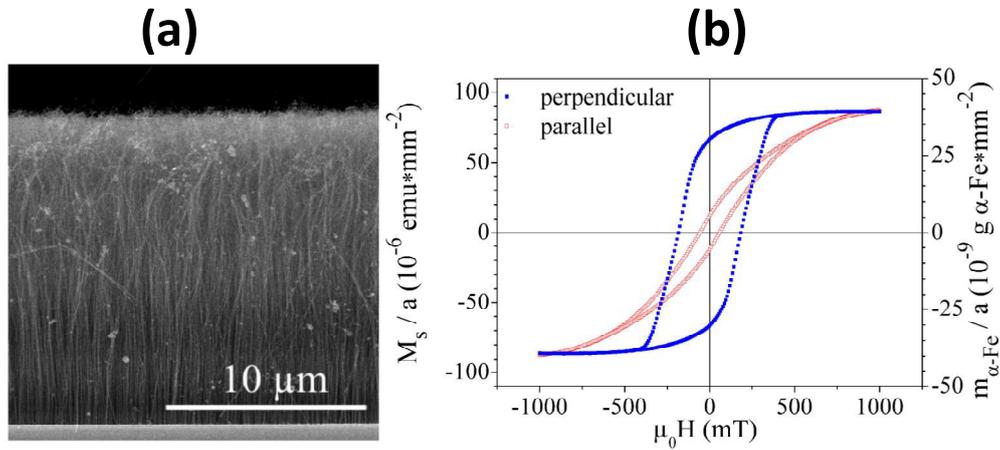


Figure I.33 (a) Section transversal d'un tapis de NTC remplis de Fe et (b) cycles d'hystérésis parallèle et perpendiculaire à l'axe de nanotubes [LEO2006].

Les propriétés magnétiques du système nanotubes/cobalt ont été enregistrés en variant la température de la mesure entre 4.2 et 290) K et le champ magnétique entre 0,03 et 5 Tesla [RIT2011]. La caractérisation magnétique montre que l'aimantation de saturation (M_s) est faible 0,17 emu/g (Figure I.34a). Tandis que de l'aimantation rémanente (M_r) est d'une valeur de 0,07 emu/g (40% de la saturation), avec un champ coercitif (H_c) de 600 Oe. Les deux paramètres M_r et H_c diminuent légèrement avec l'augmentation de la température.

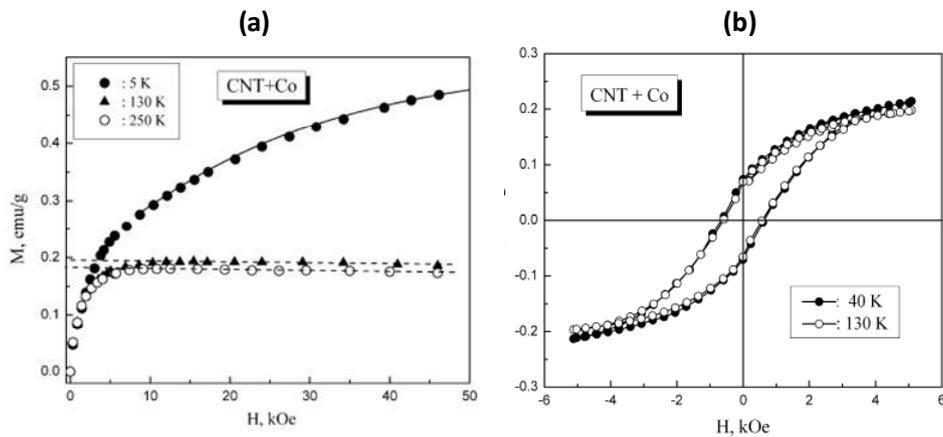


Figure I.34. (a) Aimantation de MWCNT/Co à différentes températures, (b) Effets de la température (40 et 130 K) sur le cycle d'hystérésis de MWCNT/Co [RIT2011].

Les nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) remplis par des matériaux magnétiques ont aussi été fabriqués par la méthode dite template. Les nanotubes sont d'abord synthétisés par CVD assisté par template d'alumine poreuse, ensuite l'insertion du matériau (cobalt, nickel et oxyde de fer) à l'intérieur des MWCNT alignés a été réalisée par électrodéposition. Les mesures magnétiques ont été réalisées par magnétométrie SQUID où le champ a été appliqué parallèlement à l'axe du nanotube [NAR2012]. La Figure I.35a présente le cycle d'hystérésis d'un matériau hybride Co@CNT à température ambiante. Il en résulte une réponse ferromagnétique avec une coercivité élevée de l'ordre de 550 Oe, preuve que l'axe facile de l'aimantation est parallèle à l'axe de tube et que l'auto-assemblage de nanofils ferromagnétiques de cobalt encapsulés à l'intérieur des nanotubes permet la domination de l'anisotropie de forme uniaxiale, conduisant à des valeurs très élevées de coercivité en comparaison au cobalt massif, de l'ordre de 10 Oe. La Figure I.35b montre le cycle d'hystérésis des nanoparticules de nickel confinées à l'intérieur de nanotubes, ces mesures ont été faites à température ambiante et un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe du nanotube. La courbe M(H) présente un comportement superparamagnétique pour ces MWCNT remplis par Ni caractérisés par des valeurs de coercivité et de l'aimantation rémanente (M_r) quasi-nulles. Ce comportement est expliqué par un effet d'agglomération des nanoparticules de nickel dont la taille réelle est probablement inférieure à celle (~70 nm) déduite des observations MEB-FEG et MFM.

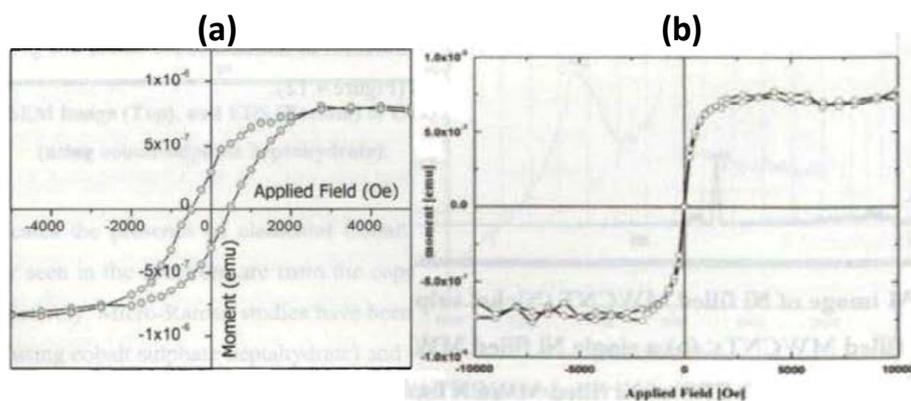


Figure I.35. Cycles d'hystérésis de (a) NTC remplis de Cobalt, (b) NTC remplis de Nickel, d'après [NAR2012].

Hisada *et al.* [HIS2011] ont étudié la structure cristalline et les propriétés magnétiques de nanoparticules FeCo avec différentes compositions encapsulées dans les NTC par la technique PECVD (voir Figure I.36). Ils ont remarqué qu'avec l'augmentation de la teneur de Co dans les catalyseurs FeCo, le champ coercitif en configuration de champ parallèle diminue de façon remarquable, en comparaison à celui de films minces FeCo. En configuration perpendiculaire, le champ coercitif augmente avec la teneur de Co donnant une valeur maximum d'environ 1.1 kOe.

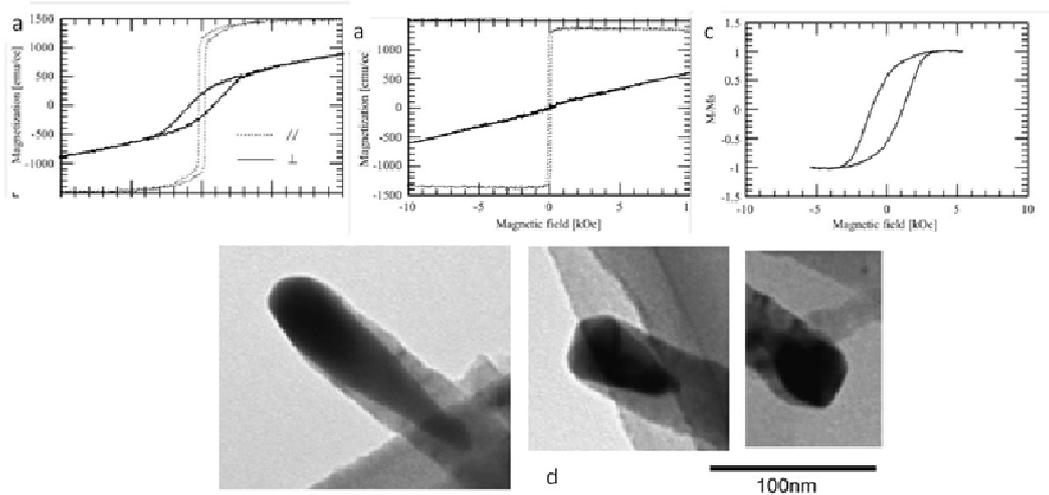


Figure I.36. Cycles d'hystérésis magnétiques de (a) film mince NTC avec catalyseur $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49}$, (b) $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.49}$ film mince témoin, et (c) NTC séparés du substrat [HIS2011].

La comparaison des différents alliages ferromagnétiques a également été étudiée par Lv *et al.* [LV2008]. Ils ont d'abord réalisé le remplissage *in-situ* par CVD avec différents alliages (FeCo, FeNi, FeCoNi). Les résultats magnétiques de ces trois alliages confinés à l'intérieur des NTC révèlent les deux caractéristiques importantes, d'une part, une augmentation des valeurs de la coercivité (H_c) dans l'ordre suivant: $\text{FeCo-CNT} < \text{FeNi-CNT} < \text{FeCoNi-NTC}$ et d'autre part, la diminution de l'aimantation de saturation (M_s) dans le même ordre (Figure I.37).

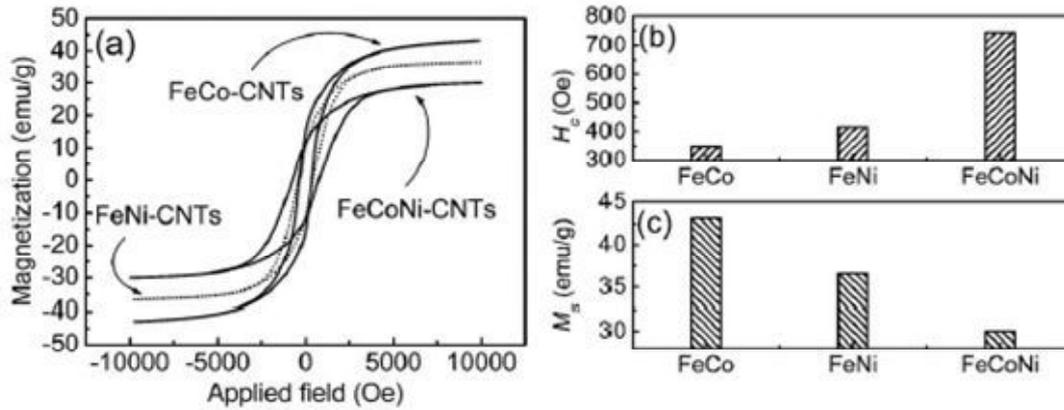


Figure I.37. Caractéristiques magnétiques de NTC remplis de trois alliages ferromagnétiques, (a) cycles d'hystérésis, (b) Coercivité (H_c), (c) Aimantation à saturation (M_s). D'après [LV2008].

Notons que le remplissage à partir de nanotubes de carbone double-parois DWNT a été également prouvé, Jorge *et al.* [JOR2008] ont obtenu des DWNT remplis par du Fe, avec un comportement ferromagnétique à température ambiante.

L'intérêt d'étudier les propriétés magnétiques de systèmes hybrides (Mag-CNT) est donc double. D'un point de vue technologique, l'optimisation des dispositifs nanostructurés repose sur une caractérisation approfondie de leurs propriétés. D'autre part, il est très motivant d'un point de vue fondamental de découvrir et comprendre les effets liés à la taille, et au confinement de nanofils nanométriques individuels à l'intérieur des nanotubes sur les propriétés physiques des matériaux hybrides. Le comportement magnétique peut être fortement affecté en réduisant la taille ou en imposant des contraintes, avec des modifications importantes dans la nature de l'ordre magnétique, dans les anisotropies et dans les températures critiques. Ces nanotubes de carbone hybrides suscitent un intérêt croissant en électronique de spin, en particulier, dans des nanodispositifs hybrides de spintronique tels que des vannes de spin et des jonctions tunnel magnétiques. En plus, ces nanotubes de carbone hybrides constituent des candidats prometteurs à d'autres applications tels que l'enregistrement de données magnétiques, l'imagerie par résonance, la biomédecine comme par exemple le transport de médicaments anticancéreux et le traitement de tumeurs [MON2006], [GEN2009].

I.6 Conclusions

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une revue bibliographique décrivant un bref survol de l'histoire des nanotubes, leur découverte, leurs structures et leurs principales méthodes de synthèse. Il en ressort une richesse extraordinaire de leurs propriétés structurales et un large spectre d'applications allant de l'effet d'émission sous champ pour les écrans plats, à l'utilisation des nanotubes comme nano-sondes, au stockage de l'énergie, en passant par des applications biologiques. Leur structure nanométrique particulière combinant des effets de chiralité sur leurs parois, une vacuité de leur canal central, une forte liaison carbone-carbone et une pointe ultime à leur extrémité sont les responsables de ces propriétés spectaculaires, modulables et conjugables à l'infini. L'intercalation, le remplissage, la fonctionnalisation et le greffage de molécules sur les parois de ces nanotubes augmentent considérablement leur champ applicatif. Concernant la synthèse, nous avons présenté les principales techniques proposées dans la littérature, en insistant sur l'arc électrique et le procédé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro ondes. Ces procédés seront utilisés dans les chapitres III et IV respectivement pour la synthèse et/ou le remplissage des nanotubes par des matériaux magnétiques. Concernant le remplissage, l'état de l'art révèle la difficulté de cette tâche en raison du confinement extrême dans les nanotubes. En effet, la forte tension de surface des métaux fondus rend difficile leur incorporation par capillarité dans le canal central sous leur forme fondue et des voies contournées ont été proposées pour utiliser des sels métalliques en forme de nitrates ou d'halogénures de ces métaux dissous dans des solvants à faibles tensions de surface. Ces solvants serviront alors de vecteur aux précurseurs métalliques permettant de les confiner au sein du canal central du nanotube voire de les faire réagir dans le nanotube qui prend alors la forme d'un "nanoréacteur". Nous discuterons plus en détail l'effet de la tension de surface sur le remplissage dans le Chapitre III. Nous avons terminé le Chapitre I par l'analyse bibliographique de la caractérisation magnétique des nanotubes de carbone remplis par des matériaux ferromagnétiques ouvrant la voie aux applications en en électronique de spin, en particulier, dans des nanodispositifs hybrides de spintronique tels que des vannes de spin et des jonctions tunnel magnétiques. Ils constituent par ailleurs des candidats prometteurs à d'autres applications tels que l'enregistrement de données magnétiques,

l'imagerie par résonance, le transport de médicaments anticancéreux et le traitement de tumeurs en biomédecine [WAN2008], [GEN2009]. Des verrous importants restent toutefois à lever concernant la synthèse de ces nouveaux matériaux. Aussi, nous focaliserons notre effort tout au long des chapitres suivants à synthétiser ces hybrides, à les caractériser mais également à comprendre les mécanismes et processus fondamentaux intervenant lors de leurs synthèses.

I.7 Bibliographie

A

- [ABB2009] R.M.M. Abbaslou, A. Tavassoli, J. Soltan, A.K. Dalai, Iron catalysts supported on carbon nanotubes for Fischer–Tropsch synthesis: Effect of catalytic site position *Appl. Catal. A: Gen.* 367 47-52, 2009.
- [AGO2007] Quoc Ngo, Alan M. Cassell Velimir Radmilovic, Jun Li, S. Krishnan, M. Meyyappan, Cary. Y. Yang, Palladium catalyzed formation of carbon nanofibres by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Carbon*, 45 424–428, 2007.
- [AJA1993a] P. M. Ajayan, J. Lambert, P. Bernier, L. Barbedette, C. Colliex, J. Planeix, Growth Morphologies During Cobalt-Catalyzed Single-Shell Carbon Nanotube Synthesis, *Chemical Physics Letters*, 215, 509–517, 1993.
- [AJA1993b] P. M. Ajayan, and S. Iijima, Capillarity-induced filling of carbon nanotubes, *Nature*, 361, 333, 1993.
- [ALM2013] Y. Almadori, Fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone mono-feuillets, Thèse de Doctorat, Spécialité : Physique, Université de Montpellier, 2013.
- [ALV2000] Laurent Alvarez, Mécanisme de croissance et étude vibrationnelle par spectroscopie Raman des nanotubes de carbone produits par la méthode solaire, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 2000.
- [AMA2005] Hakim Amara. Rôle du catalyseur métallique dans la croissance des nanotubes de carbone: simulations Monte Carlo dans un modèle liaisons fortes. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005.
- [ATK1998] P. Atkins, *Physical Chemistry*, sixth ed., W. H. Freeman and Company, New York, 1998.

B

- [BAA2012] W. Baaziz, S. Begin, B. Pichon, I. Florea, O. Ersen, S. Zafeiratos, R. Barbosa, D. Begin, C. Pham-Huu, High-Density Monodispersed Cobalt Nanoparticles Filled into Multiwalled Carbon Nanotubes *Chemistry of Materials*, 24, 1549-1551, 2012.
- [BAA2013] W. Baaziz, X. Liu, I. Florea, S. Begin, B. Pichon, C. Uhlacq, O. Ersen, M. Soria-Sanchez, S. Zafeiratos, Janowska I., D. Begin, C. Pham-Huu, Carbon nanotubes channel filled with homogeneous size iron oxide nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 13853-13861, 2013.
- [G.BAN2010] Gilles de Roméo Banoukepa, Electrodes en nanotubes de carbone pour l'optoélectronique organique, Thèse de Doctorat, Discipline : Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes, Université de Limoges, 2010.
- [P.BAN2010] P. Banerjee, F. Wolny, D. V. Pelekhov, M. R. Herman, K. C. Fong, U. Weissker, T. Mühl, Y. Obukhov, A. Leonhardt, B. Büchner, and P. C. Hammel. Magnetization reversal in an individual 25 nm iron-filled carbon nanotube. *Appl. Phys. Lett.*, 96:252505–3, 2010.

- [BAR1997] R. O'Barr and S. Schultz. Switching field studies of individual single domain in columns, *J. Appl. Phys.*, 81(8):5458–5460, 1997.
- [BER2009] A. Berenguer, M. Cantoro, V. B. Golovko, S. Hofmann, C. T. Wirth, B. F. G. Johnson, and John Robertson, Stable colloidal Co–Pd nanocatalysts for carbon nanotube growth, *Phys. Status Solidi B* 246, No. 11–12, 2436–2439, 2009.
- [BET1993] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, 363, 605–607, 1993.
- [BON2014] S. Boncel, S. W. Pattinson, V. Geiser, M. S. P. Shaffer and K. K. K. Koziol, En route to controlled catalytic CVD synthesis of densely packed and vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotube arrays, *Beilstein J. Nanotechnol*, 5, 219–233, 2014.
- [BOS2005] B.O. Boskovic, V.B. Golovko, M. Cantoro, B. Kleinsorge, A.T.H. Chuang, C. Ducati, S. Hofmann, J. Robertson, B.F.G. Johnson, Low temperature synthesis of carbon nanofibres on carbon fibre matrices, *Carbon* 43 2643–26, 2005.
- [BOR2006] E. Borowiak-Palen, E. Mendoza, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, T. Gemming, J. Nogues, V. Skumryev, R.J. Kalenczuk, T. Pichler, S.R.P. Silva, Iron filled single-wall carbon nanotubes- a novel ferromagnetic medium, *Chem. Phys. Lett.* 421, 129-133, 2006.
- [BOU2009] V. Boucher, L-P. Carignan, T. Kodera, C. Caloz, A. Yelon, D. Ménard, Effective permeability tensor and double resonance of interacting bistable ferromagnetic nanowires, *Phys. Rev. B* 80, 224402, 2009.
- [BOU2013] K. Bouziane, Y. Roussigné, S.M. Chérif, A.A. Stashkevich, M. Vázquez, M.R. Britel, M. Cherkaoui, Magnetization Reversal and Spin Waves in Cobalt Nanocylinders Electrodeposited Into Nanoporous Alumina Template, *Sens. Lett.* 11, 2282, 2013.
- [BRO2001] G. Brown, S.R. Bailey, J. Sloan, C. Xu, S. Friedrichs, E. Flahaut, K.S. Coleman, M.L.H. Green, J.L. Hutchison, R.E. Dunin-Borkowski, Electron beam induced in situ clusterisation of 1D ZrCl₄ chains within single-walled carbon nanotubes, *Chem. Commun.* 845-846, 2001.
- [BUO1998] M. Buongiorno-Nardelli, C. Brabec. Lip-Lip Interactions and the Growth of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 80, 313, 1998.

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.
- [CAN2006] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, C. Ducati, A. Parvez, A.C. Ferrari, J. Robertson, Catalytic chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes at low temperatures, *Diamond and Related Materials* 15, 1029 *Nano Letters* 6 (6), 1107-1112, 2006.
- [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, 2003.
- [CHA2005] J. Chancolon, Remplissage des nanotubes de carbone - effet du confinement, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2005.

- [CHA2008] Gaëlle Charron, Purification de nanotubes de carbone mono paroi, Greffage d'objets magnétiques pour des applications en spintronique, Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 2008.
- [CHE1998] H.M. Cheng, F. Li, G. Su, H.Y. Pan, L.L. He, X. Sun, and M.S. Dresselhaus. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons, *Applied Physics Letters*, 72 3282–3284, 1998.
- [CHE2002] C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C.M. Lieber, Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem., B* 106, 2002.
- [CHO2007] J. H. Choi, F. T. Nguyen, P. W. Barone, D. A. Heller, A. E. Moll, D. Patel, S. A. Boppart, M. S Strano, Multimodal biomedical imaging with asymmetric single-walled carbon nanotube/iron oxide nanoparticle complexes, *Nano Letters*, 7, 861-867, 2007.
- [CHU1996] A Chu, J Cook, RJR Heesom, JL Hutchison, MLH Green, J Sloan, Filling of carbon nanotubes with silver, gold, and gold chloride *Chemistry of materials* 8 (12), 2751-2754, 1996.
- [CLE2007] J.-P. Cleuziou, Propriétés de transport électronique de nanotubes de carbone : des nanotubes hybrides au nano-SQUID, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2007.
- [COS2005] P. M. F. J. Costa, J. Sloan, T. Rutherford, M. L. H. Green, Encapsulation of Re_xO_y clusters within single walled carbon nanotubes and their in-tubulo reduction and sintering to Re metal, *Chem. Mater* 17, 6579, 2005.

D

- [DAI1996] H. Dai, G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert et R. Smalley, Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, *Chem. Phys. Lett*, 260, 471-475, 1996.
- [DAI1996] J. Y. Dai, J. M. Lauerhaas, A. A. Setlur, R. P. H. Chang, Synthesis of carbon-encapsulated nanowires using polycyclic aromatic hydrocarbon precursors, *Chem. Phys. Lett.* 258, 547, 1996.
- [DEM1998] N. Demoncey, O. Stephan, N. Brun, C. Colliex, A. Loiseau, H. Pascard, Filling carbon nanotubes with metals by the arc discharge method: The key role of sulfur, *Eur. Phys. J, B* 4 3.195 147-157, 1998.
- [DEM1999] H. Demoncey, O. Stéphan, N. Brun, C. Colliex, A. Loiseau, H. Pascard, Sulfur: the key for filling carbon nanotubes with metals, *Synthetic Metals*, 103 2380-2383, 1999.
- [DIN2011] J. Ding, X. Yan, B. K. Tay, Q. Xue, One-step synthesis of pure Cu nanowire/carbon nanotubes coaxial nanocables with different structures by arc discharge, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10.1016, 2011.
- [DON2009] M. Donato, S. Galvagno, M. Lanza, G. Messina, C. Milone, E. Piperopoulos, A. Pistone, S. Santangelo, Influence of Carbon Source and Fe-Catalyst Support on the Growth of Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9, 3815–3823, 2009.
- [DUA2005] M. A. Correa-Duarte, M. Grzelczak, V. Salgueirino-Maceira, M. Giersig, L. M. Liz-Marzan, M. Farle, K. Sieradzki, R. Diaz, Alignment of carbon nanotubes under low magnetic fields through attachment of magnetic nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 19060-19063, 2005.

[DUJ1994] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Taginaki. Capillarity and wetting of carbon nanotubes, *Science* 265 1850-1852, 1994.

[DUJ1998] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krisgnan, M.M.J. Treacy. Wetting of single shell carbon nanotubes, *Adv. Mater.*, 10 1472-1475, 1998.

E

[EBE2001] U. Ebels, J.-L. Duvail, P. E. Wigen, L. Piraux, L. D. Buda, K. Ounadjela. Ferromagnetic resonance studies of Ni nanowire arrays, *Phys. Rev. B* 64, 144421, 2001.

[END2008] Y. Endo, H. Fujimoto, S. Kumano, Y. Matsumura, I. Sasaki, Y. Kawamura, and M. Yamamoto. Study on the magnetization reversal process in a magnetic nanowire and a magnetic dot observed by magnetic field sweeping magnetic force microscopy measurements. *J. Appl. Phys.*, 103:07D918–6, 2008.

F

[FAN2008] T-H. Fang, K-H. Chen, W-J. Chang, *Appl. Surf. Sci.*, 254 1890-1894, 2008.

[FAR2001] Farhat, S.; De La Chapelle, M.; Loiseau, A.; Scott, C.; Lefrant, S.; Journet, C.; Bernier, P.; Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixtures gases., *Journal of Chemical Physics* 115, 6752–6759, 2001.

[FAR2007] S. Farhat, B. Weinberger, F. D. Lamari, T. Izouyar, L. Noe and M. Monthieux, Performance of carbon arc-discharge nanotubes to hydrogen energy storage, *J. Nanosci. and Nanotech. (JNN)*, Volume 7, Number 10, pp. 3537-3542 (6), 2007.

[FER1999] A. Fert and L. Piraux. Magnetic nanowires. *J. Magn. Magn. Mat.*, 200:338–358, 1999.

[FLA2003] E. Flahaut, R. Bacsa, A. Peigney et Ch. Lauren, Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes, *Chem. Comm.* 1442-43, 2003.

[FLA2007] E. Flahaut, Nanotubes de carbone biparois : synthèse, caractérisation, fonctionnalisation et applications, Diplôme d'habilitation à diriger les recherches, Université Paul-Sabatier, Toulouse III, 2007.

[FRÖ2004] T. Fröhlich, P. Scharff, W. Schliecke, H. Romanus, V. Gupta, C. Siegmund, O. Ambacher, L. Spiess. Insertion of C₆₀ into multi-wall carbon nanotubes- a synthesis of C₆₀ MWCNT, *Carbon*, 42 2735-2777, 2004.

[FUJ2006] T. Fujita, Y. Hayashi, T. Tokunaga, and K. Yamamoto, Cobalt nanorods fully encapsulated in carbon nanotube and magnetization measurements by off-axis electron holography, *Applied Physics Letters* 88, 243118, 2006.

[FUJ2007] T. Fujita, M. Chen, X. Wang, B. Xu, K. Inoke, K. Yamamoto. Electron holography of single-crystal iron nanorods encapsulated in carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.*, 101, 014323–014327, 2007.

G

[GAO1999] Y. Gao, J Liu, M Shi, SH Elder, JW Virden. Dense arrays of well-aligned carbon nanotubes completely filled with single crystalline titanium carbide wires on titanium substrates. *Appl Phys Lett*, 74 (24) 3642-4, 1999.

- [GAO2006] C. Gao, W.W. Li, H. Morimoto, Y. Nagaoka, T. Maekawa. Magnetic carbon nanotubes: synthesis by electrostatic self-assembly approach and application in biomanipulations, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 7213-7220, 2006.
- [GAO2010] H. L. Gao, J. J. Zhao. First-principles study of Ru atoms and clusters adsorbed outside and inside carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.*, 132, 234704, 2010.
- [GAR2010] Elsa Garrido, fonctionnalisation de nanotubes de carbone Pour leur incorporation dans des matrices métalliques, Thèse de Doctorat, Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée, Université de Bordeaux, 2010.
- [GAV2001] J.Gavillet, Etude par microscopie électronique en transmission de la nucléation et de la croissance des nanotubes de carbone monofeuillets. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 2001.
- [GE1993] M. Ge, K. Sattler. Vapor-Condensation Generation and STM Analysis of Fullerene Tubes, *Science*, 260, 515, 1993.
- [GEI2007] A. K. Geim and K. S. Novoselov, The rise of graphène, *Nature Materials*, 6, 183–191, 2007.
- [GEN2002] J. F. Geng, C. Ducati, D. S. Shephard, M. Chhowalla, B. F. G. Johnson, and J. Robertson. Carbon nanohorns grown from ruthenium nanoparticles. *Chem Commun*, (10), 1112-1113, 2002.
- [GEN2009] AA. El-Gendy, EMM. Ibrahim, VO. Khavrus, Y. Krupskaya, S. Hampel, A. Leonhardt, et al. The synthesis of carbon coated Fe, Co and Ni nanoparticles and an examination of their magnetic properties, *Carbon*, 47(6):2821–8, 2009.
- [GEU1992] P. Grutter, D. Rugar, and H. J. Mamin. Magnetic force microscopy of magnetic-materials, *Ultramicroscopy*, 47(4):393–399, 1992.
- [GOV2000] A. Govindaraj, B. C. Satishkumar, M. Nath, C. N. R. Rao. Metal Nanowires and Intercalated Metal Layers in Single-Walled Carbon Nanotube Bundles, *Chem. Mater*, 12, 202, 2000.
- [GRO2001] N. Grobert, M. Mayne, M. Terrones, J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, R. Kamalakaran, T. Seeger, H. Terrones, M. Rühle, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, J.L. Hutchison. Alloy nanowires: Invar inside carbon nanotubes, *Chem. Commun.*, 5 471-472, 2001.
- [GUA2003] P. Guay, Modélisation Monte-Carlo de l'adsorption de l'hydrogène dans les nanostructures de carbone, INRS-EMT, Montréal, 2003.
- [GUA2005] L. Guan, Z. Shi, M. Li, Z. Gu. Ferrocene-filled single-walled carbon nanotubes, *Carbon* 43, 2780-2785, 2005.
- [GUE1994] C. Guerret-Piécourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau and H. Pascard, Relation between Metal Electronic Structure and Morphology of Metal Compounds inside Carbon Nanotubes, *Nature*, 372, 761-765, 1994.
- [GUO1995] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert et R.E. Smalley. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chem. Phys. Lett.*, 243, 49, 1995.

H

- [HAF1998] J.H. Hafner, Mi.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, K.A. Smith, and R.E. Smalley. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles, *Chemical Physics Letters*, 296 195–202, 1998.

- [HAM2006] S. Hampel, A. Leonhardt, D. Selbmann, K. Biedermann, D. Elefant, C. Muller, T. Gemming, B. Büchner. Growth and characterization of filled carbon nanotubes with ferromagnetic properties, *Carbon*, 44, 2316–2322, 2006.
- [HAY2004] Y. Hayashi, T. Tokunaga, Y. Yogata, S. Toh, K. Kaneko, T. Soga, and T. Jimbo. Synthesis of corn-shape carbon nanofibers on Si and Mo substrates by bias-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition, *Diamond Relat. Mater.*, vol. 13, pp. 1198–1202, 2004.
- [HAY2006] Y. Hayashi, T. Tokunaga, K. Kaneko, S. J. Henley, V. Stolojan, J. David Carey, and S. R. P. Silva, Microstructure Analyses of Metal-Filled Carbon Nanotubes Synthesized by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, *IEEE transactions on nanotechnology*, vol. 5, No. 5, 485-490, 2006.
- [HAY2008] Y. Hayashi, T. Fujita, T. Tokunaga, K. Kaneko, M. Tanemura, T. Butler, N. Rupesinghe, J. Carey, S. Silva, K. Teo, G. Amaratunga. Microstructure and local magnetic induction of segmented and alloyed Pd/Co nanocomposites encapsulated inside vertically aligned multiwalled carbon nanotubes, *Diamond Relat. Mater.*, 17, 1525–1528, 2008.
- [HAY2012] Y. Hayashi, T. Tokunaga, T. Iijima, T. Iwata, G. Kalita, M. Tanemura, K. Sasaki and 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, 2012.
- [HEN2001] Y. Henry, K. Ounadjela, L. Piraux, S. Dubois, J.-M. George, and J.-L. Duvail, Magnetic anisotropy and domain patterns in electrodeposited cobalt nanowires. *Eur. Phys. J. B*, 20:35, 2001.
- [HER1996] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. A. Lucas, Fe-catalyzed carbon nanotube formation, *Carbon*, 34, 1249–1257, 1996.
- [HIS2011] D. Hisada, Y. Fujiwara, H. Sato, M. Jimbo, T. Kobayashi, K. Hata, Structure and magnetic properties of FeCo nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes grown by micro wave plasma enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 3184–3188, 2011.
- [HOF2007] S. Hofmann, Stephan Hofmann, Renu Sharma, Caterina Ducati, Gaohui Du, Cecilia Mattevi, Cinzia Cepek, Mirco Cantoro, Simone Pisana, Atlus Parvez, Felipe Cervantes-Sodi, Andrea C Ferrari, Rafal Dunin-Borkowski, Silvano Lizzit, Luca Petaccia, Andrea Goldoni, John Robertson, In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation, *Nano Lett.*, vol 7 (3), pp 602–608, 2007.
- [HSU1995] W.K. Hsu, J.P. Hare, M. Terrones, H.W. Kroto and D.R.M. Walton. Condensed-phase nanotubes, *Nature*, 377 :687, 1995.
- [HUA2001] H. Huang, H. Kajiura, S. Ttsutsui, Y. Hirano, M. Miyakoshi, A. Yamada, M. Ata. Large-scale rooted growth of aligned super bundles of single walled carbon nanotubes using a directed arc plasma method, *chemical physics letters* 343 7 14, 2001.
- [HUL2004] M. Hulman, H. Kuzmany, P.M.F.J. Costa, S. Friedrichs, M.L.H. Green, Light-induced instability of PbO-filled single wall carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 85 2068-2070, 2004.
- [HOW1994] J.B. Howard, K. Das Chowdhury and J.B. Vander Sande. Carbon shells in flames, *Nature*, 370: 603, 1994.

[IJJ1991] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354: p. 56–58, 1991.

[IJJ1993] S. Iijima, and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430): p. 603-605, 1993.

[IZA2004] Nicolas Izard. Nanotubes de carbone : systèmes pour la limitation optique, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2004.

J

[JAH2013] M. Jahanshahi and A.D. Kiadehi, Fabrication, Purification and Characterization of Carbon Nanotubes: Arc-Discharge in Liquid Media (ADLM), *Nanotechnology and Nanomaterials, Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*, book edited by Satoru Suzuki , ISBN 978-953-51-1125-2, 2013.

[JAN2006] L. Jankovic, D. Gournis, P. N Trikalitis, I. Arfaoui, T. Cren, P. Rudolf, M.-Hélène Sage, T. TM Palstra, Bart Kooi, J. De Hosson, M. A Karakassides, K. Dimos, A. Moukarika, T. Bakas, Carbon nanotubes encapsulating superconducting single-crystalline tin nanowires, *Nano letters*, Vol 6 N 6, P. 1131-1135, 2006.

[JOR2008] J. Jorge, E. Flahaut, F. Gonzalez-Jimenez, G. Gonzalez, J. Gonzalez, E. Belandria, J.M. Broto, B. Raquet, Preparation and characterization of α -Fe nanowires located inside double wall carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 457, 347–351, 2008.

[JOU1997] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature*, 388, 756–758, 1997.

[JOU1998] C. Journet, P. Bernier. Production of carbon nanotubes, *App Phy A* 67, 1-9, 1998.

[JOR2008] J. Jorge, E. Flahaut, F. Gonzalez-Jimenez, G. Gonzalez, J. Gonzalez, E. Belandria, J.M. Broto, B. Raquet, Preparation and characterization of α -Fe nanowires located inside double wall carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 457, 347–351, 2008.

K

[KAL2006] R. J. Kalenczuk, E. Borowiak-Palen, M. H. Ruemmeli, T. Gemming, T. Pichler. Synthesis and characterization of silver filled single-wall carbon nanotubes, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 12, 78-83, 2006.

[KAN2007] Y. F. Li, T. Kaneko, T. Ogawa, M. Takahashi, and R. Hatakeyama, Magnetic Characterization of Fe-Nanoparticles Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes, *Chemical Communications*, No.3, pp. 254-256, 2007.

[KIA1999] C. H. Kiang, J. S. Choi, T. T. Tran, A. D. Bacher. Molecular nanowires of 1nm diameter from capillary filling of single-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 103, 7449, 1999.

[KIM2005] B. M. Kim, S. Quian, H. H. Bau. Filling carbon nanotubes with particles, *Nano Lett.* 5, 873, 2005.

[KIT2008] R. Kitaura, D. Ogawa, K. Kobayashi, T. Saito, S. Ohshima, T. Nakaura, H. Yoshikawa K. Awaga, H. Shinohara, *Nano Res.*, 1 152-156, 2008.

[KOS2002] M.K. Kostov, H. Cheng, A.C. Cooper, G.P. Pez. Influence of carbon curvature in carbon-based materials: a force field approach, *Phys. Rev. Lett* 89 146105, 2002.

- [KOR2005] G. Korneva, H. H. Ye, Y. Gogotsi, D. Halverson, G. Friedman, J. C. Bradley, K. G. Kornev. Carbon nanotubes loaded with magnetic particles, *Nano Letters*, 5, 879-884, 2005.
- [KRA1990] Krättschmer, Lamb, Fostiropoulos and Huffman, *Nature* 347, 354, 1990.
- [KRO1985] Kroto, H.W., J.R. Heath, S.C. O'Brien, and R.E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318: p. 162-163, 1985.
- [KOR2008] G. Korneva. Functionalization of carbon nanotubes, thèse de doctorat, Université de Drexel, 2008.

L

- [LAM1995] P. Lambin, A. Fonseca, J. P. Vigneron, J. B'Nagy, A. A. Lucas. Structural and electronic-properties of bent carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 245, 85-89, 1995.
- [LAP1998] D. Laplaze, P. Bernier, W.K. Mazer, G. Flamand, T. Guillard et A. Loiseau. Carbon nanotubes: the solar approach, *Carbon*, 36, 685-688, 1998.
- [LEO2003] A. Leonhardt, M. Ritschel, R. Kozhuharova, A. Graff, T. Mühl, R. Huhle, I. Monch, D. Elefant, C.M. Schneider. Synthesis and properties of filled carbon nanotubes, *Diamond Relat Mater* 12 790-793, 2003.
- [LEO2006] A. Leonhardt, S. Hampel, C. Müller, I. Monch, R. Koseva, M. Ritschel, D. Elefant, K. Biedermann, B. Büchner. Synthesis, Properties, and Applications of Ferromagnetic-Filled Carbon Nanotubes, *Chem. Vap. Deposition*, 12, 380-387, 2006.
- [LI1996] W.Z. Li, S.S. Xie, Qian L.X., Chang B.H., Zou B.S., Zhou W.Y., Zhao R.A., et Wang G. Large scale synthesis of aligned carbon nanotubes, *Science* 274, 1701, 1996.
- [LI1997] Y.L. Li, Y.D. Yu et Y. Liang. A novel method for synthesis of carbon nanotubes: low temperature solid pyrolysis, *J. Mater. Res.*, 12, 1678, 1997.
- [LI2004] Q. Li, H. Yan, J. Zhang, Z. Liu. Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition *Carbon*, 42, 829–835, 2004.
- [Y.LI2005] Y. Li, P. Xiong, S. von Molnár, Y. Ohno, and H. Ohno. Magnetization reversal in elongated Fe nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 71:214425–6, 2005.
- [L.LI2005] L. L. Li, A. N. Khlobystov, J. G. Wiltshire, G. A. D. Briggs, R. J. Nicholas. Diameter-selective encapsulation of metallocenes in single-walled carbon nanotubes, *Nature Materials* 4, 481, 2005.
- [LI2006] Y. F. Li, R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Izumida, T. Okada and T. Kato, Synthesis and Electronic Properties of Ferrocene-Filled Double-Walled Carbon Nanotubes, *Nanotechnology*, Vol. 17, No. 16, pp. 4143-4147, 2006.
- [LIP2009] K. Lipert, F. Kretzschmar, M. Ritschel, A. Leonhardt, R. Klingeler, and B. Büchner. Non-magnetic carbon nanotubes, *J. Appl. Phys*, 2009.
- [LIU1995] M. Liu, J. M. Cowley, *Carbon* 33, 225 1995.
- [LV2008] Ruitao Lv, Feiyu Kang, Jialin Gu, Xuchun Gui, Jinquan Wei, Kunlin Wang, and Dehai Wu, Carbon nanotubes filled with ferromagnetic alloy nanowires: Lightweight and wide-band microwave absorber, *Applied Physics Letters* 93, 223105, 2008.
- [LOI1996] A. Loiseau, H. Pascard. Synthesis of long carbon nanotubes filled with Se, S, Sb and Ge by the arc method, *Chem. Phys. Lett.*, 256 246-252, 1996.

[LOI2000] A. Loiseau, F. Willaime, Filled and mixed nanotubes: from TEM studies to the growth mechanism within a phase-diagram approach, *Applied Surface Science* 164, 227–240, 2000.

[LUK2010] P. Lukanov. Synthèse de nanotubes de carbone remplis et de nanoparticules encapsulées dans des coques de carbone pour applications biomédicales, Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.

M

[MAR2003] L. Marty, V. Bouchiat, C. Naud, M. Chaumont, T. Fournier and A.M. Bonnot, Schottky barriers and coulomb blockade in self-assembled carbon nanotubes FETs, *Nano. Lett.*, 3(8), 1115-1118, 2003.

[MAR2015] M. Martincic, E. Pach, B. Ballesteros and G. Tobias, Quantitative monitoring of the removal of non-encapsulated material external to filled carbon nanotube samples, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 31662-31669, 2015.

[MBI2010] H. Mbisi, Synthèse de nanotubes de carbone pour l'obtention de vias d'interconnexions électriques et de drains thermiques, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2010.

[MIC2003] W. Mickelson, S. Aloni, W-Q. Han, J. Cumings, A. Zettl. Packing C₆₀ in Boron Nitride Nanotubes, *Science*, 300, 467-469, 2003.

[MON2006] M. Monthieux, E. Flahaut, J. P. Cleuziou. Hybrid carbon nanotubes: strategy, progress, and perspectives, *J. Mat. Res.*, 11, 2774, 2006.

[MOR2006] M. Moreno, Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2006.

[MIT2013] J. Mittal. Synthesis of Co Filled Carbon Nanotubes by In Situ Reduction of CoCl₂ Filled Nanotubes by NaBH₄, Hindawi Publishing Corporation ISRN Materials Science, ID 732974, p 4, 2013.

[MUH2003] T. Mühl, D. Elefant, A. Graff, R. Kozhuharova, A. Leonhardt, I. Mönch, M. Ritschel, P. Simon, S. Groudeva-Zotova, and C. M. Schneider. Magnetic properties of aligned Fe-filled carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.*, 93(10):7894–7896, 2003.

[MUL2008] C. Müller, D. Elefant, A. Leonhardt, B. Büchner, *J. Appl. Phys.*, 103 034302-034305, 2008.

N

[NAR2012] TN Narayanan, Chapter 4, Synthesis and Properties of MWCNT Based. Magnetic Heterostructures and Their, Possible Applications, 2012.

[NEP2009] S. Nepijko, A. Graff, G. Schönhense, C. Schneider. Quantitative determination of magnetic fields from iron particles of oblong form encapsulated by carbon nanotubes using electron holography, *Appl. Phys A*, 94, 543–547, 2009.

[NGU2013] T. T. Nguyen. Utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2013.

O

[OBE1976] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers. *Carbon*, 14(2): p. 133-135, 1976.

P

[PAN2007] X. Pan, Z. Fan, W. Chen, Y. Ding, H. Luo, X. Bao. Enhanced Ethanol Production inside Carbon Nanotube Reactors Containing Catalytic Particles *Nat. Mater* 6, 507-511, 2007.

[PAR1998] C. Park, R.T.K. Baker. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 1. Comparison with other support media, *J. Phys. Chem*, 102, 5168, 1998.

[PHI2003] E. Philp, J. Sloan, A.I. Kirkland, R.R. Meyer, S. Friedrichs, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, *Nature Mater* 2, 788-791, 2003.

[PHI2006] R. Philippe. Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois Par dépôt chimique en phase vapeur catalytique En lit fluidise nouvelle classe de catalyseurs, étude cinétique et modélisation, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination, 2006.

[PHI2011] S. Philippi, U. Weissker, T. Muhl, A. Leonhardt, and B. Buchner. Room temperature magnetometry of an individual iron filled carbon nanotube acting as nanocantilever. *J. Appl. Phys.*, 110(8):084319–5, 2011.

[POL2013] Erik S. Polsen. Robust synthesis and continuous manufacturing of carbon nanotube forests and graphène films, Thèse de doctorat, Université du Michigan, 2013.

[PIE1994] C. Guerret-Piécourt, Y. L. Bouar, A. Loiseau, H. Parcard, Relation between compounds inside carbon nanotubes, *Nature* 372, 761, 1994.

[PRA2002] C. Prados, P. Crespo, J. M. Gonzalez, A. Hernando, J. F. Marco, R. Gancedo, N. Grobert, M. Terrones, R. M. Walton, and H. W. Kroto. Hysteresis shift in Fe-filled carbon nanotubes due to γ -Fe. *Phys. Rev. B*, 65:113405–4, 2002.

R

[RAK2010] R. B. Rakhi, X. Lim, X. Gao, Y. Wang, A. T. S. Wee, K. Sethupathi, S. Ramaprabhu, C. H. Sow. Electron field emission from magnetic nanomaterial encapsulated multi-walled carbon nanotubes, *Applied Physics A*, Vol 98, 1, pp 195-202, 2010.

[RAO1998] C. N. R. Rao, R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, large aligned nanotubes bundles from ferrocene pyrolysis, *Chem. Comm.* 15, 1525, 1998.

[RAM2004] C. A. Ramos, M. Vasquez, K. Nielsch, K. Pirota, J. Rivas, R. B. Wehrspohn, M. Tovar, R. D. Sanchez, U. Gosele, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276, 1652, 2004.

[RAM2012] V Ramarozatovo, A Mansour, M Razafinimanana, M Monthieux, F Valensi, L Noé and M Masquère. Influence of chamber volume in single-walled carbon nanotubes synthesis by an electric arc, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 345204 (11pp), 2012.

[REN1998] Z. Ren, Z. Huang, J. Xu, J. Wang, P. Bush, M. Siegal et P. Provencio: *Science*, 282, 1105–1107, 1998.

[RIT2011] U. Ritter, P. Scharff, G.E. Grechnev, V.A. Desnenko, A.V. Fedorchenko, A.S. Panfilov, Yu.I. Prylutsky, Yu.A. Kolesnichenko. Structure and magnetic

properties of multi-walled carbon nanotubes modified with cobalt, *CARBON*, 49 4443–4448, 2011.

[RIZ2009] S. RIZK, Elaboration et caractérisation de nanostructures Carbonées par procédé CVD assiste par plasma Micro-onde, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, Mention : Physique, 2009.

[ROB2002] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Mater. Sci. Eng., R Rep.* 37 Pages 129–281, 2002.

[RUG1990] D. Rugar, H. J. Mamin, P. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen, and T. Yogi. Magnetic force microscopy general-principles and application to longitudinal recording media, *J. Appl. Phys.*, 68(3):1169–1183, 1990.

S

[SAE1987] J. J. Saenz, N. Garcia, P. Grutter, E. Meyer, H. Heinzelmann, R. Wiesendanger, L. Rosenthaler, H. R. Hidber, and H. J. Gunterodt. Observation of magnetic forces by the atomic force microscope, *J. Appl. Phys.*, 62(10):4293–4295, 1987.

[SAI1994] Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita et T. Hayashi, Single-wall carbon nanotubes growing radially from Ni fine particles formed by arc evaporation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 526, 1994.

[SAI1995] Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita et T. Hayashi. Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles condensed near an arc evaporation source, *Chem. Phys. Lett.*, 236, 419, 1995.

[SAI1996] Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata, T. Matsumoto. Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge method, *Journal of Applied Physics*, 80, 3062–3067, 1996.

[SAI1998] R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.

[SAK2009] T. Sakamoto, C.C. Chiu, K. Tanaka, M. Yoshimura, and Kazuyuki Ueda, Growth of Pd-Filled Carbon Nanotubes on the Tip of Scanning Probe Microscopy, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 851290, 5, 2009.

[SAU2015] M. Sauer, A. Briones-Leon, T. Saito, K. Yanagi, K. Schulte, T. Pichler and H. Shiozawa, Tailoring the electronic properties of single-walled carbon nanotubes via filling with nickel acetylacetonate, *physica status solidi (b)*, 252, 11, 2546–2550, 2015.

[SCH2003] M.C. Schnitzler, M.M. Oliveira, D. Ugarte, A.J.G. Zarbin, One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors, *Chemical Physics Letters*, 381 541, 2003.

[SCO2005] C. D. Scott, S. Farhat and R. Greendyke, Chemical Reaction and Flow Modeling in Fullerene and Nanotube Production, *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*, Chapter 59, p 1-78, edited by Michael Rieth and Wolfram Schommers, American Scientific Publishers, 2005.

[SEI2012] D. Seifu, G. Mallick, and S. P. Karna. *Nanomagnetics–metallic Nanoparticles Filled Carbon Nanotubes*, Aberdeen Proving Ground, MD, U.S. Army Research Laboratory, 2012.

[SEL2001] D. J. Sellmyer, M. Zheng, and R. Skomski. Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13:433–460, 2001.

- [SEN2010] J. Sengupta, C. Jacob. The effect of Fe and Ni catalysts on the growth of multiwalled carbon nanotubes using chemical vapor deposition, *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 457–465, 2010.
- [SER1993] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J. Withers and R. Loutfy. Selective Encapsulation of the Carbides of Yttrium and Titanium into Carbon Nanotubes, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, no. 15, 2073-2075, 1993.
- [SER2001] P. Serp, R. Feurer, P. Kalck, Y. Kihn, J.L. Faria, J.L. Figueiredo. A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres *Carbon* 39, 621, 2001.
- [SET1998] A.A. Setlur; J.Y. Dai; J.M. Lauerhaas; R.P.H. Chang. Formation of filled carbon nanotubes and nanoparticles using polycyclic aromatic hydrocarbon molecules, *Carbon*, 36 (5-6), 721-723, 1998.
- [SHA2007] S. Shaikh, K. Lafdi, and E. Silverman. The effect of a CNT interface on the thermal resistance of contacting surfaces, *CARBON*, 45 (4): 695-703 APR, 2007.
- [SHY2001] Y.-M. Shyu, F. C.-N. Hong. Low-temperature growth and field emission of aligned carbon nanotubes by chemical vapor deposition, *Materials Chemistry and Physics*, 72, 223–227, 2001.
- [SIN2000] A.K. Sinha, D.W. Hwang, L.P. Hwang, A novel approach to bulk synthesis of carbon nanotubes filled with metal by a catalytic chemical vapor deposition method, *Chem. Phys. Lett.* 332 455-460, 2000.
- [SLO1999] J. Sloan, D.M. Wright, H.-G. Woo, S.R. Bailey, G. Brown, A.P.E. York, K.S. Coleman, J.L. Hutchison, M.L.H. Green. Capillarity and silver nanowire formation observed in single walled carbon nanotubes, *Chem. Commun*, 699-700, 1999.
- [SLO2000] J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, J.L. Hutchison, K.S. Coleman, V.C. Williams, J.B. Claridge, A.P.E. York, C. Xu, S.R. Bailey, G. Brown, S. Friedrichs, M.L.H. Green, The size distribution, imaging and obstructing properties of C₆₀ and higher fullerenes formed within arc-grown single walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 316, 191-198, 2000.
- [SLO2002] J. Sloan, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, M. L. H. Green. Integral atomic layer architectures of 1D crystals inserted into single walled carbon nanotubes, *Chem. Commun*, 1319-1332, 2002.
- [SLO2011] J. Sloan and M. Monthieux. *Carbon Meta-Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*, Livre, chapitre 5a Filled Carbon Nanotubes: (X@CNTs), 2011.
- [SMI1998] B.W. Smith, M. Monthieux, and D.E. Luzzi. Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes, *Nature*, 396, 323–324, 1998.
- [SMI2000] B.W. Smith, D.E. Luzzi. Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis, *Chem. Phys. Lett.*, 321, 169-174, 2000.
- [STE2002] F. Stercel, N. M. Nemes, J. E. Fischer, D. E. Luzzi. Single wall carbon nanotubes filled with metallocenes: a first example of non-fullerene peapods, *Mat. Res. Symp. Proc* 706, Z7.8.1, 2002.
- [SU2000] M. Su, B. Zheng, J. Liu. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity, *Chemical Physics Letters*, 322, 321-326, 2000.
- [SUB1994] S. Subramoney, R. S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, M. J. Dyer, and K. Parvin. Magnetic separation of GdC₂ encapsulated in carbon nanoparticles. *Carbon*, 32, 507-13, 1994.

- [SUE2003] K. Suenaga, R. Taniguchi, T. Shimada, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima. Evidence for the Intramolecular Motion of Gd Atoms in a $Gd_2@C_{92}$ Nanopeapod, *Nano Letters* 3 1395, 2003.
- [SUI2004] Y. C. Sui, R. Skomski, K. D. Sorge, and D. J. Sellmyer. Nanotube magnetism, *Appl. Phys. Lett.*, 84(9):1525–1527, 2004.
- [SUN2005] L. Sun, Y. Hao, C.-L. Chien, and P. C. Searson. Tuning the properties of magnetic nanowires, *IBM J. Res. Dev.*, 49:79, 2005.

T

- [TAN2007] F. Y. Tan, X. B. Fan, G. L. Zhang, F. B. Zhang. Coating and filling of carbon nanotubes with homogeneous magnetic nanoparticles, *Materials Letters*, 61, 1805-1808, 2007.
- [TAN2009] S.-M. Tan, S.-P. Chai, W.-W. Liu, A. R. Mohamed. Effects of FeO_x , CoO_x , and NiO catalysts and calcination temperatures on the synthesis of single-walled carbon nanotubes through chemical vapor deposition of methane, *Journal of Alloys and Compounds* 477 (1), 785-788, 2009.
- [TAO2007] X.Y. Tao, X.Y. Zhang, J.P. Cheng, F. Liu. Synthesis and characterization of Cu filled carbon nanohorns, *Mater. Chem. Phys.*, 104 210-214, 2007.
- [THE1996] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel T. Colbert, Gustavo Scuseria, David Tomnek, John E. Fischer, Richard E. Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science* 273, 483, 1996.
- [THO2001] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.-W Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their Composites a review, *Composite Science and Technology*, vol 61 pp 1899-1912, 2001.

U

- [UGA1996] D. Ugarte, A. Chatelain, W.A. de Heer. Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes, *Science*, 274, 1897–1899, 1996.
- [UGA1998] D. Ugarte, T. Stockli, J.M. Bonard, A. Chatelain, W.A. de Heer. Filling carbon nanotubes, *Appl. Phys. A* 67 101-105, 1998.

V

- [VAR2002] V. K. Varadan, and Jining Xie. Large-scale synthesis of multi-walled carbon nanotubes by microwave CVD, *Smart Materials and Structures*, 11, 610-616, 2002.

W

- [WAL1959] P. L. Walker, Jr., J. F. Rakszawski and G. R. Imperial, Carbon formation from carbon monoxide-hydroges mixtures over iron catalysts II. Rates of carbon formation, *J. Phys. Chem.*, 63, 140–149, 1959.
- [WAN2002] X. Wang, Z. Hu, Q. Wu et Y. Chen, Low-temperature catalytic growth of carbon nanotubes under microwave plasma assistance *Catal. Today*, 72, 205–211, 2002.

- [WAN2003] Z.H. Wang, C.J. Choi, B.K. Kim, J.C. Kim, Z.D. Zhang. Characterization and magnetic properties of carbon-coated cobalt nanocapsules synthesized by the chemical vapor condensation process, *Carbon*, 41(9):1751–8, 2003.
- [WAN2006] Z.Y. Wang, Z.B. Zhao and J.S. Qiu. In situ synthesis of super-long Cu nanowire carbon nanotubes with coal as carbon source, *Carbon*, 44, 1845, 2006.
- [WAN2008] Sheng Wang, Huimin Bao, Pengyuan Yang, Gang Chen, Immobilization of trypsin in polyaniline-coated nano-Fe₃O₄/carbon nanotube composite for protein digestion, *Analytica Chimica Acta*, Vol 612, Issue 2, Pages 182–189, 2008.
- [WAN2009] G. Wang, H. Wang, Z. Tang, W. Li, J. Bai. Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, 142–151, 2009.
- [WAN2010] B. Wang, Y. Ma, N. Li, Y. Wu, F. Li, and Y. Chen. Facile and scalable fabrication of well-aligned and closely packed single-walled carbon nanotubes films on various substrates, *Advanced Materials*, vol. 22, no. 28, pp. 3067-3070, 2010.
- [WAT2002] P. C. P. Watts, W. K. Hsu, V. Kotzeva and G. Z. Chen. Fe-filled carbon nanotube- polystyrene: RCL composites, *Chem. Phys. Lett.*, 366, 42-50, 2002.
- [WEI2001] B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 1172–1174, 2001.
- [WEI2004] M. Weissmann, G. Garcia, M. Kiwi, R. Ramirez, C. C. Fu, Theoretical study of iron-filled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*. 73, 125435, 2004.
- [WEI2006] M. Weissmann, G. García, M. Kiwi, R. Ramírez and C.-C. Fu, Theoretical study of iron-filled carbon nanotubes, *Phys. Rev.*, B 73(12) 125435, 1-8, 2006.
- [WER1997] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, B. Barbara, K. Hasselbach, A. Benoît, D. Mailly, B. Doudin, J. Meier, J.E. Wegrowe, J.Ph. Ansermet, N. Demoncey, H. Pascard, A. Loiseau, L. François, N. Duxin, M.P. Pileni. Mesoscopic effects in magnetism: Submicron to nanometer size single particle measurements, *J. Appl. Phys.*, 81, 5543, 1997.
- [WIN2006] A. Winkler, T. Mühl, S. Menzel, R. Kozhuharova-Koseva, S. Hampel, A. Leonhardt, and B. Büchner. Magnetic force microscopy sensors using iron-filled carbon nanotubes *J. Appl. Phys.*, 99:104905–5, 2006.
- [WOL2008] F. Wolny, U. Weissker, T. Mühl, A. Leonhardt, S. Menzel, A. Winkler, and B. Büchner. Iron-filled carbon nanotubes as probes for magnetic force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 104 (6):064908–5, 2008.

X

- [XU2000] C. Xu, J. Sloan, G. Brown, S. Bailey, V. C. Williams, S. Friedrichs, K. S. Coleman, E. Flahaut, J. L. Hutchison, R. E. Dunin-Borkowski and M. L. H. Green. 1D lanthanide halide crystals inserted into single-walled carbon nanotubes, *Chem. Commun.*, 24, 2427-2428, 2000.
- [XUE2010] R. Xue, Z. Sun, L. Su, X. Zhang. Large-scale Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition Using a Co-based Catalyst from Layered Double Hydroxides, *Catalysis Letters*, 135, 312–320, 2010.

Y

- [YAC1993] M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, and J.G. Santiesteban. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, *Applied Physics Letters*, 62, 657 202–204, 1993.
- [YAN2003] CK. Yang, J. Zhao, JP. Lu. Magnetism of transition-metal/carbon-nanotube hybrid structures, *Phys. Rev. Lett*, 90 257203, 1-4, 2003.
- [YE2003] X.R. Ye, L. Lin, C. Wang, C.M. Wai. Supercritical fluid fabrication of metal nanowires and nanorods templated by multiwalled carbon nanotubes, *Adv Mater*, 15:316–319, 2003.
- [YUA2008] J. Yuan, W. Pei, T. Hasagawa, T. Washiya, H. Saito, S. Ishio, H. Oshima, and K.-i. Itoh. Study on magnetization reversal of cobalt nanowire arrays by magnetic force microscopy. *J. Magn. Magn. Mater.*, 320(5):736–741, 2008.
- [YUD1998] M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, Y. Achiba et S. Iijima. Pressure Dependence of the Structures of Carbonaceous Deposits Formed by Laser Ablation on Targets Composed of Carbon, Nickel, and Cobalt, *J. Phys. Chem. B*, 102, 4892, 1998.
- [YUD1999] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi et S. Iijima. Mechanism of the Effect of NiCo, Ni and Co Catalysts on the Yield of Single-Wall Carbon Nanotubes Formed by Pulsed Nd:YAG Laser Ablation, *J. Phys.Chem. B*, 103, 6224, 1999.

Z

- [ZHA1999] Y. Zhang, S. Iijima, Z. Shi, Z. Gu. Defects in arc-discharge-produced single-walled carbon nanotubes, *Philos. Mag. Lett.* 79, 473, 1999.
- [ZHA2000] F.X. Zha, R. Czerw, D.L. Carroll, P. Kohler-Redlich,; B.Q. Wei, A. Loiseau, S. Roth. Scanning tunneling microscopy of chromium-filled carbon nanotubes: Tip effects and related topographic features, *Phys. Rev B*, 61(7), pp. 4884-4889, 2000.
- [ZHA2006] X. Zhao, M. Ohkohchi, S. Inoue, T. Suzuki, T. Kadoya, Y. Ando, Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge, *Diamond and Related Materials*, 15, 1098–1102, 2006.
- [ZHA2011] H. Zhang, X. Pan, J. Liu, W. Qian, F. Wei, Y. Huang, X. Bao. Enhanced Catalytic Activity of Sub-nanometer Titania Clusters Confined inside Double-Wall Carbon Nanotubes, *ChemSusChem* 4 975-980, 2011.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de nanotubes hybrides

Sommaire

Chapitre II	71
Synthèse et caractérisation de nanotubes hybrides	71
II.1 Synthèse des nanotubes de carbone par plasma d'arc	72
II.1.1 Dispositif expérimental	72
II.1.2 Électrodes et plasma	75
II.1.3 Conditions expérimentales	76
II.1.4 Produits obtenus après la synthèse	81
II.2 Synthèse de nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)	85
II.2.1 Dispositif expérimental	85
II.2.2 Protocole de synthèse et conditions expérimentales	88
II.3 Techniques de caractérisation des nanostructures élaborées	97
II.3.1 Microscopie électronique à balayage avec canon à émission de champ (MEB-FEG)	97
II.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)	98
II.3.3 Microscopie à force atomique (AFM)	99
II.3.4 Diffraction des rayons X	101
II.3.4 Spectroscopie Raman	102
II.3.5 Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM)	105
II.3 Conclusions	106
II.4 Bibliographie	108

Ce chapitre est dédié à la présentation des dispositifs de synthèse et des outils de caractérisation de nanotubes de carbone hybrides synthétisés par plasma d'arc et par plasma micro ondes. Cette étude vise à trouver les conditions optimales de synthèse de ces nanotubes hybrides et tente d'établir une corrélation entre les morphologies des nanostructures de carbone obtenues et les propriétés physiques du plasma. Plus particulièrement, nous décrirons deux réacteurs de synthèse, par plasma d'arc électrique et par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) qui ont été utilisés pour la synthèse des nanostructures carbonées. Nous détaillerons les protocoles utilisés pour la synthèse, la préparation des échantillons, le dépôt du catalyseur et des nanostructures carbonées. La dernière partie de ce chapitre sera dédiée aux techniques de caractérisation utilisées pour observer et analyser les produits élaborés.

II.1 Synthèse des nanotubes de carbone par plasma d'arc

II.1.1 Dispositif expérimental

Le réacteur de synthèse par plasma d'arc électrique à courant continu a été conçu et réalisé au sein de l'équipe PEMA du LSPM depuis 1998; ce réacteur est constitué d'une enceinte cylindrique à double enveloppes en acier inoxydable refroidie avec un débit d'eau. La forte capacité calorifique de l'eau permet d'évacuer une grande partie de la puissance injectée pour créer le plasma et atteindre une très forte température allant de 6500 K pour l'hélium jusqu'à 10000 K pour l'argon [HIN2004]. Cette forte température permet d'élaborer une grande variété de nanoobjets allant des fullerènes, aux nanotubes de carbone mono ou multifeuillets vide ou remplis, jusqu'aux nanoparticules métalliques encapsulées par du carbone.

Les Figures II.1 et II.2 montrent respectivement l'aspect extérieur et le schéma de principe du dispositif de synthèse par arc électrique à électrodes composites. Sur la Figure II.1 nous pouvons distinguer la chambre cylindrique reliée au système de vide. La manivelle fixée sur l'anode permet de régler manuellement le déplacement de celle-ci, afin de compenser son évaporation. D'autres composants du réacteur sont le système de refroidissement de la chambre et des électrodes par circulation d'eau, deux disques amovibles en acier inoxydable fermant les deux extrémités du réacteur, deux vannes pour connecter le réacteur au système du vide et alimenter en gaz inertes (Hélium, Argon,...). Le rôle de ce gaz est d'assurer une trempe rapide des espèces carbonées et catalytiques au voisinage de la cathode. Un

manomètre permet de mesurer la pression totale dans le réacteur et deux fenêtres en quartz placées face au plasma permettent de projeter l'image du plasma via un système optique sur un écran. Ceci permet de contrôler avec précision la distance anode-cathode pendant la synthèse par évaporation de l'anode.

La Figure II.2 montre le schéma de principe de l'ensemble du montage expérimental. On y distingue plusieurs parties:

- La chambre à arc. Il s'agit d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable (diamètre intérieur 13.5 cm, longueur 39 cm) soudée à deux disques (diamètre extérieur 150 mm, épaisseur 15 mm). Deux joints toriques viennent se fixer hermétiquement sur les disques latéraux. Le réacteur est muni de deux vannes; l'une permettant d'effectuer le vide primaire (0.1 Pa) à l'intérieur de la chambre alors que l'autre permet de maintenir constante la pression totale durant l'expérience.
- Le circuit de refroidissement permet de refroidir les parois du réacteur car le procédé implique des températures de gaz relativement élevées pouvant atteindre jusqu'à 10 000 K comme mesurée par spectroscopie d'émission [HIN2004].

L'alimentation électrique est constituée d'un générateur de courant continu de type SARAZIN, pouvant fournir une puissance maximale de 8 kW avec un courant maximal de 200 A et un voltage de ~40 V.

- Le courant délivré par l'alimentation permet de vaporiser totalement l'anode lorsque l'arc est établi laissant présager que la température de la surface de l'anode en face de la cathode est supérieure à 4000 K, température de sublimation du graphite à pression atmosphérique comme montré sur la Figure II.3.



Figure II.1. Photographie du montage de synthèse par arc électrique.

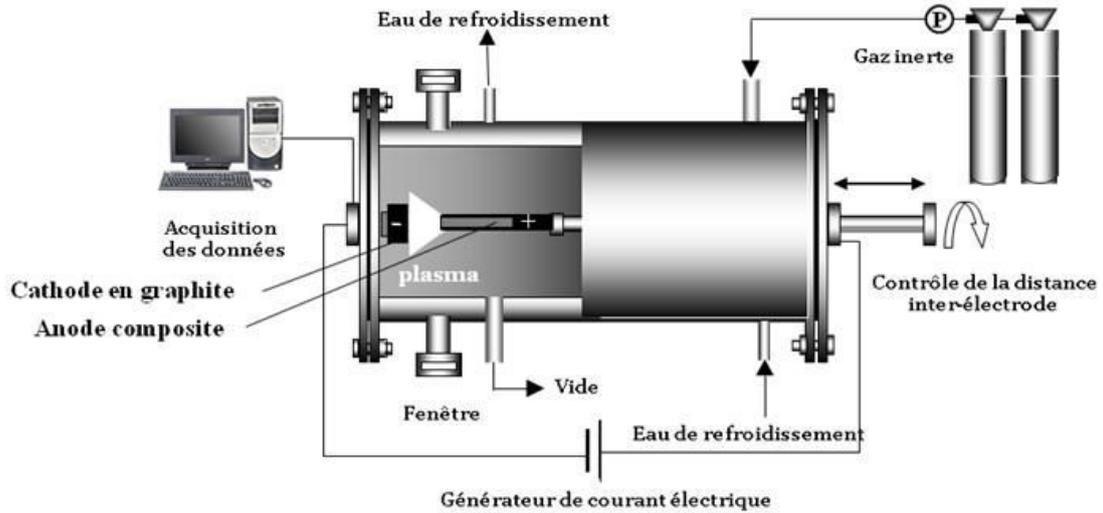


Figure II.2. Schéma du dispositif de synthèse de nanotubes mono et multifeuillets par arc électrique. D'après [HIN2004].

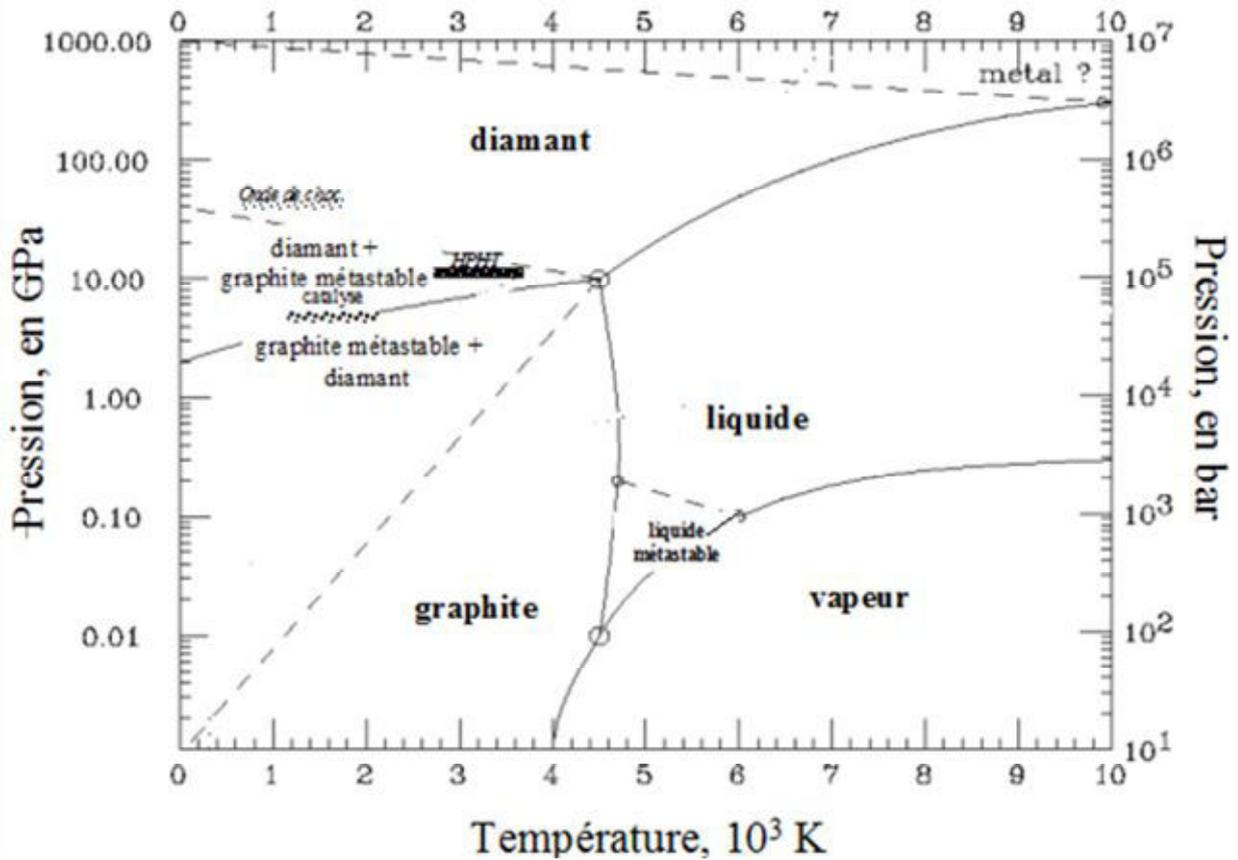


Figure II.3. Diagramme d'état du carbone d'après [BUN1989], [STE1985].

II.1.2 Électrodes et plasma

Les électrodes sont disposées horizontalement au centre du réacteur. L'anode, appelée anode composite, est composée d'un barreau en graphite de pureté spectroscopique de 6.15 mm de diamètre et de longueur 150 mm; celle-ci est percée sur une profondeur de 3 mm de diamètre et 100 mm de longueur et remplie avec un mélange de poudres de graphite et d'éléments métalliques servant comme catalyseur (cobalt, nickel, yttrium) ou de promoteurs de remplissage (soufre). Les dimensions caractéristiques de l'anode composite sont montrées dans l'insert de la Figure II.4.

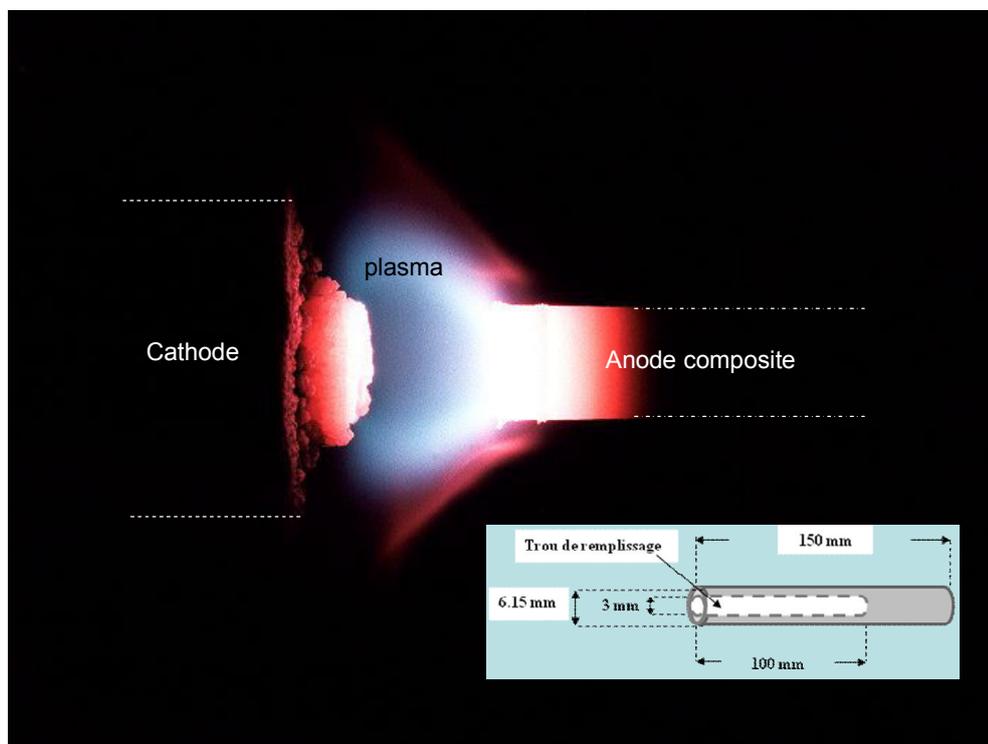


Figure II.4. Image projetée du plasma et caractéristiques géométriques de l'anode composite.

La cathode en forme d'un cylindre en graphite de diamètre 27 mm et de longueur 20 mm dispose d'un diamètre plus important que celui de l'anode afin de faciliter son alignement avec l'anode [JOU1998] et d'offrir une grande surface "froide" pour condenser les nanotubes. Les électrodes sont fixées sur deux tubes en cuivre positionnées au centre du réacteur. Ces tubes sont parcourus en leur centre par une circulation d'eau pour assurer le refroidissement du porte-électrode tout en amenant le courant électrique. L'anode et le tube en cuivre, forment une électrode solidaire mobile qui peut être déplacée vers la cathode afin d'assurer d'abord le

contact entre les électrodes puis créer l'arc. Pendant la synthèse, la distance entre les deux électrodes DAC est ajustée continuellement pour compenser l'érosion de l'anode. Un système de contrôle optique composé d'une fenêtre en quartz, placée face au plasma, d'une lentille et d'un miroir permet d'observer la projection de l'arc sur un écran au cours du déroulement de la synthèse, comme montré sur l'image de la Figure II.4. Nous avons utilisé un réacteur en position horizontale, cependant le réacteur pourrait également fonctionner en position verticale comme suggéré par [RAM2011]. L'orientation du réacteur a un effet sur la convection naturelle qui vient s'ajouter aux flux convectifs primaires affectant ainsi le temps de séjour des espèces dans le plasma et le gradient de température. La procédure de synthèse et les conditions expérimentales utilisées sont détaillées dans le paragraphe suivant.

II.1.3 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales utilisées dans ce travail sont essentiellement fondées sur les travaux antérieurs de l'équipe PEMA du LSPM. Le choix du système de catalyseurs Nickel/Yttrium et l'optimisation des conditions de synthèse (courant, voltage, distance anode-cathode, pression et nature des gaz [HIN2004]) conduisent à un meilleur rendement en nanotubes de carbone que ceux obtenus au GDPC à Montpellier [JOU1998], tant en terme de qualité structurale que de quantités. Pour la croissance des nanotubes de carbone de type monoparoï (SWNT), il est indispensable d'utiliser des catalyseurs métalliques, plus particulièrement des catalyseurs ferromagnétiques tel que Ni, Co, Fe. Pour cette étude, notre choix s'est porté sur le nickel et le cobalt comme catalyseurs et agents magnétiques de remplissage. Cependant, des terres rares (Y, Ce, La) ont été proposées comme co-catalyseurs jouant principalement le rôle d'agents nucléants et de promoteurs de croissance comme démontré par l'équipe de A. Loiseau à l'ONERA. Ceci a par ailleurs été appuyé par les calculs *ab initio* de Gavillet *et al.* [GAV2001]. Ces calculs démontrent le transfert de charge depuis la terre rare jusqu'au carbone induisant la courbure locale d'un plan parfait de graphène par l'incorporation de défauts (5,7) et la création d'un « bouton » fermé de nanotube comme montré sur la Figure II.5.

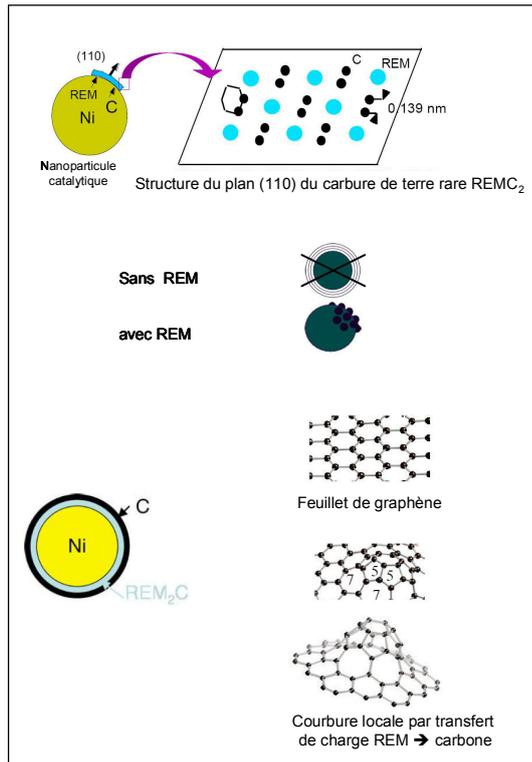


Figure II.5. Rôle des terres rares (REM, Rare Earth Metals) dans la nucléation des nanotubes. D'après [GAV2001].

D'autres promoteurs de remplissage de nanotube comme le soufre ont été ajoutés au mélange carbone/catalyseurs et seront détaillés dans le chapitre III.

Les caractéristiques des produits utilisés sont consignées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Caractéristiques des éléments composant les deux électrodes.

Eléments		Caractéristiques	Source
Anode	Carbone	Poudre, 1-2 μm	Aldrich
	Nickel	Poudre, 3 μm , 99,7 %	Sigma Aldrich
	Cobalt	Poudre, < 2 μm , 99.8%	Sigma-Aldrich
	Yttrium	Poudre, ~ 40 mesh, 99.9 %,	Cerac
	Soufre	Poudre 99.5 %	Panrea
Cathode et anode	Barreau de graphite	pureté spectroscopique 99.999 %	Alfa Aesar

Avant chaque synthèse, les catalyseurs et le graphite pur sont pesés puis broyés et mélangés dans un mortier pour parfaire l'homogénéité spatiale avant de l'introduire dans l'anode à l'aide d'un entonnoir et d'une tige prévus à cet effet. Le remplissage de l'anode avec les poudres doit se faire progressivement afin d'éviter la formation de cavités d'air qui pourraient fragiliser l'anode lors de son évaporation ou conduire à des défauts de concentration du catalyseur dans le carbone évaporé.

Avant chaque synthèse, l'anode composite et la cathode sont fixées sur les tiges en cuivre refroidi comme montré sur les photographies de la Figure II.6. Le circuit de refroidissement est ouvert et la chambre est mise sous vide primaire de 10^{-2} mbar pendant deux heures afin d'enlever toutes traces d'oxygène dans le système. L'oxygène est en effet indésirable car il conduit à une diminution du rendement de la synthèse par la formation de CO et de CO₂ par oxydation partielle ou totale du carbone. Une fois la pression totale est stable dans l'enceinte, le gaz inerte constitué ici par de d'hélium, est introduit jusqu'à ce que la pression de consigne de 660 mbar est atteinte.

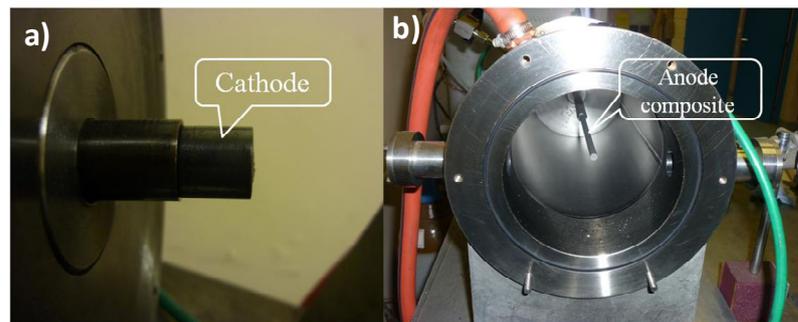


Figure II.6. Photographies des électrodes posées horizontalement au centre de réacteur, a) cathode, b) anode composite.

Au début de la synthèse, les électrodes ne sont pas en contact. La première étape consiste à établir manuellement le contact électrique entre les deux électrodes. L'établissement de l'arc électrique peut être favorisé par émission thermoionique, par échauffement des électrodes en graphite. Comme les électrons de ces surfaces gagnent en énergie, ils traversent le réseau cristallin de la surface par effet tunnel. Une fois cette barrière franchie, on génère un fort flux d'électrons qui quitte la cathode vers la surface de l'anode qui vient à son contact. Pour amorcer l'arc, on sépare doucement l'anode de la cathode toujours par réglage manuel en reculant l'anode, localement, à différents points de contact cathode-anode, la tension devient plus importante que le potentiel d'ionisation. Soudainement un bruit caractéristique indique la formation de l'arc et le plasma constitué par des électrons, des ions, des atomes

(carbone, métal, hélium) s'établit. L'arc se crée ainsi par une ionisation des atomes d'hélium, cette ionisation a lieu d'autant plus facilement que les électrodes sont proches.

Une fois ionisé, l'hélium crée un canal conducteur qui entraîne le reste de la charge présente sur la surface de la cathode. L'arc continue alors, même si les électrodes s'écartent l'une de l'autre tant que la différence de potentiel est suffisante. L'arc est électriquement neutre car un courant ionique (He^+ , C^+ , Co^+ , Y^+) circulant en sens inverse de celui des électrons se crée. Dès lors, il y a un transfert de matière de l'anode vers la cathode et la matière ionisée ou plasma émet un rayonnement de lumière essentiellement dans l'ultraviolet particulièrement agressif pour les yeux. Ainsi, l'opérateur doit se protéger les yeux avec des lunettes de protection anti-UV.

Les électrons de faible masse et de charge négative présents dans le plasma sont fortement accélérés par le champ électrique établi entre les électrodes ce qui engendre des réactions de dissociation, d'ionisation, d'excitation. Le transfert d'énergie entre les électrons et les atomes et molécules présent dans le gaz inerte permet d'augmenter fortement la température de l'anode jusqu'à des températures de l'ordre de 4000 K, et plusieurs phénomènes apparaissent :

- La vaporisation des matériaux constituant l'anode et la consommation de cette dernière.
- la spallation ou érosion de petites particules chargées positivement de l'anode comme montré sur la Figure II.7.
- L'atomisation de ces particules dans le plasma.
- La croissance des MWNT au dépôt – structures fractales
- La croissance de SWNT à partir du catalyseur.
- Les espèces quittant l'anode étant à l'état atomique, il s'en suit un ensemble de réactions complexes impliquant l'ionisation et l'agrégation des espèces présentes pour former des ions et des molécules neutres. Le transport de ces derniers depuis l'anode vers la cathode se fait par convection forcée à travers le plasma.

Ces espèces conduisent à la formation de nanotubes et de suies qui se déposent sur les parois froides du réacteur et au voisinage de la cathode.

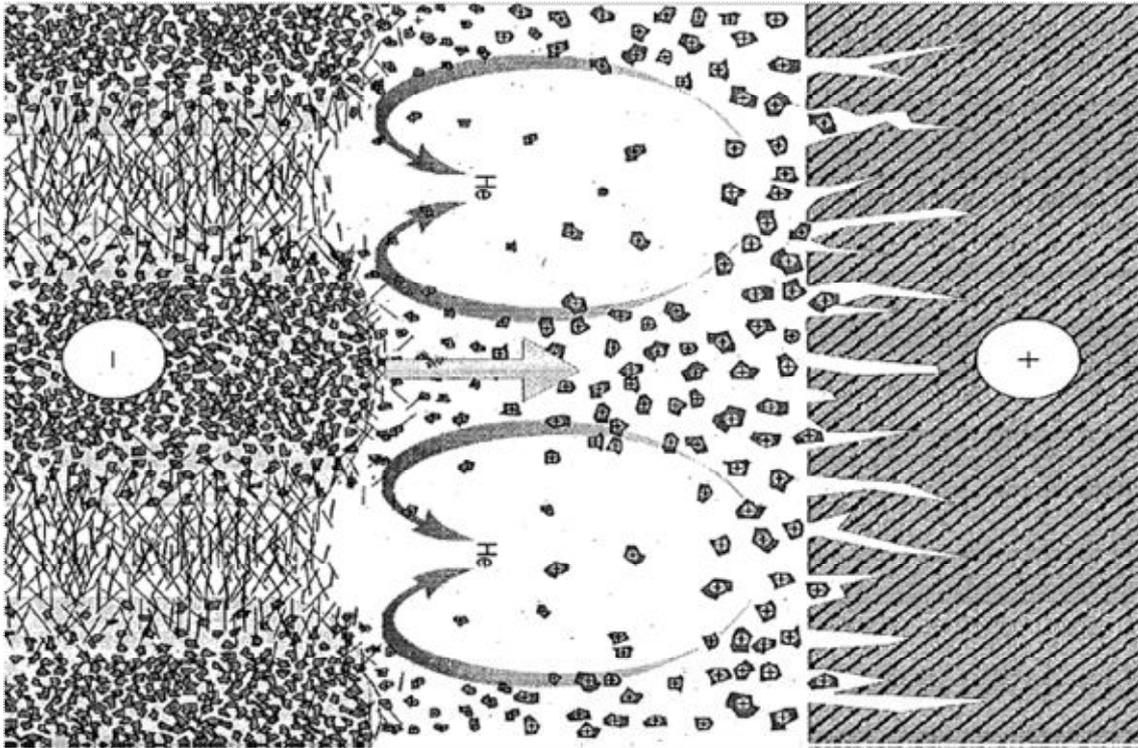


Figure. II.7. Phénomène d'érosion et de spallation de l'anode. Le dépôt gris se forme selon le sens de la flèche. D'après [MOR2005].

Selon les conditions appliquées, la durée typique d'une synthèse varie de 10 à 30 minutes. A la fin de l'expérience, la chambre est refroidie à l'ambiante et le réacteur peut être ouvert afin de récupérer les produits synthétisés. Les conditions expérimentales utilisées pour toutes les synthèses sont consignées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2. Paramètres de la synthèse de NTC par arc électrique.

Paramètres	Valeurs
Trou de remplissage (anode)	L=100 mm, $\phi = 3$ mm
Gaz	Hélium
Pression dans la chambre de synthèse	660 mbar
Courant appliqué	100 A
Durée de la synthèse	10 min
Composition atomique finale de l'anode*	C: Co: Y = 94.8 :4.2 :1.0. %at
Distance anode-cathode, DAC, mm	3

* en tenant compte du carbone extérieur de l'anode.

II.1.4 Produits obtenus après la synthèse

Pour tester le réacteur dans les conditions de synthèse de nanotubes, nous avons utilisé les paramètres du Tableau II.2. Après la synthèse, différents produits carbonés d'aspect noirâtre sont récupérés sur la cathode, et sur la surface intérieure du réacteur. Comme illustré sur la photographie de la Figure II.8, on peut clairement distinguer la formation de plusieurs produits d'aspect différent localisés dans des régions spécifiques du réacteur.

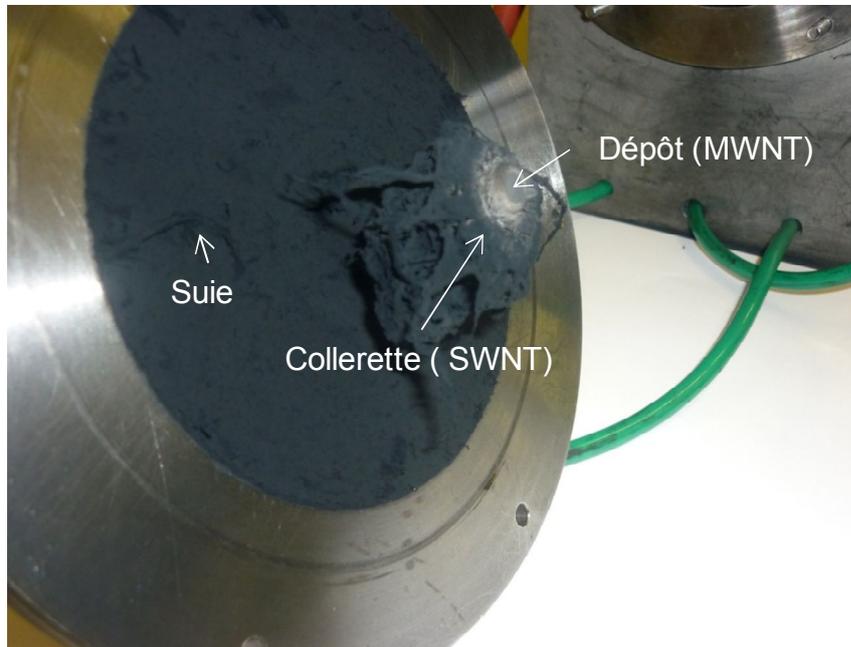


Figure II.8. Vue du réacteur après la synthèse montrant les différents produits obtenus.

Les principaux produits obtenus sont:

- Un dépôt gris dur et dense (Figure II.9) qui se forme sur la cathode. Ce dépôt est composé d'une structure fractale riche en nanotubes multifeuillets MWNT comme montré sur la Figure II.10. L'image MET de la Figure II.11 montre un nanotube multi-feuillets avec 9 nanotubes emboîtés les uns dans les autres.



Figure II.9. Vue de dessus du dépôt gris formé sur la cathode après la synthèse.

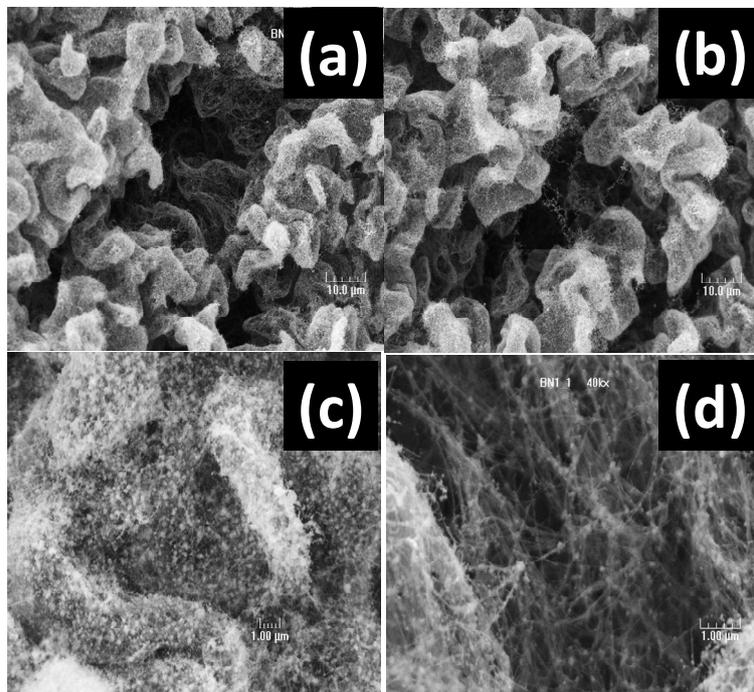


Figure II.10. (a) et (b) Clichés au MEB obtenus à différentes positions du dépôt. (c) et (d) Clichés au MEB obtenus à la même position à deux grossissements différents (20 Kx (c) et 40 Kx (d)) du même échantillon.

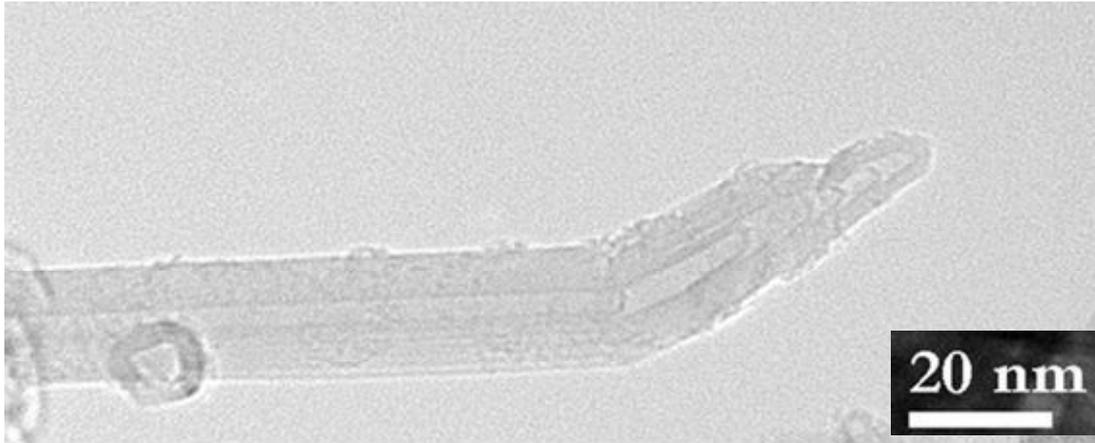


Figure II.11. Cliché au MET montrant un nanotube multi-parois (9 parois) collecté dans le dépôt.

- Une collerette en forme de collier entoure la cathode. Elle est spongieuse et de couleur noire. Elle est riche en nanotubes monofeuillets SWNTs.
- Une fine couche de suie (~1 mm d'épaisseur) est uniformément répartie sur la paroi latérale du réacteur et les deux disques supportant les électrodes. Cette suie contient en plus d'une faible quantité de nanotubes monoparoi (comme analysé par Raman) et des fullerènes.
- Une toile d'araignée (web) très légère et en faible quantité se localise aux parois supérieures du réacteur et souvent sur la collerette.

La distribution en pourcentage massique de la suie, de la collerette et du dépôt est donnée sur la Figure II.12.

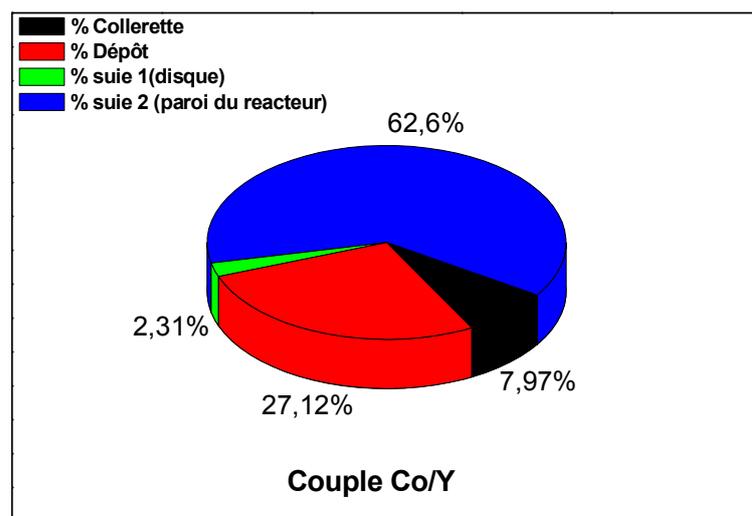


Figure II.12. Distribution en pourcentage massique des produits de la synthèse.

Sur la Figure II.13 sont montrés les images MEB et MET de nanotubes multi-feuillets (a et c) et mono-feuillets (b et d) obtenus en utilisant le couple Co/Y comme catalyseur.

Les observations par MET de la collerette montrent l'abondance des nanotubes de carbone monoparoi (SWNT), des nanoparticules encapsulées et de carbone amorphe ou mal cristallisé. Les nanotubes sont courbés collectivement preuve d'absence de défauts structuraux. En revanche, le dépôt cathodique se compose essentiellement de nanotubes multiparois (MWNT) avec la présence également d'impuretés carbonées de différente nature. Les nanotubes sont droits et comme montré sur la Figure II.11 et sont fermés à leur extrémités.

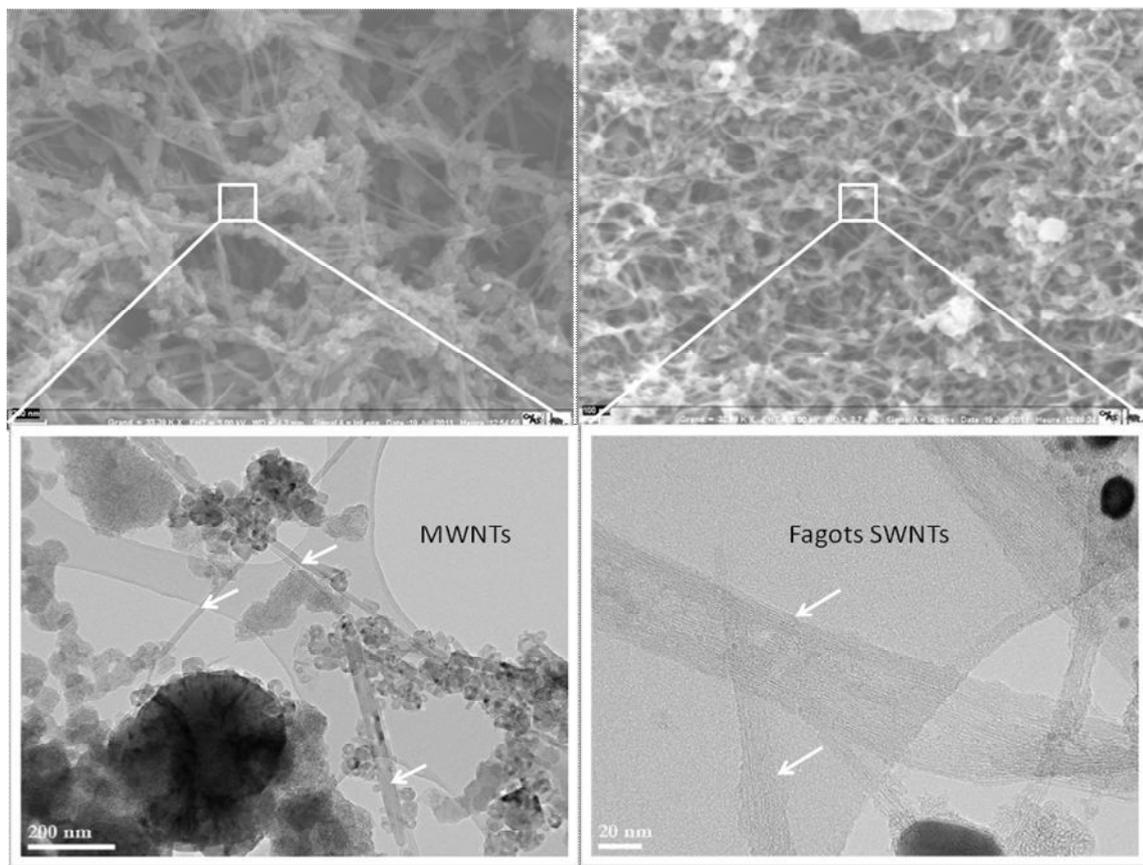


Figure II.13. Clichés de la collerette et du dépôt. (a) MEB-FEG du dépôt (b) MEB-FEG de la collerette (c) MET du dépôt riche en MWNT et (d) MET de la collerette riche en SWNT.

Les nanotubes, aussi bien mono que multi parois, peuvent contenir des défauts manifestés par un changement brutal de leur orientation. Ceci est dû à la présence de défauts heptagonaux

notés h qui induisent une courbure négative du plan de graphène parfait formé d'hexagones, ou pentagonaux, notés p qui ont induisent une courbure négative, comme montré schématiquement sur la Figure II. 14 et sur le cliché MET de la Figure II.11.

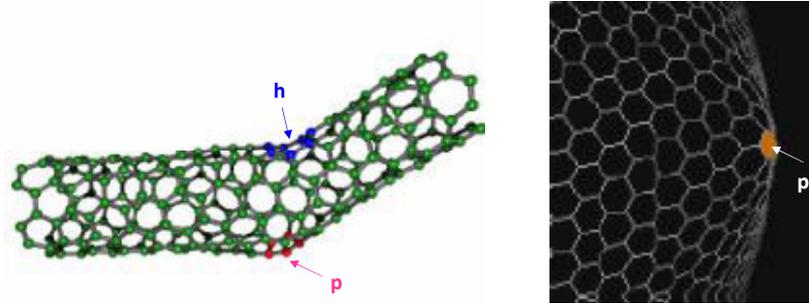


Figure II.14. Vue schématiques des défauts structuraux de type h (hexagone) ou p (pentagone). A droite sur la fermeture d'un nanotube et à gauche, sur sa paroi latérale.

II.2 Synthèse de nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Le deuxième procédé utilisé pour produire des nanotubes dans ce travail consiste en un réacteur de type CVD où le carbone est admis sous la forme gazeuse et le catalyseur est nano structuré et fixé sur un substrat planaire.

II.2.1 Dispositif expérimental

Le réacteur a été conçu et réalisé au sein de l'équipe PEMA du LSPM pour la synthèse de couches minces de diamant [SIL1998], [BEN2000], [LOM2003] puis des nanotubes [BOU2008], [PAR2009]. Une photographie et le schéma de principe légendé du réacteur sont donnés sur les Figures (II.15 et II.16) respectivement.

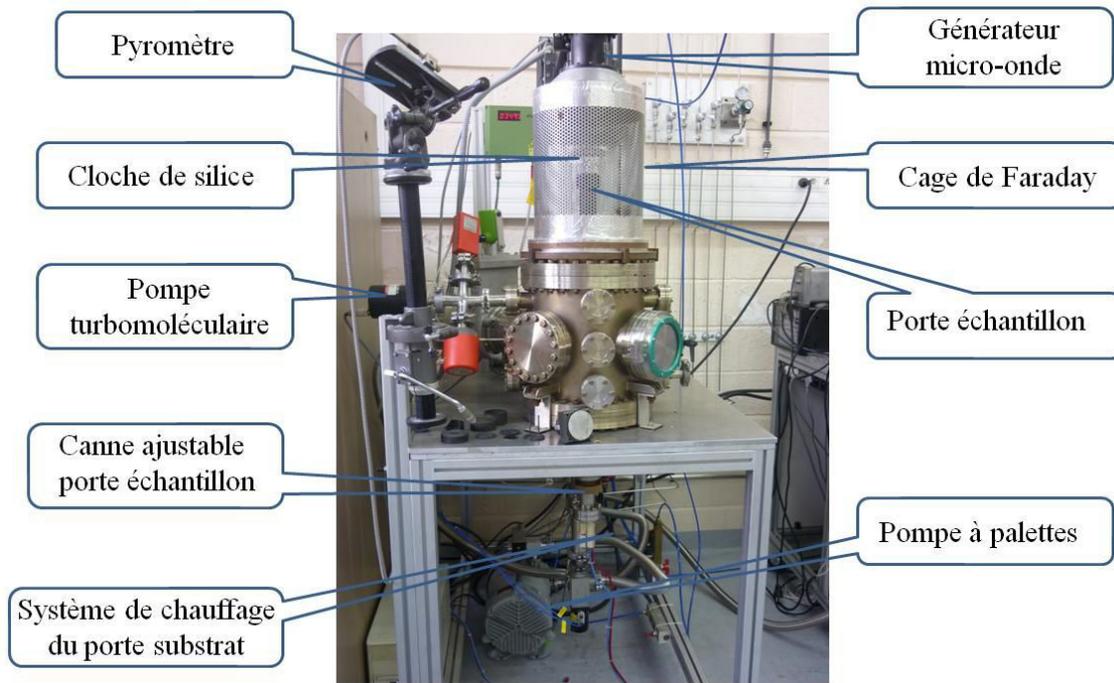


Figure II.15. Photographie du réacteur PECVD de type « Bell Jar » avec ses différentes composantes.

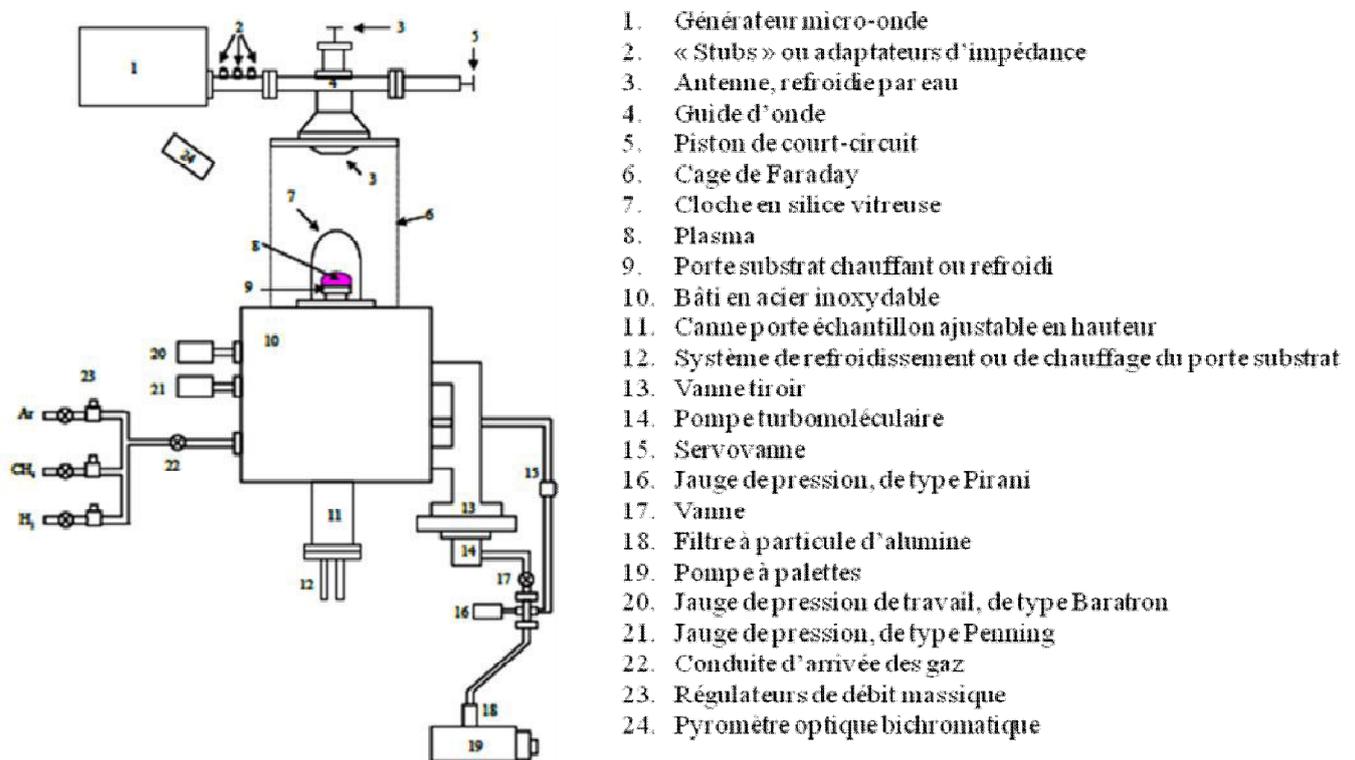


Figure II.16. Schéma de réacteur PECVD. [LOM2003].

La Figure II.16 montre le schéma de principe détaillé de l'ensemble du dispositif expérimental. On distingue plusieurs parties du montage:

- Une enceinte en acier inoxydable à double paroi, refroidie par écoulement d'eau, dont le diamètre intérieur est de 280 mm et la hauteur de 240 mm. Une porte à accès rapide d'une ouverture efficace de 120 mm de diamètre qui permet l'introduction d'échantillons jusqu'à deux pouces de diamètre.
- Un générateur de micro-onde (1) de type SAIREM (GMP 12 KE/T de puissance maximale 1.2 kW), l'activation du mélange gazeux est assurée par un plasma généré par une onde électromagnétique à la fréquence 2.45 GHz. Le guide d'onde (4) dispose d'un piston de court circuit (5) qui permet de créer un système d'onde quasi-stationnaire et de positionner le maximum de puissance au centre du tube, juste au dessus du substrat. Un adaptateur de vis de réglage ou stubs (2) permet de propager la tête micro-onde de la puissance réfléchi. L'onde hyperfréquence se propage dans un guide d'ondes parallélépipédique (4), puis est injectée via une antenne coaxiale (3) dans une cavité matérialisée par une cage de Faraday qui assure l'étanchéité électromagnétique du réacteur. Une cloche en silice (de diamètre 10 cm) sous pression réduite (10-200 mbar) est placée au sein de la cavité.
- Une alimentation en gaz est assurée grâce à quatre débitmètres massiques de type Tylan FC-2900. Les gaz sont fournis par la société l'Air Liquide, dans les gammes suivantes : le dihydrogène H₂ [0-500 sccm], le méthane CH₄ [0-10 sccm] et l'oxygène O₂ [0-50 sccm] (sccm : Standard cubic centimeter per minute, une unité de débit de gaz sous des conditions standard de pression et de température). La quatrième ligne de gaz délivre l'argon, utilisé pour d'autres applications. Une pompe secondaire turbo moléculaire permet d'atteindre un vide résiduel dans le réacteur de 10⁻⁷ mbar et d'extraire les gaz en fonctionnement.
- Le porte échantillon est composé d'une pièce creuse en graphite surmontée d'un disque également en graphite et d'un chapeau en molybdène de 55mm de diamètre, qui permet maintenir la stabilité de la température et qui offre une parfaite inertie chimique à l'hydrogène atomique très réactif issu de la dissociation du dihydrogène dans le plasma. Le porte échantillon est placé à l'intérieur de la cloche en silice et est supporté par une canne de translation creuse, composée d'une partie inférieure en acier inoxydable et d'une partie supérieure en graphite, traversant un disque en cuivre le

long de l'axe de l'enceinte cylindrique. Ce disque, appelé quart d'onde permet de réfléchir l'onde électromagnétique et créer ainsi une onde stationnaire avec des ventres et des nœuds. Le maximum du champ électrique est positionné au voisinage du substrat à l'aide du piston de court-circuit. L'introduction d'une tige métallique dans la cage de Faraday permet de mieux centrer le plasma en forme semi hémisphérique juste au dessus du substrat. Un filament en graphite alimenté par une alimentation basse tension est utilisé pour le chauffage additionnel de l'échantillon pendant les phases de recuit du catalyseur et de croissance des nanotubes. Une entretoise en alumine est disposée entre la canne en graphite et le porte échantillon afin d'assurer une bonne isolation électrique. Un voltmètre et un ampèremètre permettent de lire la tension et le courant qui traverse le circuit de chauffage. Pour suivre l'évolution et atteindre la température désirée du substrat, un pyromètre infrarouge est placé afin de permettre un contrôle in-situ des températures dans la gamme de 345 °C à 1300°C.

Nous présenterons dans le paragraphe suivant, les conditions expérimentales ainsi que le protocole suivi pour la croissance des nanotubes de carbone.

II.2.2 Protocole de synthèse et conditions expérimentales

Le procédé de synthèse se compose essentiellement de deux étapes successives. La première consiste à déposer par dépôt physique (PVD) une mince couche de catalyseur sur un substrat de silicium couvert d'une couche native d'oxyde de silicium. La seconde étape consiste à faire croître les nanotubes par CVD.

II.2.2.1 Substrat

Les substrats utilisés dans ce travail ont été en forme de wafers de silicium fournis par Neyco d'orientation cristalline (100) et (111) et d'épaisseur 300 μm et 500 μm respectivement. Ces wafers sont couverts par le constructeur d'une fine couche d'oxyde de silicium natif d'épaisseur 300 nm. En général, la croissance des nanotubes de carbone localisés perpendiculairement sur un substrat par la méthode PECVD exige que le substrat soit électriquement conducteur afin de permettre l'évacuation des charges générées au cours de la croissance et d'améliorer ainsi les conditions de synthèse.

La nature du substrat joue un rôle important lors du démouillage du catalyseur pendant le recuit. En effet, la différence d'énergie de surface entre les oxydes (faible énergie de surface) et le métal (forte énergie de surface) conduit à la création de gouttelettes sphériques de catalyseur liquide lors de l'étape de recuit sous vide comme illustré schématiquement sur la Figure II.18.

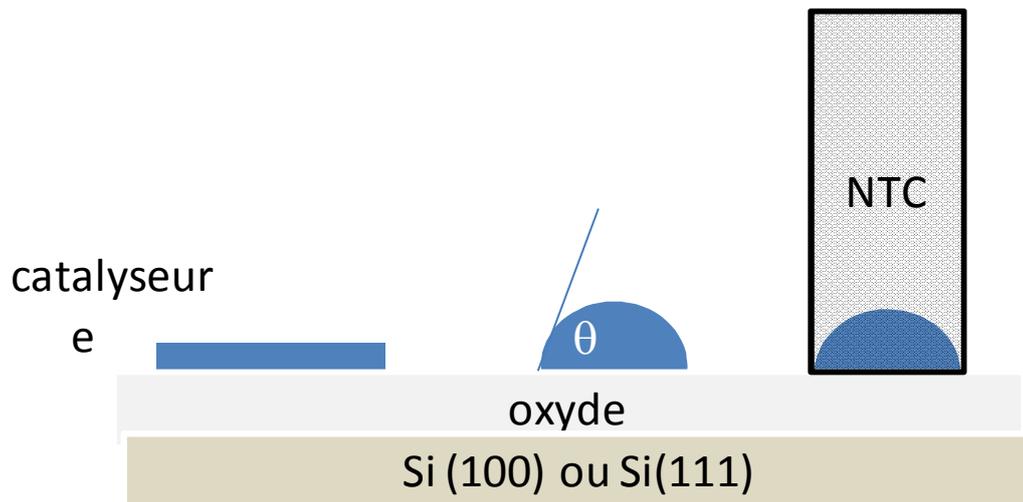


Figure II.17. Principe du démouillage du catalyseur d'épaisseur nanométrique (e) sur un substrat.

L'angle de contact θ de la gouttelette avec les interfaces solides et gazeuses est donné par la relation $\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv}\cos(\theta)$ où γ_{sv} , γ_{sl} et γ_{lv} sont les énergies des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur respectivement. A titre d'exemple pour le cobalt $\gamma=2.22 \text{ J/m}^2$ contre $\gamma=0.04-0.1 \text{ J/m}^2$ pour l'oxyde de silicium. [YAN2015]

II.2.2.2 Dépôt du catalyseur

Le catalyseur est indispensable à la croissance de NTC par PECVD. Il peut être obtenu soit par évaporation physique d'un métal sur le substrat, soit à partir d'une solution liquide du catalyseur pulvérisée en forme de spray sur le substrat ou encore par injection en phase gazeuse pendant la croissance d'un catalyseur sous forme d'organométallique [CHU2002], [GOH2007].

Lors de ce travail de thèse, deux techniques de préparation du catalyseur ont été utilisées. La première consiste à déposer une couche mince du catalyseur par PVD (Physical

Vapor Deposition) sous vide (3×10^{-6} Torr), suivi d'un recuit permettant la restructuration du film. La seconde utilise l'évaporation par un faisceau d'électrons (e-beam evaporator).

Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Des films de cobalt déposés sur des substrats de silicium ont été préparés sous vide de 3×10^{-6} Torr par un procédé thermo-ionique appelé TVA (de l'anglais Thermoionic Vacuum Arc) développé au NILPRP à Bucarest en Roumanie [LUN2005a, LUN2005b, LUN2007a, LUN2007b]. Le dispositif est constitué d'un filament de tungstène entouré par un cylindre Wehnelt dont le rôle est de focaliser les électrons sur l'anode qu'est évaporée pour fabriquer le film désiré. Le filament constituant la cathode est chauffé par une source de courant externe à haute fréquence. La chambre de dépôt est montrée sur la Figure II.18 (b). Pour l'amorçage et le maintien de l'arc TVA, deux circuits sont nécessaires: (i) pour le chauffage du filament de la cathode, une source de tension relativement faible (0 - 24 V) et un courant de 10 à 150 A sont utilisés et (ii) pour déclencher décharge d'arc, une source haute tension (0-4 kV) et un courant jusqu'à 3 A sont nécessaires. Les électrons arrivant sur la cathode, chauffent l'anode qui s'évapore avec une vitesse d'érosion de ~ 0.5 nm/s selon le type de métal. A la fin du procédé, un film continu recouvre entièrement le substrat. Un témoin est généralement laissé sans dépôt pour mesurer avec précision l'épaisseur de la couche.

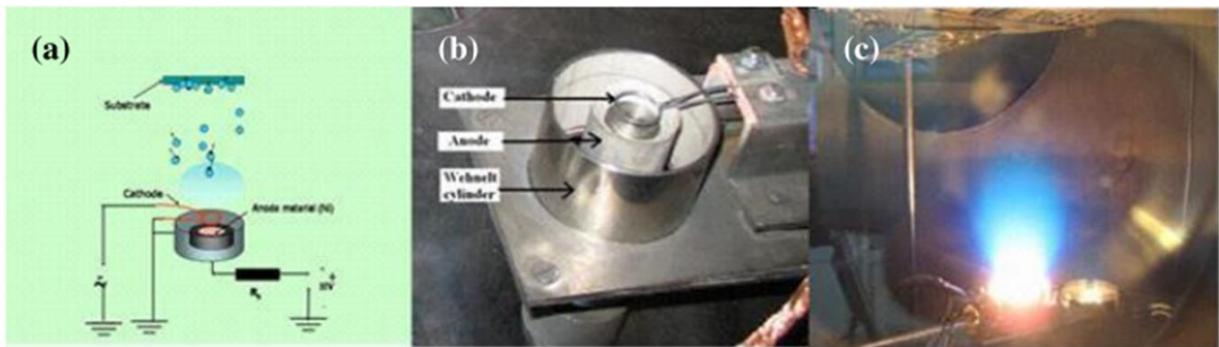


Figure II.18. .a Méthode de dépôt du catalyseur par TVA, (a) principe, (b) photographie du réacteur, (c) plasma d'argon [LUN2007a].

Dépôt par évaporation à l'aide d'un faisceau d'électrons

L'évaporation par un faisceau d'électrons est utilisée pour le dépôt de différentes couches de catalyseurs (Co, Ni, Pd, Fe, etc..). Ces couches peuvent être très fines (quelques nm) jusqu'à plusieurs microns, sur des surfaces de 4 pouces maximum (10cm) [SUFT2015]. Le dépôt des couches minces a été réalisé avec un évaporateur Plassys MEB 550S, au sein du Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) dans une salle blanche à l'Université Paris 7 - Denis Diderot. Un schéma et une photographie de cet équipement sont illustrés sur la Figure II.19 et sur la Figure II.20, respectivement. Il est constitué de deux chambres : une chambre d'évaporation maintenue continuellement sous vide, et une chambre de chargement pour l'introduction du wafer substrat [TEN2011]. La chambre d'évaporation peut contenir jusqu'à 6 creusets simultanément, permettant l'élaboration de multicouches sans remise à l'atmosphère du substrat. Les avantages de cette technique sont la pureté des couches déposées et le contrôle de l'épaisseur des films.

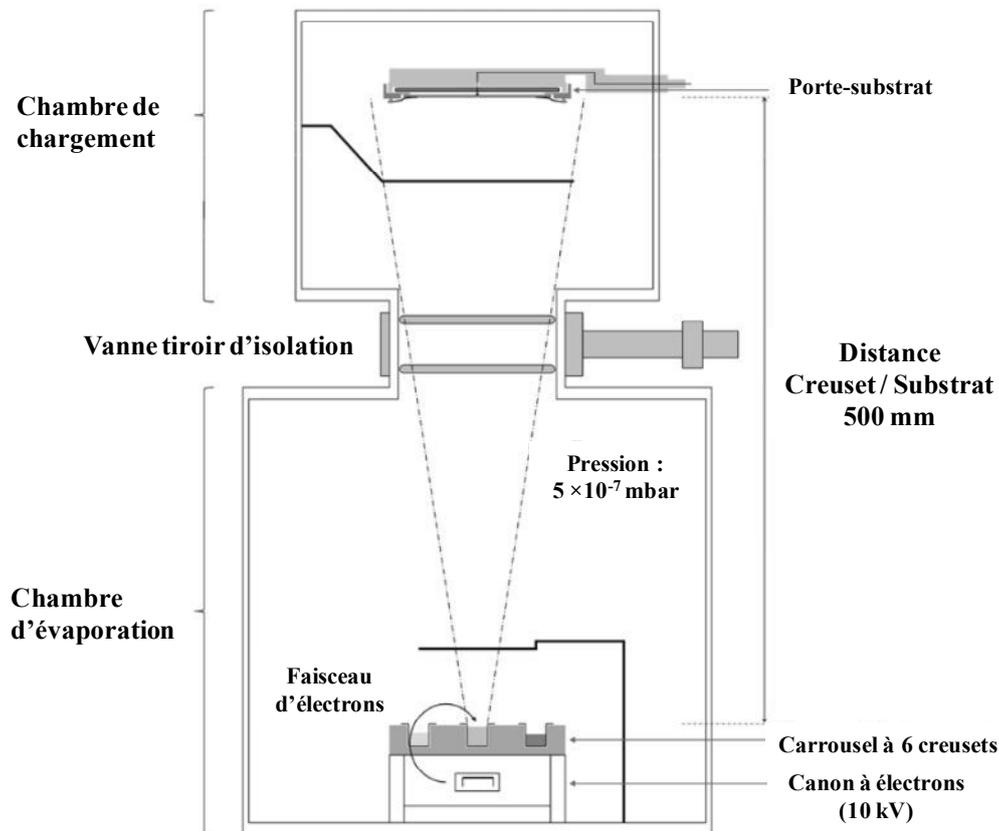


Figure II.19. Schéma de l'évaporateur par canon à électrons MEB 550S de Plassys [TEN2011].

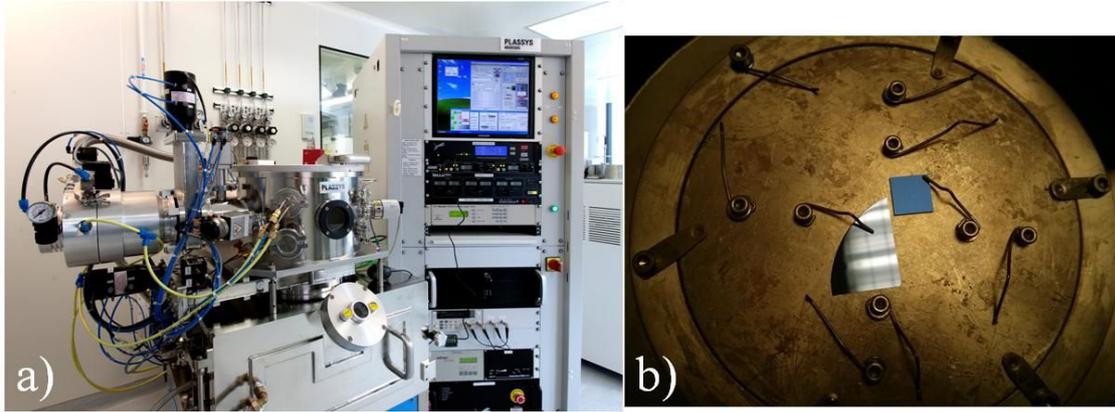


Figure II.20. (a) Photographie de l'évaporateur PLASSYS MEB 550s, (b) Deux substrats de silicium posés sur le porte-échantillon face à la cible. Les tiges de fixation servent également à laisser un témoin sans catalyseur sur le substrat.

L'évaporation par faisceau d'électrons emploie un faisceau d'électrons à haute énergie sous vide poussé entre 10^{-6} et 10^{-7} mbar. Le faisceau est dirigé sur le matériau avec un courant électrique dans un filament en Tungstène, celui-ci va se chauffer à une température d'environ 2800°C et émettre des électrons. On accélère ce flux d'électrons par effet thermoïonique dans un champ électrique, généralement de 5 à 10 kV permettant de le diriger sur le matériau à évaporer. Le flux d'électrons est focalisé et contrôlé grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset. Le faisceau est concentré à la surface du matériau, si bien que le matériau en fusion peut être contenu dans un récipient refroidi.

En fait, seule la surface du matériau est en fusion par contre la partie du matériau en contact avec les parois du creuset reste solide. Ceci élimine les problèmes de contamination par le creuset et permet de déposer des couches de très grande pureté. Le matériau fondu se vaporise ensuite dans la chambre à vide et se condense sur les plaquettes froides placées en face du creuset.

Notons que chaque matériau a ses propres propriétés thermophysiques, pour le cobalt, on a utilisé une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar, afin d'atteindre une température d'environ 1050°C pour l'évaporer. Tandis qu'à pression atmosphérique, il aurait fallu plus de 1450°C .

II.2.2.4 Prétraitement du catalyseur

Quelque soit le matériau souhaité une procédure de prétraitement de la couche de cobalt est nécessaire avant la croissance de NTC par PECVD. Le prétraitement se fait en deux

étapes : (i) un traitement thermique sans plasma suivi de (ii) un traitement sous plasma d'hydrogène.

Nous adopterons pour le prétraitement thermique du catalyseur de Cobalt, les mêmes conditions expérimentales déjà optimisées au sein de notre laboratoire pour la préparation des nanoparticules de Ni et de Fe [HIN2011].

Après l'introduction de l'échantillon dans le réacteur, la hauteur de la canne amovible est ajustée à une valeur prédéfinie pour assurer un plasma symétrique et stable entre l'antenne et le quart d'onde (voir Figure II.21). Lors d'une même expérience, un ou plusieurs substrats peuvent être introduits dans le réacteur. Ensuite, le réacteur est mis sous vide primaire de l'ordre 10^{-2} mbar, suivi par un pompage secondaire réalisé par une pompe turbo moléculaire permettant d'atteindre un vide de 10^{-7} mbar. Une fois la température de prétraitement atteinte, le recuit de la couche du catalyseur est effectué à cette température jusqu'à l'étape de croissance des NTC. Ce recuit comprend lui même deux étapes : i) un traitement thermique pendant 20 minutes ii) suivi par un traitement sous plasma d'hydrogène pendant 10 minutes. Le prétraitement doit être suffisamment long afin de restructurer le film de catalyseur en îlots nanométriques distincts par démouillage dont le principe est schématiquement montré sur la Figure II.22. Cette étape sert également à l'élimination d'éventuelles traces d'oxygène à la surface du catalyseur. La formation des îlots est réalisée sous l'effet du chauffage, les atomes diffusent et se réorganisent sur la surface pour former des amas de taille plus ou moins régulière.

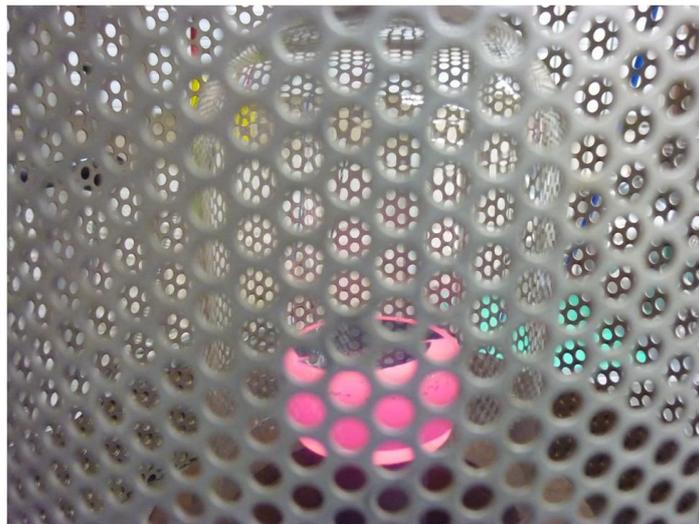


Figure II.21. Photographie du réacteur lors du traitement thermique d'un film de cobalt déposé sur du silicium.

II.2.2.5 Protocole pour la synthèse des nanotubes

Après le prétraitement, la croissance des NTC est réalisée par PECVD dans des conditions spécifiées. La température du substrat est maintenue et un plasma est généré à partir d'un mélange de méthane et de dihydrogène à une proportion de $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 10 : 90$.

La présence de quelques électrons libres permet d'initier le plasma. En effet, la faible masse et la charge négative des électrons leur permet d'être accélérés par le champ électro magnétique établi dans la cavité résonnante. Ces électrons une fois accélérés, effectuent des collisions avec les molécules de CH_4 et de H_2 pour former des radicaux (CH_3 , CH_2 , CH , etc...) et des ions (H^+ , H_2^+ , H_3^+ , H^- , C^+ , CH_3^+ , etc...). Ces espèces diffusent à leur tour dans la couche limite au voisinage de la surface du catalyseur et participent à la formation des nanotubes par des réactions de surface. La Figure II.22 montre schématiquement le principe de la PECVD dans le contexte de la croissance des nanotubes.

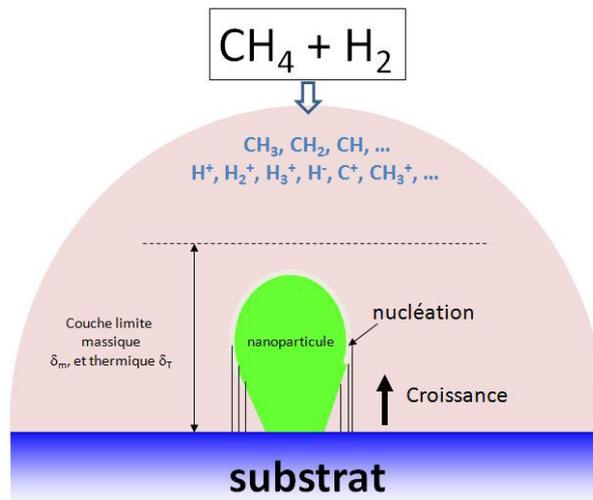


Figure II.22. Schéma de principe de la PECVD pour la croissance de nanotubes.

L'énergie fournie par la source micro onde sert à dissocier, ioniser, exciter les molécules mais également à chauffer le gaz. Il est à noter qu'un dépôt de carbone amorphe ou graphitique mal cristallisé pourrait se déposer sur le substrat. En effet, comme montré sur la Figure II.3, le graphite est la phase thermodynamiquement la plus stable. Les deux gaz utilisés jouent un rôle important dans le mécanisme de synthèse. D'une part le méthane (CH_4), est le gaz « précurseur » de la croissance, puisqu'il assure l'apport en carbone au niveau du substrat. D'autre part l'hydrogène (H_2), joue le rôle de gaz « gravant », puisqu'il assure la gravure du

carbone indésirable déposé sur le catalyseur et susceptible de l'empoisonner. Ce phénomène fait du rapport de débits entre le méthane et l'hydrogène un paramètre primordial pour la synthèse de nanotubes de carbone, puisqu'il conditionne l'équilibre entre le dépôt et la gravure lors de la synthèse [TAI2011]. En d'autres termes, nous avons une compétition entre la cinétique (croissance de nanotubes et gravure de carbone amorphe) et la thermodynamique. Certains auteurs, ont proposé d'ajouter de l'eau en forme vapeur pendant la synthèse pour graver le carbone mal cristallisé. [HAT2004]. Nous proposons dans ce travail de fabriquer cette eau in situ par ajout d'une faible quantité de O₂. Pour notre étude, les paramètres sont : une puissance micro-onde de 342 W et une pression totale de gaz de 10 mbar. Ces deux paramètres sont couplés par la Figure II.23. Plus la puissance est importante et plus il faudra de pression pour maintenir un volume de plasma constant et de forme hémisphérique au dessus du substrat.

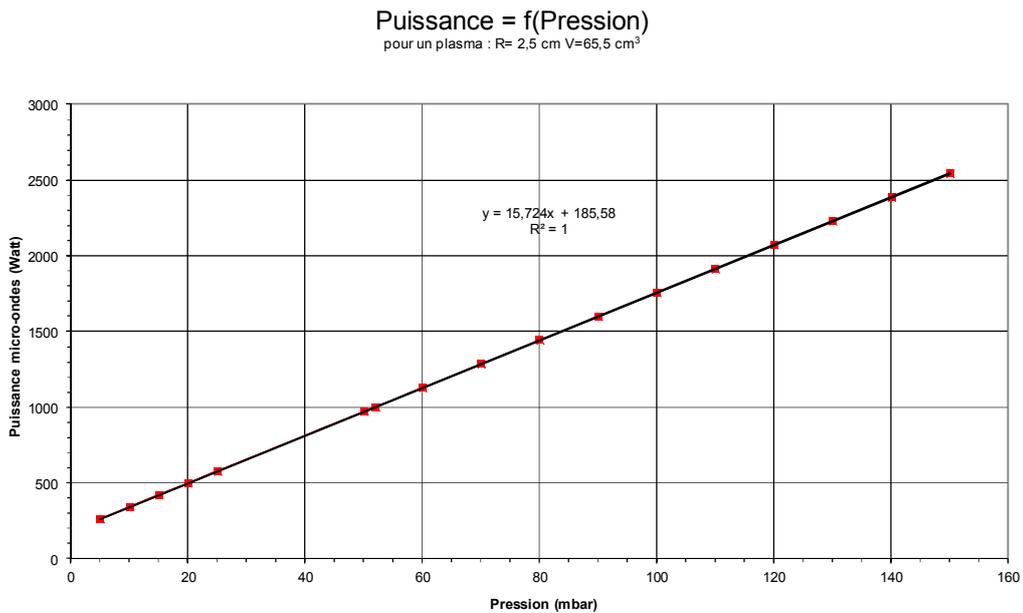


Figure II.23. Couplage Puissance-Pression pour un substrat de diamètre 2".

Le temps de dépôt a été varié entre 15 et 60 minutes. Notons que ce paramètre va conditionner la hauteur des nanotubes. En effet, plus le temps de croissance est important et plus la hauteur de la forêt de nanotubes est importante, dans la limite de l'activité du catalyseur. Plusieurs modèles ont corrélé la vitesse de croissance G des nanotubes au temps de croissance t. Pour un procédé limité par la cinétique d'incorporation des précurseurs à la surface du catalyseur, G est proportionnelle à t. Pour un procédé limité par la diffusion des

précurseurs, G est proportionnelle à racine carrée de t , [MES2008] et [WIR2009]. A la fin de la synthèse, l'échantillon est ramené progressivement à la température ambiante. Une photographie du réacteur pendant la croissance montrant le plasma est donné sur la Figure II.24. Les paramètres de la synthèse de nanotubes par PECVD sont consignés dans le Tableau II.2.



Figure II.24. Photographie du plasma lors de la synthèse de nanotubes par PECVD.

Tableau II.2. Conditions expérimentales pour la synthèse de NTC par PECVD.

Conditions de réduction	
Débit de gaz H ₂ (sccm)	90
Pression (mbar)	10
Puissance de micro-onde (W)	340
Temps de réduction (min)	20
Conditions de croissance	
Débit de CH ₄ (sccm)	10
Débit de H ₂ (sccm)	90
Débit de O ₂ (sccm)	1-2
Temps de croissance (min)	20-60
Température de croissance (°C)	750-800

II.3 Techniques de caractérisation des nanostructures élaborées

Dans ce paragraphe, nous donnons un bref aperçu des différentes techniques que nous avons été amené à utiliser tout au long de ce travail de thèse pour caractériser ex-situ les NTC; et aussi les nanoparticules métalliques. Pour étudier la nanostructuration du catalyseur après un prétraitement dans un plasma d'hydrogène atomique, mais également la formation des nanostructures de carbone par les deux méthodes par arc électrique et PECVD. Ces techniques sont la microscopie électronique à balayage MEB et en transmission MET, la microscopie à force atomique AFM, la spectroscopie Raman, et le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM : Vibrating Sample Magnetometer) pour les mesures magnétiques.

II.3.1 Microscopie électronique à balayage avec canon à émission de champ (MEB-FEG)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM, de l'anglais *Scanning Electron Microscopy*) est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la topographie d'un échantillon mais également sur sa composition chimique (en surface). Elle est fondée principalement sur la détection des électrons émergeant de la surface de l'échantillon sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observe. Le MEB a souvent été employé pour l'observation des nanotubes de carbone (NTCs) et de nanoparticules (NPs). Il fournit une image de la surface des objets et des informations qualitatives sur l'homogénéité de l'échantillon et permet aussi une analyse en termes de taille et de forme des particules. La technique standard requiert la présence d'un substrat conducteur, par exemple une surface métallique ou un ruban conducteur. Dans le cas d'un échantillon non conducteur, il est nécessaire de recouvrir la surface d'un film d'or ou de carbone. L'addition de la technologie du canon à émission de champ à la microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) a permis d'augmenter de manière importante le potentiel de cette technique pour l'étude des nanomatériaux (Figure II.25) [GOL2003], [GN-MEBA2008]. La cathode d'un canon à émission de champ est une pointe métallique très fine de taille 30 à 200 nm, d'où les électrons seront éjectés non sous l'effet de la chaleur, comme dans un canon à électrons conventionnel, mais par effet tunnel obtenu en appliquant à la cathode une forte tension de 1 kV. La source d'électrons étant ainsi bien plus petite que dans un MEB conventionnel, la résolution de l'image est grandement améliorée [GOL2003]. Ainsi, la limite de résolution des MEB-FEG peut atteindre 1 nm. De plus, cet appareil offre la

possibilité de travailler à de très faibles tensions, ce qui permet l'observation directe d'échantillons non-conducteurs sans requérir de dépôt conducteur. Les images MEB-FEG présentées dans ce travail ont été réalisées sur un Zeiss Supra 40 VP montré sur la Figure II.25.

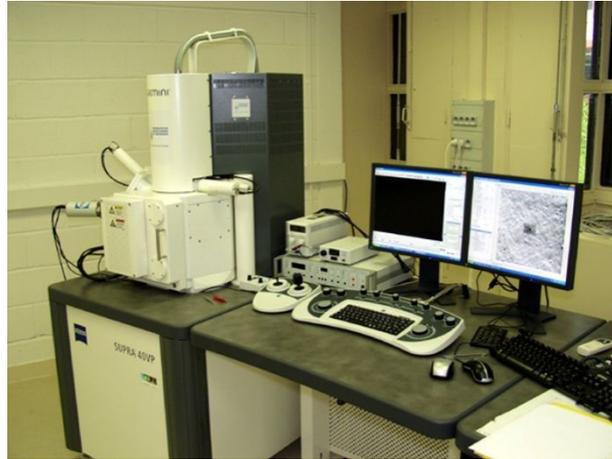


Figure II.25. Photographie du Microscope électronique à balayage avec canon à émission de champ (MEB-FEG).

Pour imager les NTC, une tension d'accélération des électrons l'ordre de 3 KV a été appliquée et permet des agrandissements jusqu'à 150 000 fois. Tous les échantillons sont préparés à l'air libre dans des conditions ambiantes et fixés sur des plots métalliques, à l'aide de laque d'argent afin d'éviter les perturbations qui résultent des effets « de charge ».

II.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission (MET ou TEM, de l'anglais Transmission Electronic Microscopy) est identique au microscope optique MO traditionnel. Le faisceau d'électrons est «transmis» à travers un échantillon très mince. Pour le microscope optique, le faisceau incident est composé de photons alors que pour le MET, ce faisceau est remplacé par des électrons. L'utilisation d'un faisceau d'électrons conduit à l'utilisation au sein du MET de lentilles électromagnétiques à la des lentilles optiques traditionnelles utilisées pour le MO. L'observation se déroule sous un vide secondaire pour minimiser les interactions fortes entre les électrons et la matière. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,8 Ångström. La structure des

matériaux cristallins peut ainsi être visualisée à l'échelle atomique. Le microscope en transmission utilisé dans ce travail est un JEOL 2011 équipé d'un filtre GIF 2000 GATAN. Les observations ont été faites avec une tension d'accélération de 200 kV.

Pour les observations, une petite quantité de l'échantillon à analyser est dispersée dans de l'éthanol par traitement aux ultrasons. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone à trous « holey carbon » (300 mesh). Afin d'améliorer le contraste, l'observation est réalisée de préférence dans les trous de la grille, là où l'échantillon repose.

II.3.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM, de l'anglais *Atomic Force Microscopy*) fût inventée par Binnig et Quate en 1986 [BIN1986]. C'est un outil d'imagerie de surface original qui fonctionne sans lentille, ni faisceau électronique. Nous l'avons utilisé pour évaluer la topographie et la rugosité des couches minces déposées.

Le principe de l'AFM est simple. Il repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes d'une pointe de rayon de courbure très faible (typiquement 5 à 20 nm) et les atomes de la surface d'un substrat (forces d'origine quantique, forces de capillarité, forces de déformation élastique, forces d'adhésion, forces de Van der Waals, forces d'origine électromagnétique ...).

Ces forces sont fonction des paramètres physico-chimiques liés aux matériaux et à leur environnement et de la distance pointe-échantillon. Dans tous les cas, leur variation engendre un mouvement de la pointe, cette dernière étant fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever). Le mouvement de la pointe est mesuré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du cantilever, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes comme montré sur la Figure II.26.

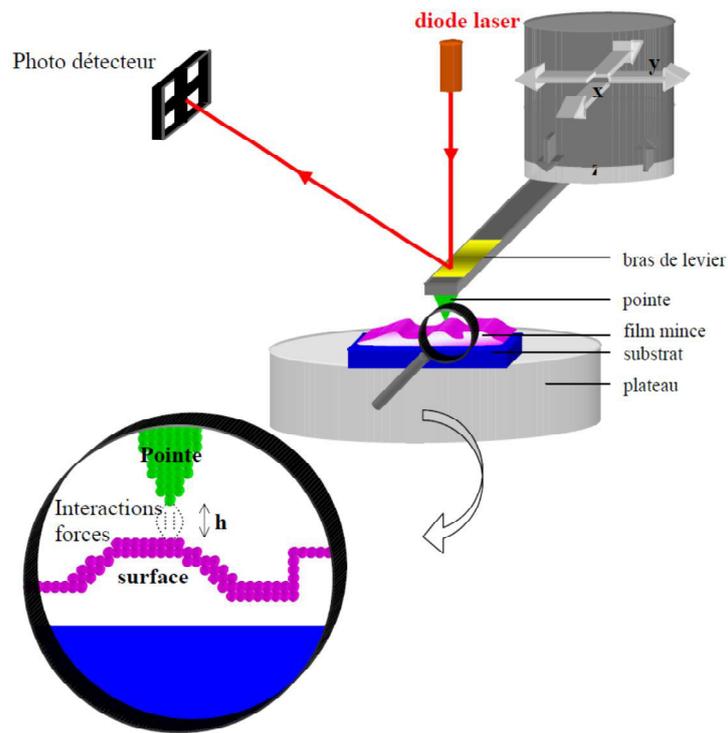


Figure II.26. Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique [DUM2005].

La pointe montée sur son cantilever est solidaire d'un dispositif de déplacement utilisant des transducteurs piézoélectriques. Elle peut être ainsi positionnée et déplacée dans le plan de l'échantillon (x, y) ou perpendiculairement à celui-ci (z), le tout avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique.

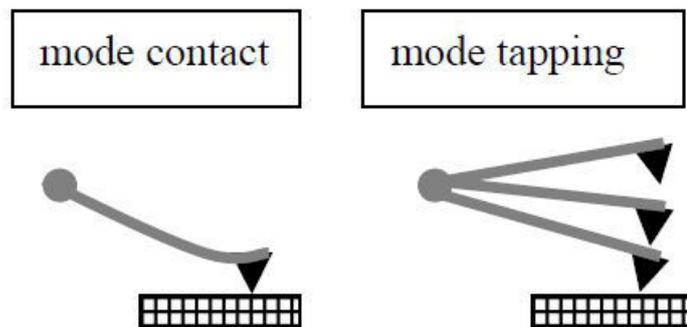


Figure II.27. Les modes de fonctionnement de la pointe [DUM2005].

Le signal reçu par les photodiodes permet de retranscrire une image topographique de la zone analysée avec une résolution pouvant atteindre quelques angströms dans les meilleures conditions. Dans l'image obtenue par AFM, la couleur est une fonction de la variation de hauteur de la pointe. Les résultats présentés dans ce manuscrit ont tous été obtenus en utilisant le mode 'Tapping' (TMAFM, pour Tapping Mode AFM) avec un microscope nanoscope IIIA 3100 de Digital Instrument équipé de pointes en nitrure de silicium dont le rayon de courbure est d'environ 15 nm. Le mode contact intermittent ou "*tapping mode*", est le mode le plus utilisé (voir la Figure II.27). Il consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît car la fréquence de résonance change. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier [DUM2005].

II.3.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un outil très employé pour la caractérisation non destructive des nanostructures carbonées et des couches minces. Elle permet d'avoir des informations sur les matériaux à la fois structurales et microstructurales. Dans ce travail, les analyses par diffraction des rayons X sont réalisées avec un générateur de type INEL XRG 3000, qu'est équipé d'une cible (anticathode) en cobalt, la transition entre le niveau k du cobalt et l'état fondamentale s'accompagne d'une émission de rayons X de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha(Co)} = 0.17903$ nm, qui va donner une raie intense dans le spectre d'émission X de la cible. On trouve aussi d'autres cibles en cuivre. Ce diffractomètre dispose d'un détecteur courbe (8192 canaux, résolution : 0,015 degré par canal en 2θ) pouvant visualiser en même temps une large fenêtre d'angles de diffraction 2θ .

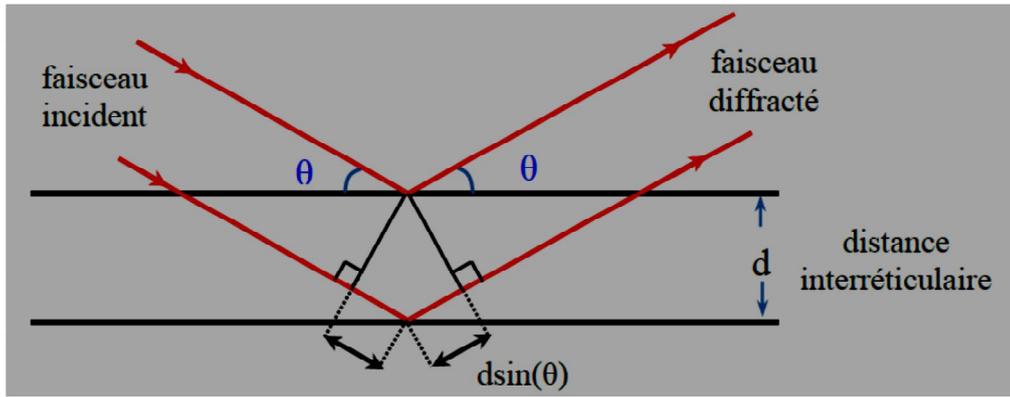


Figure II.28. Diffraction des rayons X par un cristal.

L'intensité diffractée par l'échantillon est collectée à chaque instant par un détecteur courbe couvrant une gamme de 2° à 120° en angle 2θ (Figure II.28.). Les périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à l'empilement de plans atomiques identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance est nommée distance réticulaire d_{hkl} , où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg donnée par l'équation 1, et pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) les intensités diffractées ne peuvent être observées que sous des angles $2\theta_{hkl}$ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (1)$$

L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diffractogramme donné par les positions et les intensités des raies diffractées avec des diffractogrammes de phase connues. Afin de pouvoir comparer des diffractogrammes obtenus à partir de différentes radiations (λ), on utilise, au lieu des angles $2\theta_{hkl}$, les valeurs d_{hkl} , qui sont une propriété caractéristique du cristal.

II.3.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman consiste à enregistrer la diffusion inélastique d'un rayonnement monochromatique, généralement laser, après que ce rayonnement ait interagit avec la matière. Ce rayonnement est principalement diffusé élastiquement, mais une partie peut transférer une

fraction de son énergie et provoquer des transitions entre les niveaux de vibrations des liaisons, , par diffusion inélastique [MBI2010].

La spectroscopie micro-Raman est le moyen d'analyse le plus communément employé pour la caractérisation de nanotubes de carbone. Cette préférence est due à l'extrême sensibilité de cette technique mais également à sa simplicité: Les analyses peuvent se faire à température ambiante, de façon rapide et sans destruction du matériau. Cette technique a la sensibilité de détecter les différentes propriétés des nanotubes de carbone quelque soit leur technique et leurs conditions de préparation. [DRE2000], [RIZ2009].

Cette technique spectroscopique repose sur un processus de diffusion inélastique de la lumière par les excitations élémentaires du milieu matériel étudié. La spectroscopie Raman présente l'avantage d'être non destructive et offre une excellente reproductibilité des mesures. La diffusion Raman est particulièrement adaptée à l'étude des modes de vibration des molécules; elle donne un accès direct à leurs fréquences caractéristiques. Dans un spectre Raman de carbone typique (Figure. II.29), trois régions peuvent être mises en évidence.

1. Une première région, dite basses fréquences, pour des nombres d'ondes compris entre 50 et 200 cm^{-1} . Cette région comprend plusieurs modes intenses appelés modes de respiration radiale ou Radial Breathing Modes en anglais, (RBM). Le mode **RBM** est surtout utilisé pour mesurer le diamètre d'un nanotube de carbone monoparoi. Il renseigne également sur la structure électronique du tube et correspond à la vibration en phase des atomes de carbone dans la direction radiale, comme montré sur la Figure. II.29.
2. La deuxième région est comprise entre 300 et 1500 cm^{-1} . Elle comprend un mode assez intense et de grande largeur à mi-hauteur appelé bande **D** (Désordre). Cette bande est reliée au désordre dû à la présence de défauts et de résidus graphitiques dans l'échantillon ou à la présence de contaminations (carbone amorphe ou mal cristallisé). Notons au passage que cette bande existe également pour le graphite mal cristallisé mais elle est absente pour les nanotubes de carbone purifiés. Son intensité, I_D est alors un indicateur du degré de désordre des carbones étudiés.
3. Une dernière région (bande **G**, (Graphite)) correspondant à des nombres d'ondes compris entre 1500 et 1800 cm^{-1} . Cette région comprend plusieurs modes très intenses. On la dénomme région de haute fréquence. Ces modes sont appelés modes tangentiels ou Tangential Modes en anglais, (TM) et correspondent aux vibrations des atomes de carbone dans un plan de graphène.

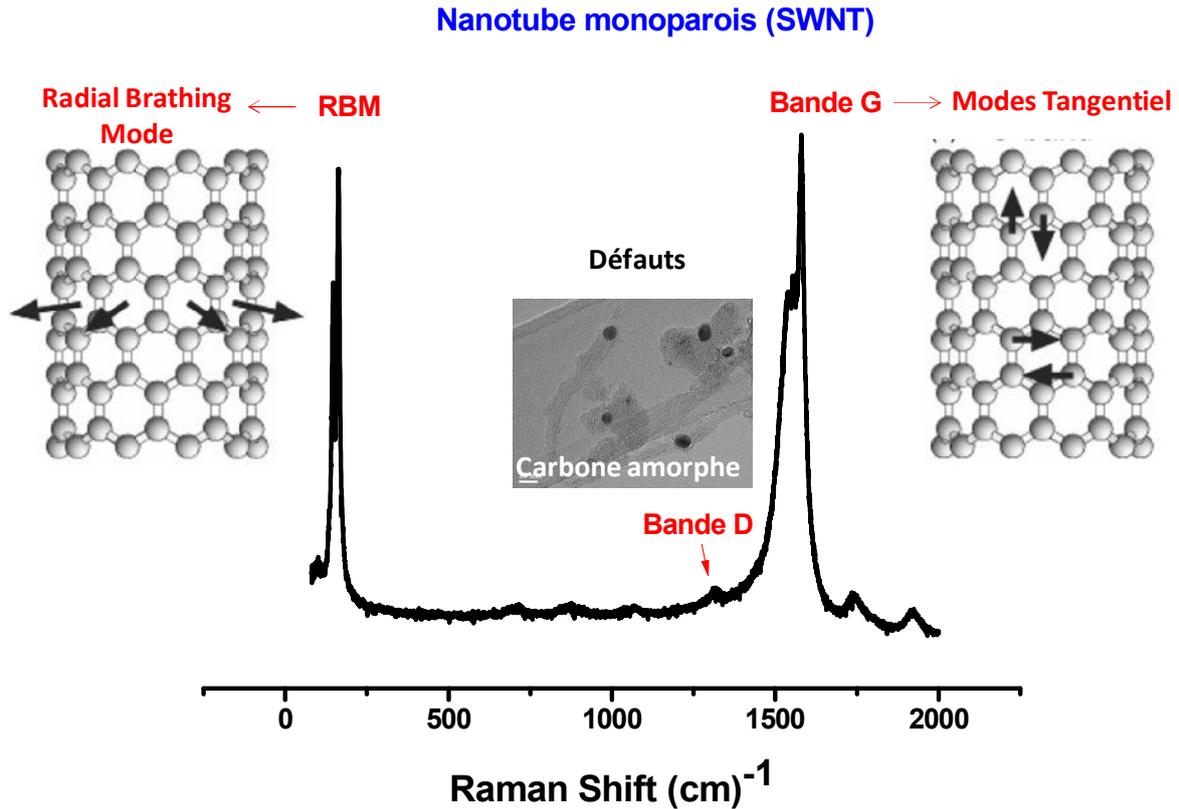


Figure II.29. Spectre Raman type de nanotubes de carbone monoparois. Les modes RBM et TM caractéristiques des nanotubes de carbone monoparois sont parfaitement visibles. La présence d'une bande D intense indique la présence de résidus graphitiques et de défauts dans la structure de ces tubes.

Pour cette étude, nous nous intéresserons à la zone comprise entre 950 et 1800 cm^{-1} . Elle contient les deux bandes principales D et G qui permettent d'évaluer le degré de graphitisation des MWNT de manière globale. En pratique, c'est le rapport des intensités des bandes D et G qui sera considéré (I_D/I_G) [FER2000]. Plus ce rapport est grand, plus le désordre structural du matériau carboné considéré est important. Une autre interprétation des spectres Raman est admise : le degré de cristallinité baisse quand la bande G devient plus large et la bande D plus intense [YAB2004].

Dans ce travail, les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de type HR800 (société HORIBA/ Jobin Yvon) Il est équipé d'une platine motorisée X-Y, un système de fentes confocales d'ouverture réglable et une caméra CCD Peltier-cooled. La fréquence Rayleigh est coupée grâce à des filtres Notch. Les longueurs d'onde d'excitation pouvant être utilisées sont 632.8 nm grâce à un Laser He/Ne incorporé à l'appareil et 514, 488 et 363.8 nm grâce à des filtres couplés à un Laser à Argon ionisé.

Pour notre étude, les mesures Raman ont été effectuées à la température ambiante et avec un laser opérant dans le rouge (632.8 nm). Les spectres présentés dans ce manuscrit ont été acquis sur des différentes zones afin d'obtenir un signal représentatif de l'échantillon. Plusieurs spectres Raman (en moyenne 3) sont enregistrés pour chaque échantillon sur différentes zones pour assurer une certaine statistique.

II.3.5 Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM)

Nous avons étudié les propriétés magnétiques statiques à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (en anglais VSM pour Vibrating Sample Magnetometer, modèle LakeShore 7400, (Figure II.30). On mesure directement l'aimantation M ($\text{Am}^2 \cdot \text{Kg}^{-1}$) d'un échantillon en fonction du champ magnétique H ($\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$) appliqué dans le plan de l'échantillon ou perpendiculairement et d'obtenir ainsi des cycles d'hystérésis $M = f(H)$. Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire des Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie (SATIE) de l'École Normale supérieure de Cachan.

Le principe physique repose sur une mesure du flux induit Φ dans un bobinage par un déplacement périodique de l'échantillon. Le protocole suivi pour caractériser un échantillon magnétique est de le placer sur une canne porte-échantillon et l'accrocher à la tige qui est placée au milieu des quatre bobines ajustées deux à deux en série et en opposition (de configuration de type *Helmholtz*). Avant de lancer la mesure, il est nécessaire de faire une calibration avec une sphère de nickel dont le moment magnétique est connu ($m = 6.92 \text{ mA} \cdot \text{m}^2$ pour $H = 500 \text{ mT}$). Ensuite, à l'aide d'un logiciel, on introduit la valeur du moment magnétique de la sphère de nickel dans le menu calibration et on lance l'étalonnage. Une fois la calibration est finie, on peut lancer l'acquisition du cycle d'hystérésis en relevant point par point l'aimantation spécifique pour chaque valeur de champ appliqué. Plus précisément, l'échantillon vibre verticalement (axe z) à une fréquence f (Figure. II.30). La mesure du courant créé dans les bobines de mesure par la variation de flux due à cette vibration permet de remonter à la valeur du moment magnétique de l'échantillon. Le courant induit dans la bobine est filtré par l'électronique de mesure pour ne sélectionner que la fréquence de vibration de l'échantillon, ce qui permet de réduire énormément le bruit dû aux perturbations extérieures.

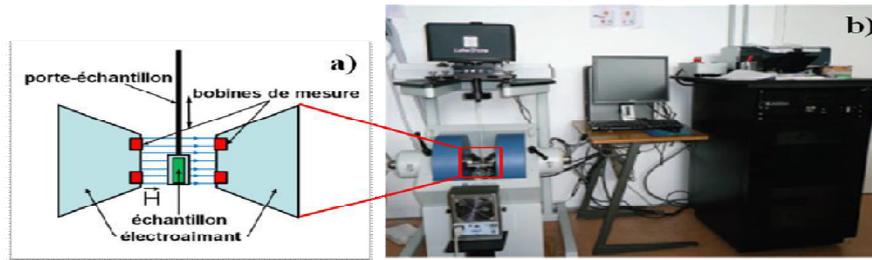


Figure. II.30 Un magnétomètre à échantillon vibrant a) Représentation de schéma de fonctionnement [BAN2011] et b) Photographie de l'appareil (SATIE, ENS Cachan).

Les mesures effectuées sont relativement sensibles (de l'ordre de 10^{-7} emu) et rapides (temps d'acquisition par point variable de 1 à 10s). Cependant, cette méthode a le désavantage de mesurer également la contribution du porte-échantillon. Cette contribution peut se soustraire : la canne étant selon les cas diamagnétique ou paramagnétique, elle donne un signal linéaire en fonction du champ appliqué.

II.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons décrits en détail deux procédés de synthèse de nanotubes de carbone par les méthodes à plasma d'arc électrique et le dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma, PECVD. Nous avons ensuite présenté les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des produits issus de ces synthèses. Bien que la technique à arc électrique produise des nanotubes de bonne qualité structurale et en grande quantité (~600 mg/Batch), elle reste néanmoins peu sélective. En effet, le produit final contient outre les nanotubes (50% massique dans la collerette), d'autres formes de carbone amorphe et mal cristallisé. Ceci implique alors une procédure de purification afin d'éliminer le carbone amorphe et le catalyseur enchevêtré. Ces opérations peuvent encore baisser le rendement en nanotubes du procédé par arc électrique. Comme, on s'intéresse ici à l'étude de l'effet de nanoparticules magnétiques encapsulées dans du carbone, l'étape de purification n'est pas nécessaire car le carbone, sous toutes ses formes, ne présente pas d'activité magnétique.

Le second procédé utilisé est le dépôt chimique en phase vapeur. Contrairement à l'arc électrique, ce procédé permet le contrôle de l'emplacement, de l'alignement, de la taille (hauteur et diamètre) et la structure (mono ou multi parois) des nanotubes formés. Les nanostructures formées sont plus "pures" et ne nécessitent par conséquent pas de purification.

En revanche, la qualité structurale des NTC obtenus par CVD est inférieure à celle des NTC par arc en raison de la plus faible sursaturation et également de la trempe thermique moins rapide que dans l'arc.

Pour le développement et la synthèse des nanotubes de carbone hybrides, il sera en particulier intéressant de comparer les propriétés structurales des nanotubes issus de ces deux procédés ainsi que leurs réponses magnétiques par magnétométrie à échantillon vibrant (acronyme anglais VSM). Ceci fera l'objet des chapitres III et IV suivants.

II.4 Bibliographie

B

[BAN2011] S. Bandiera, Jonctions tunnel magnétiques à anisotropie perpendiculaire et à écriture assistée thermiquement, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.

[BEN2000] F. Benedic, Contribution à l'étude du procédé de croissance de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde: contrôlés optiques in situ et caractérisation des films élaborés, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy, 2000.

[BIN1986] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Geber. Atomic Force Microscope, Phys. Rev. Letters, Vol. 56, No 9, p 930, 1986.

[BUN1989] F.P. Bundy, Pressure-Temperature Phase Diagram of Elemental Carbons, Physica A, 156, 169, 1989.

[BOU2008] K. Bouarar, Stage de Master 2, Université Paris XIII, 2008.

C

[CHU2002] D.-S. Chung, S.H. Park, H.W. Lee, J.H. Choi, S.N. Cha, J.W. Kim, J.E. Jang, K.W. Min, S.H. Cho, M.J. Yoon, J.S. Lee, C.K. Lee, J.H. Yoo, J.-M. Kim. CNTs electron emitters with a gated structure using backside exposure processes, Applied Physics Letters, Vol 80, 4045, 2002.

D

[DUM2005] Frédéric DUMAS-BOUCHIAT, Agrégats nanométriques métalliques : mise au point et optimisation d'un générateur par ablation laser ; élaboration et caractérisation d'empilements d'agrégats et de composites nanostructures, Thèse de Doctorat, Discipline : Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface, Université de Limoges, 2005.

F

[FER2000] A.C. Ferrari, J. Roberston. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Physical Review, B 61, 14095, 2000.

G

[GOL2003] Goldstein, J.; Newbury, D.E.; Joy, D.C.; Lyman, C.E.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L. and Michael, J.R. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis; 3 ed.; Springer, 2003.

[GAV2001] J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle, and J.-C. Charlier. Root-Growth Mechanism for Single-Wall Carbon Nanotubes, Phys. Rev. Lett, vol 87, 275504, 2001.

[GOH2007] Aurélien Gohier. Cinétique de croissance de nanotubes de carbone mono-parois et multiparois orientés par procédé plasma, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2007.

[GN-MEBA2008] GN-MEBA Groupe and F.Brisset, eds. Microscopie électronique à balayage et microanalyses, EDP Science, 2008.

H

[HAT2004] K Hata, Futaba DN, K Mizuno, T Namai, M Yumura, S Iijima. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single walled carbon nanotubes, *Science*, 306, 5700, 1362-1364, 2004.

[HIN2004] Ivaylo Hinkov. Analyse et modélisation du procédé de synthèse des nanotubes de carbone par arc électrique Thèse de Doctorat, Université Paris XIII, 2004.

[HIN2011] Ivaylo Hinkov, Samir Farhat, Cristian P. Lungu, Alix Gicquel, François Silva, Amine Misbahi, Ovidiu Brinza, Cornel Porosnicu, Alexandru Anghel. Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2011.

J

[JOU1998] Catherine Journet, La production de nanotubes de carbone, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, 1998.

L

[LOM2003] Guillaume 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.

[LUN2005a] C. P. Lungu, I. Mustata, G. Musa, A. M. Lungu, V. Zaroschi, K. Iwasaki, R. Tanaka, Y. Matsumura, I. Iwanaga, H. Tanaka, T. Oi, K. Fujita. Formation of nanostructured Re–Cr–Ni diffusion barrier coatings on Nb superalloys by TVA method, *Surf and Coat. Techn*, Vol.200, 399–402, 2005.

[LUN2005b] C. P. Lungu. Nanostructure influence on DLC-Ag tribological coatings, *Surf and Coat. Techn*, Vol. 200, 192–202, 2005.

[LUN2007a] C. P. Lungu, I. Mustata, V. Zaroschi, A. M. Lungu, A. Anghel, P. Chiru, M. Rubel, P. Coad and G. F. Matthews. Beryllium coatings on metals for marker tiles at JET: development of process and characterization of layers, *Physica Scripta*, Vol. T128, pp. 157–161, 2007.

[LUN2007b] C. P. Lungu, I. Mustata, V. Zaroschi, A. M. Lungu, P. Chiru, A. Anghel, G. Burcea, V. Bailescu, G. Dinuta, F. Din. Spectroscopic study of beryllium plasma produced by thermionic vacuum arc, *J. Optoelectron. Adv. M*, Vol. 9, pp. 884–886, 2007.

M

[MBI2010] Hermene Mbitsi. Synthèse de nanotubes de carbone pour l'obtention de vias d'interconnexions électriques et de drains thermiques, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2010.

[MES2008] E. R. Meshot, A. J. Hart. Abrupt Self-Termination of Vertically Aligned Carbon Nanotube Growth, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 113107-3, 2008.

[MOR2005] Moravsky A P, Waxler E M and Loutfy R O. Growth of carbon nanotubes by arc discharge and laser ablation, *Carbon Nanotubes: Science and Applications* ed M Meyyappan (Boca Raton, FL: CRC Press) pp 65–97, 2005.

P

[PAR2009] Samaneh Parham. Optimization of the synthesis of the direct carbon nanotubes, Stage de Master 2, Université Paris XIII, 2009.

R

[RAM2011] V. Ramarozatovo. Elaboration in-situ et caractérisation de nanotubes hétérogènes par plasma d'arc électrique, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2011.

[RIZ2009] S. Rizk. Elaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procédé CVD assiste par plasma microonde, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2009.

S

[SIL1998] F. Silva. Maîtrise de la croissance et de la texture de films de diamant polycristallins, réalisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde, Thèse de doctorat, Université Paris XIII, Villetaneuse, 1998.

[STE1985] J. Steinbeck, G. Braunstein, M. S. Dresselhaus, T. Venkatesan, D. C. Jacobson. A Model for Pulsed Laser Melting of Graphite, *J. Appl. Phys.* 58 (11), 4374, 1985.

[SUF2015] S. Suffit. Notice de l'utilisation de l'évaporateur de Paris 7, 2015.

T

[TAI2011] A. Tailleur. Synthèse par procédé plasma et caractérisation de nanotubes : étude des mécanismes de croissance et applications électronique, biochimique et thermique, thèse de doctorat, université de Nantes, 2011.

[TEN2011] L. Tenchine. Effet getter de multicouches métalliques pour des applications MEMS, Etude de la relation Elaboration – Microstructure – Comportement, Thèse de Doctorat, Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie, Université de Grenoble, 2011.

W

[WIR2009] Christoph Tobias Wirth, Can Zhang, Guofang Zhong, Stephan Hofmann, and John Robertson. Diffusion- and Reaction-Limited Growth of Carbon Nanotube Forests, *ACS Nano*, VOL. 3, NO, 11, 3560–3566, 2009.

Y

[YAB2004] Y. Yabe, Y. Ohtake, T. Ishitobi, Y. Show, T. Izumi, H. Yamauchib. Synthesis of well-aligned carbon nanotubes by radio frequency plasma enhanced CVD method, *Diamond and Related Materials*, vol 13, 1292-1295, 2004.

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

Chapitre III

Synthèse de Matériaux hybrides (Cobalt-CNT) par arc électrique

Sommaire

Chapitre III.....	111
Synthèse de Matériaux hybrides (Cobalt-CNT) par arc électrique.....	111
III.1 Synthèse <i>ex-situ</i> de nanotubes hybrides.....	112
III.1.1 Synthèse des nanotubes de carbone.....	112
III.1.2 Ouverture des nanotubes de carbone.....	115
III.1.2.1 Méthodes d'ouverture.....	116
III.1.2.2 Application aux nanotubes.....	121
III.1.2.3 Caractérisation des nanotubes ouverts.....	123
III.1.3 Incorporation du cobalt par capillarité en phase fondue.....	132
III.2. Synthèse <i>in-situ</i> de Matériaux hybrides CNT-Co.....	140
III.2.1 Conditions expérimentales.....	140
III.2.2 Influence de la nature du catalyseur.....	141
III.2.3 Etude du remplissage des nanotubes par le cobalt.....	148
III.2.4 Caractérisations magnétiques.....	153
III.3 Conclusions.....	156
III.4 Bibliographie.....	158

*L'avantage principal du procédé par arc électrique repose sur sa simplicité, son faible coût et sa capacité de produire des nanotubes de carbone relativement en grande quantité. Dans ce Chapitre III, deux protocoles de synthèse de NTC hybrides par arc électrique seront développés. Dans le premier, l'insertion du cobalt dans le nanotube se fait par une méthode *ex situ*. Dans le second, les NTC hybrides sont préparés *in situ* en une seule étape, pendant leur synthèse. Les résultats des propriétés magnétiques réalisés par VSM sur les nanotubes hybrides sont ensuite présentés.*

III.1 Synthèse *ex-situ* de nanotubes hybrides

Nous détaillerons ici les différentes étapes utilisées pour aboutir à l'hybride nanotube-cobalt et qui peuvent être résumées ainsi :

- La synthèse de nanotubes de carbone SWNT et MWNT par arc électrique
- L'ouverture des nanotubes par broyage à billes en voie humide
- Et enfin, l'incorporation du cobalt dans les nanotubes de carbone lors d'un traitement thermique.

III.1.1 Synthèse des nanotubes de carbone

Le nickel mélangé à de l'yttrium donnant les meilleurs rendements [HIN2004], nous avons choisi de synthétiser les nanotubes avec le catalyseur Ni/Y, afin d'assurer une bonne qualité et une quantité de nanotubes suffisante pour le remplissage, aussi bien mono que multi-parois. La Figure III.1 montre à différentes échelles un échantillon de collerette brute synthétisé en utilisant de l'hélium à 660 mbar, un courant électrique de 100 A et des catalyseurs dans les proportions atomiques suivantes C :Ni :Y = 94,8 :4,2 :1,0.

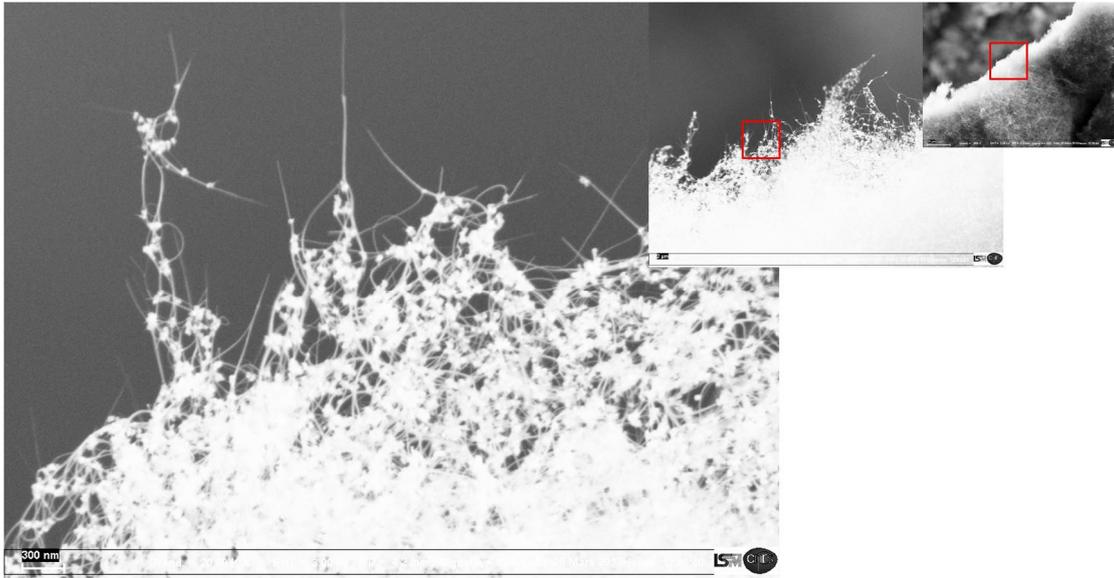


Figure III.1. Clichés MEB-FEG d'une collerette (SWNTS) synthétisée par le catalyseur C :Ni :Y = 94,8 :4,2 :1,0.

L'étude MET réalisée sur un faisceau de nanotubes dont la section est perpendiculaire au faisceau d'électrons du MET permet de confirmer que les nanotubes obtenus sont bien monofeuillets et organisés en fagots (Figure III.2). Ces nanotubes sont mono parois car ils possèdent clairement une seule paroi sombre comme montré sur le cliché de la Figure III.2 et présentent un diamètre compris entre 1.3 et 1.5 nm. La longueur de ces nanotubes est difficile à estimer statistiquement par MET, mais elle est de l'ordre de quelques microns comme mesuré à partir du MEB FEG.

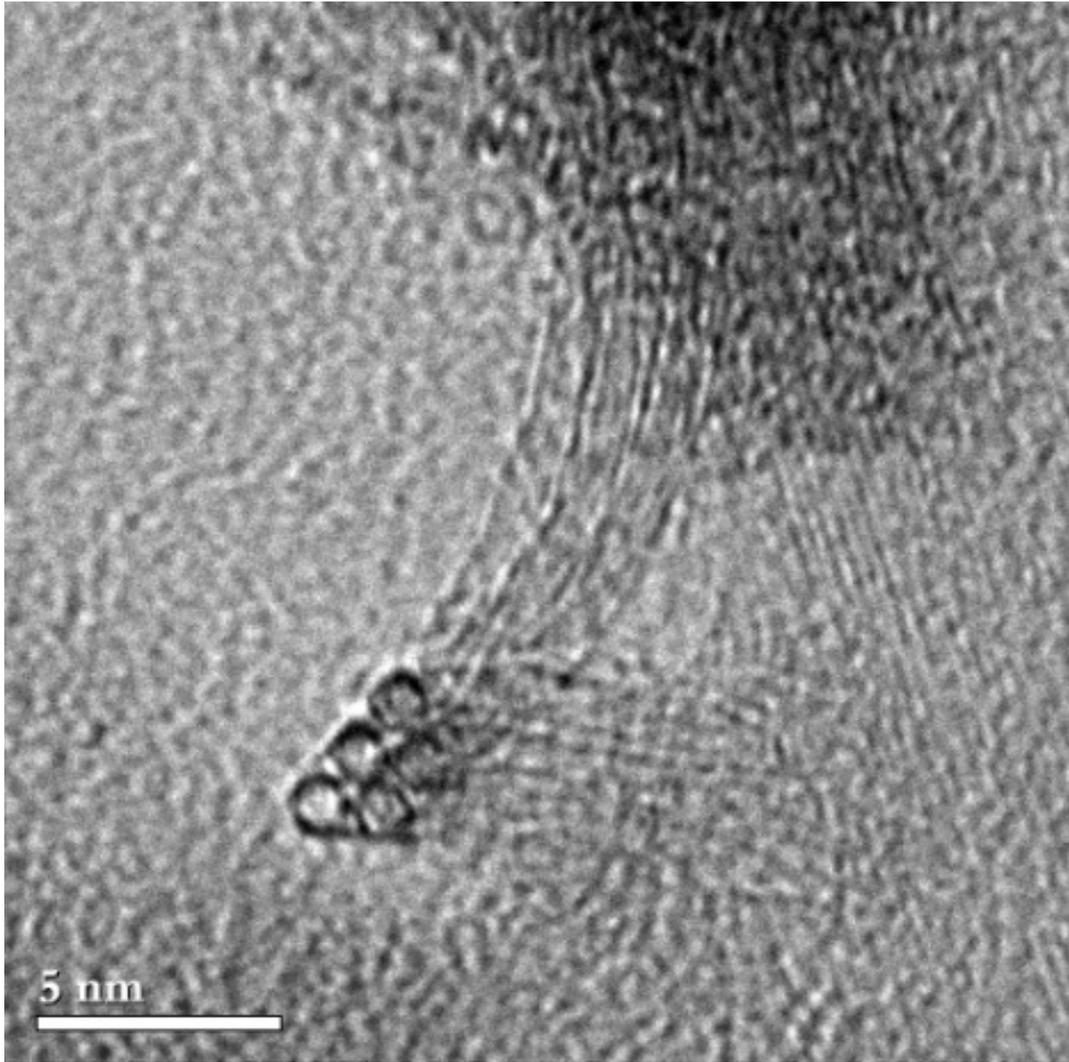


Figure III.2. Clichés au microscope électronique en transmission à haute résolution de nanotubes mono parois synthétisés par arc électrique dans les mêmes conditions que la Figure III.1.

La spectroscopie Raman de la Figure III.3 permet également de confirmer la présence de nanotubes de carbone monoparoi SWNT, matérialisés par un pic RBM intense et une bonne qualité structurale caractérisée par un pic G assez intense. Par ailleurs, les nanotubes présentent peu de défauts structuraux puisque la bande D est peu intense.

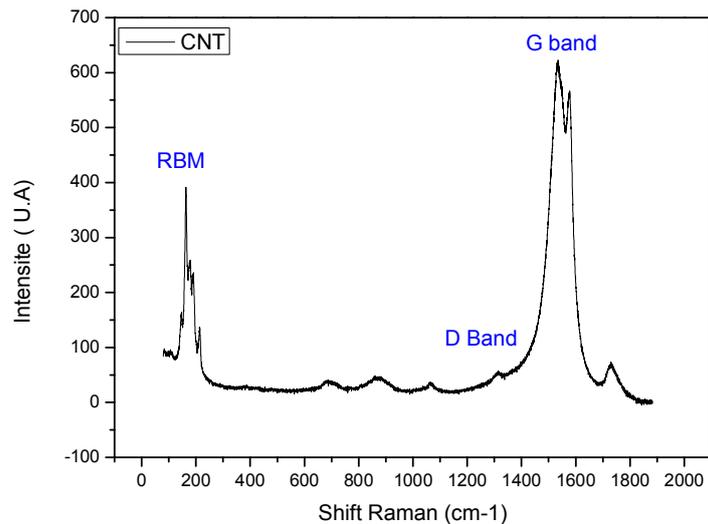


Figure III.3. Spectre Raman d'une collerette (SWNTS) synthétisée par arc avec les proportions C :Ni :Y = 94,8 :4,2 :1,0.

III.1.2 Ouverture des nanotubes de carbone

Il est largement admis que les nanotubes de carbone synthétisés par arc sont fermés à leurs deux extrémités, par la présence de pentagones dans un arrangement d'hexagones. D'après le théorème d'Euler, 6 pentagones sont nécessaires pour aboutir à la courbure positive d'un demi fullerène C₆₀. Cela entraîne une forte courbure qui rend les extrémités des tubes plus réactives chimiquement que la surface cylindrique comme illustré par les clichés TEM et les schémas de la Figure III.4. Ou encore sur les parois si des défauts de structure sont présents (comme par exemple des paires pentagone-heptagone). Ces défauts constituent les points "fragiles" des nanotubes et seront exploités lors des traitements visant à ouvrir les nanotubes. Ainsi, nous pouvons envisager d'effectuer une étape d'oxydation des nanotubes, soit par voie sèche, en utilisant l'oxygène de l'air, soit par voie humide en présence d'acides forts. Lors de cette oxydation, des "trous" sont engendrés sur les parois latérales et/ou sur les sommets des nanotubes. Ces "trous" seront exploités pour encapsuler la phase désirée dans la cavité centrale utilisée comme « nano-container » pouvant contenir différentes espèces chimiques (magnétiques par exemple). Les nanotubes ouverts présentent également un grand intérêt pour le stockage de gaz et pour le stockage électrochimique de l'énergie [FAR2007], [CHE1998], [MIC1999], [FRA2001], [AWA2002], [WAN2009].

Un challenge important lors de l'ouverture est d'éviter le raccourcissement important, voire la destruction totale des NTC. Différentes méthodes ont été proposées pour ouvrir les nanotubes. Ces méthodes d'ouverture peuvent aussi être utilisées pour la purification, le raccourcissement et la fonctionnalisation de CNT [LUK2010].

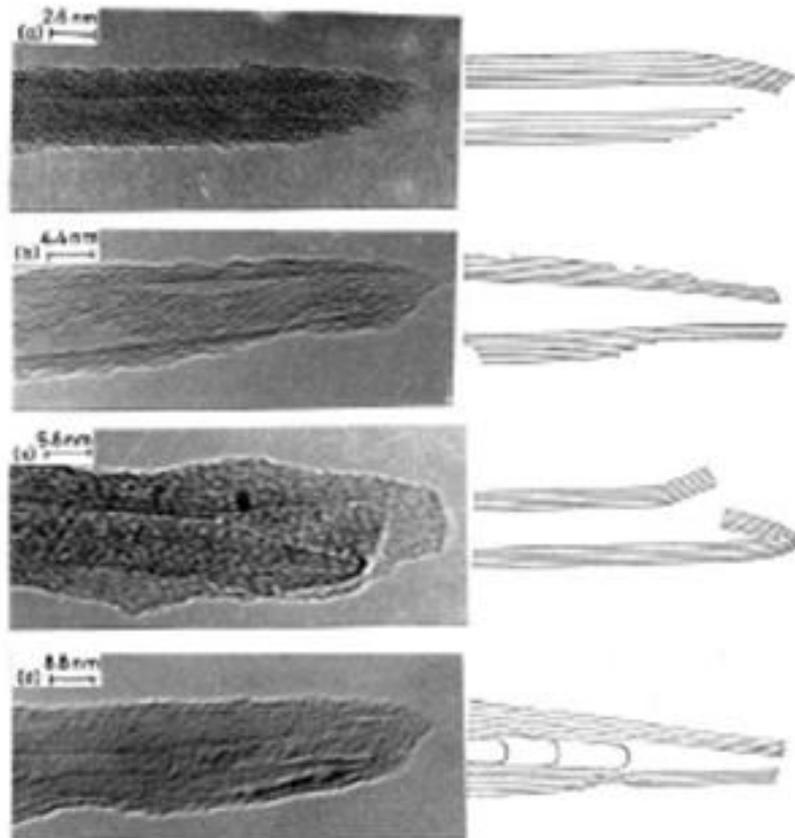


Figure III.4. Images de MET et schémas de nanotubes de carbone ouverts par (a) HNO_3 , (b) KMnO_4 , (c) HF / BF_3 à température ambiante, et (d) une solution de H_2SO_4 à température ambiante. [SAT1996].

III.1.2.1 Méthodes d'ouverture

De nombreuses procédures ont été développées pour ouvrir les échantillons de CNTs. On distingue deux principales méthodes d'ouverture les plus couramment rapportées dans la littérature. Les nanotubes peuvent être ouverts par oxydation chimique en milieu liquide [TSA1994], ou par oxydation thermique, en chauffant les nanotubes en présence d'un gaz par exemple l'oxygène de l'air [AJA1993]. Il est à

noter que les stratégies développées pour l'ouverture des MWNTs restent valables aussi pour les SWNTs. Cependant, il est évident que les conditions d'oxydation des MWNTs doivent être plus sévères que pour les SWNTs du fait du nombre plus important de parois [CLE2007].

Ouverture par voie humide

L'oxydation chimique des NTC par voie humide est la réaction la plus courante, qui repose sur la mise en contact des nanotubes avec un agent chimique oxydant, typiquement l'acide nitrique HNO_3 , H_2SO_4 ou bien un mélange des deux $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ comme illustré schématiquement sur la Figure III.4. Ce procédé a été développé avec succès en 1994 par Tsang *et al.* [TSA1994]. Les nanotubes sont placés dans une solution d'acide nitrique sous reflux pendant 24 heures, à 140 °C. Environ 90 % des tubes MWNTs sont ouverts. L'attaque acide se fait en priorité là où la courbure est la plus importante, c'est à dire à l'extrémité des NTC caractérisés par la présence de cycles à 5 atomes de carbone à la place de cycles à 6 atomes. Green et al. ont démontré que des MWNT peuvent être ouverts à basses températures d'oxydation [CHE1997]. L'ouverture a été réalisée à 11°C pendant 8 à 24 h en utilisant HNO_3 pur, puis suivie avec succès par le remplissage par différentes solutions contenant des sels métalliques. Quelques années plus tard, afin de remplir les MWNT avec l'oxyde de l'étain (IV) à partir d'une solution, Zhao *et al.* [ZHA2004] a ouvert ces nanotubes sous reflux à 140°C pendant 3 h en utilisant HNO_3 (20 % en mass). Cette technique fût utilisée avec succès pour remplir des NTC multiparois avec des oxydes de Ni, Co, Fe et U [TSA1994]. Ces NTC remplis d'oxyde ont pour la plupart pu être réduits sous hydrogène afin de former des nanofils métalliques confinés dans les NTC. Borowiak-Palen *et al.* [BOR2006c], [BOR2006a], [BOR2006b] ont utilisé un reflux de 30h dans une solution de 2M HNO_3 pour ouvrir des nanotubes mono parois SWNT avant leur remplissage. Les mêmes conditions ont été appliquées avec succès pour ouvrir des nanotubes bi parois DWNT (Double Wall Nanotubes) [JOR2008].

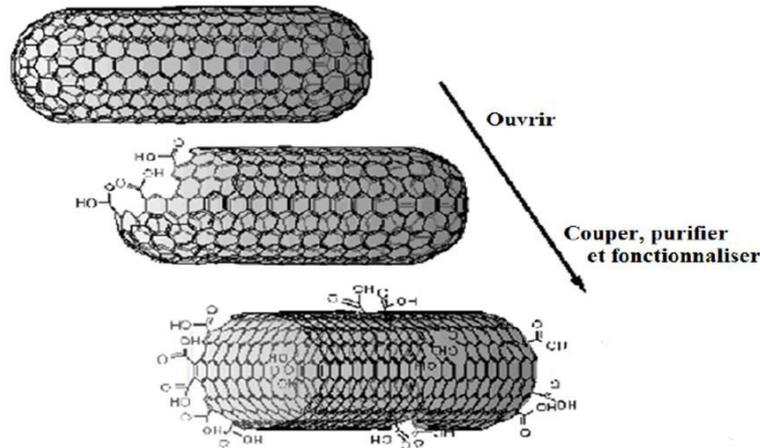


Figure III.5. Représentation de l'oxydation par l'acide nitrique des NTCs.

D'autres agents chimiques oxydants peuvent être aussi utilisés pour l'ouverture des nanotubes comme KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , OsO_4 , $\text{OsO}_4\text{-NaIO}_4$, HF/BF_3 et RuO_4 [SAT1996]. Hwang *et al.* [HWA1995] ont testé divers oxydants, conduisant à des résultats assez différents. L'utilisation de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et H_2O_2 en milieu acide ne conduit pas à l'ouverture. Les meilleurs résultats sont obtenus pour KMnO_4 en présence de MnO_2 (85 % d'ouverture), OsCl_3 en présence de NaIO_4 (81 %) et RuCl_3 en présence de NaIO_4 (91 %). L'oxydation s'effectue à 100 °C, sur une durée comprise entre 30 et 60 minutes. Dans le cas de RuCl_3 en présence de NaIO_4 , l'augmentation du temps de réaction (90 min) conduit à la destruction des nanotubes. L'inconvénient majeur d'ouvrir les nanotubes par oxydation est la présence abondante à la surface des nanotubes de carbone de groupes carboxyliques (-COOH), carbonyles (-CO) et hydroxyliques (-COH) [NAS2009], [WAN2009]. Ainsi, ces traitements d'ouverture conduisent *in fine*, à la fonctionnalisation des nanotubes comme illustré par le schéma de la Figure III.5 [SAT1996]. Un autre inconvénient de l'oxydation par voie liquide est la présence de sous produits résiduels issus de l'attaque chimique des nanotubes. Ces résidus peuvent contaminer les nanotubes et éventuellement gêner les traitements ultérieurs de remplissage et de caractérisation. Pour le cas particulier des SWNT, il est nécessaire de bien contrôler les procédés d'ouverture pour minimiser les dommages dû à l'oxydation pouvant affecter la qualité structurale des nanotubes. Une oxydation trop violente pourrait conduire à une destruction totale des nanotubes. Il est à noter également que les procédés d'oxydation conduisent à une perte globale de la masse de l'échantillon. En particulier, pour des nanotubes synthétisés par arc

électrique ou par ablation laser, qui contiennent d'autres sous-produits de synthèse à hauteur d'environ 50% massique, les procédés d'ouverture permettent de purifier l'échantillon en éliminant une partie des impuretés et d'augmenter ainsi la proportion en nanotubes. Nous avons déjà vu dans le chapitre I, que l'ouverture des nanotubes peut également se faire en même temps que l'étape de remplissage en phase liquide.

Ouverture par voie sèche

Les procédés d'oxydation thermique en phase gazeuse sont souvent utilisés dans le cadre de protocoles de purification de NTC par voie sèche. La méthode est rapide et permet de traiter de grandes quantités. Le principe de cette méthode consiste à chauffer les nanotubes en présence d'une atmosphère oxydante comme l'air, l'oxygène O₂, l'ozone O₃ [HER2001] ou le dioxyde de carbone CO₂. L'ouverture des NTCs par oxydation thermique se fait en général à des températures entre 350°C et 500°C pour les SWNTs et environ à 700°C pour les MWNTs. La durée du traitement varie de 20 minutes à 2 heures selon la composition de l'échantillon à traiter [WAN2004], [ZHO2010]. Selon Ajayan *et al*, les conditions optimales d'ouverture de MWNTs synthétisés par arc électrique sont une oxydation à l'air à 700°C pendant 15 minutes [AJA1993]. L'ouverture se fait par écaillage feuillet par feuillet des extrémités des nanotubes, le rendement d'ouverture est alors d'environ 20% massique [WAN2004]. L'ouverture des SWNTs par oxydation thermique se fait à des températures plus faibles, typiquement comprises entre 350°C et 500°C pendant 30 minutes à 2 heures [CHE2007]. L'oxydation thermique des SWNTs conduit à de meilleurs taux d'ouverture que les MWNTs car il n'y a qu'une seule paroi à oxyder. L'inconvénient de l'oxydation thermique est qu'elle présente une inhomogénéité spatiale due à la forte porosité des nanotubes qui limite l'accès de l'oxydant dans tout le volume de l'échantillon. De plus, ces méthodes souffrent d'un faible rendement en tubes ouverts, et du manque de sélectivité. Pour ces raisons, nous avons utilisé les méthodes d'ouverture "mécaniques".

Ouverture par voie mécanique

La nécessité d'ouvrir les nanotubes sans les endommager ou les contaminer par d'autres espèces chimiques a motivé le développement de techniques dites mécaniques. Stepanek *et al*. [STE2000] et [STE2001] ont utilisé un procédé basé sur

l'abrasion des nanotubes mono parois entre deux disques contenant des particules de diamant ayant une granulométrie de 0.1 μm . Des SWMTs obtenus par la technique de l'arc électrique sont d'abord dispersés par ultrasons dans de l'éthanol. Ensuite, la suspension homogène obtenue est mise entre les deux disques et frictionnée jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine. La longueur moyenne des nanotubes, estimés par TEM et AFM après le traitement, est environ cinq fois inférieure à la longueur moyenne des faisceaux bruts de départ. Des résultats similaires ont été également obtenus pour des nanotubes multi parois [MAU2001].

En 2001, Stepanek *et al.* [STE2001] a utilisé une deuxième technique qui consiste en une sonication à l'aide d'une sonde en titane, d'une suspension contenant des SWNTs et des grains de diamant avec une granulométrie de 0.2 μm dans de l'eau distillée. La puissance du sonicateur est fixée à 500 W et la fréquence des ultrasons est fixée à 20 kHz. Après quelques séries de rinçage à l'eau distillée suivies de centrifugations, le matériau est séché à 100 °C. L'étude de l'évolution structurale des tubes en fonction du temps de sonication a permis de remarquer que la méthode est efficace pour des durées de traitement supérieures à 60 mn. L'inconvénient majeur de ces techniques mécaniques, réside principalement dans l'introduction d'impuretés, en particulier des particules de diamant dont la quantité semble être plus importante dans le cas de la méthode assistée par ultrasons.

Plus récemment, il y a eu un intérêt pour le développement de la technique d'ouverture par broyage à bille. Cette technique peut en effet générer de grandes quantités de nanotubes ouverts du fait de la montée en échelle facile de ce procédé [PIE2001], [PIE2004], [ZOL2004] [SAL1999]. Le procédé utilise un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel sont disposées deux jarres tournant autour de leur axe dans le sens opposé au mouvement du plateau. Cette configuration génère des forces centrifuges qui induisent des chocs violents entre les billes et une forte pression. En changeant les paramètres du broyage à billes, il est possible de contrôler la morphologie et la répartition granulométrique des particules. Pour les NTCs, il sera possible de les transformer en des nanoparticules de carbone, en nanotubes courts et ouverts aux extrémités [PIE2001] [KON2004] ; en nanotubes composites (Co-CNT) [DU2011], ou en NTC bien dispersés [LEE2010], [HUH2012].

Il a également été démontré que le broyage, pourrait changer le comportement métallique des nanotubes de carbone en favorisant la transformation des nanotubes semi-conducteurs de type p vers des nanotubes semi-conducteurs de type n [CHE2008]. Cependant, un Broyage prolongé, peut entraîner la destruction de la structure tubulaire des nanotubes et la création de carbone amorphe [AHN2007], [OH2007].

La technique de broyage par "ball milling" a été développée pour maîtriser les paramètres du processus de broyage. Pour le cas spécifique des nanotubes, elle permet d'obtenir des tubes (multi et monoparois) courts et ouverts [STE2000]. [NIE2002]. [LIU2003], [KON2004], [TAO2004], [SMA2007]. L'efficacité de ce procédé et son influence sur la surface et la structure des nanotubes feront l'objet d'une étude détaillée dans le paragraphe suivant.

III.1.2.2 Application aux nanotubes

Il existe différents types de broyeurs qui peuvent être utilisés pour l'ouverture des nanotubes comme le broyeur planétaire [AHN2007], l'attriteur horizontal et le broyeur à vibrations [PIE2004]. Le broyage à billes semble être le procédé le plus simple et le moyen le plus efficace pour couper et ouvrir les extrémités fermées des NTC [SUN2007]. L'ouverture par voie mécanique est une réaction à l'état solide qui a lieu par broyage à haute énergie. Le principe de cette technique repose sur un transfert d'énergie entre l'énergie mécanique, délivrée par l'impact exercé par les billes broyeuses sur la poudre, ici composée de nanotubes de carbone, contre les parois de la jarre de broyage et l'énergie chimique nécessaire à la réaction. L'échantillon est broyé et concassé dans un bol de broyage par des billes de broyage. Les forces centrifuges et les collisions répétées exercées sur le contenu de la jarre de broyage, encore appelée bol, sont créées par la de la jarre de broyage autour de son axe et la rotation du plateau ou disque support. Les sens de rotation la jarre et du disque sont contraires l'un à l'autre comme montré sur la Figure III.6.A. Notons que nous pouvons utiliser le broyeur à billes de manière universelle pour le broyage rapide par voie humide ou bien par voie sèche.

Le LSPM dispose d'un micro broyeur planétaire de type Pulvérisette 7 de la marque FRITSCH dont une photographie est montrée sur la Figure III.6.B. Ce dernier est ultra-rapide avec un bol en position éclipse, et des vitesses de rotation allant jusqu'à 1100 tours/min. Le terme "planétaire" provient du mouvement de type planétaire des jarres. Il est composé d'un plateau tournant sur lequel il y a deux supports de jarre. Ces supports permettent la rotation des jarres autour de leur propre axe dans le sens contraire du plateau. L'ensemble jarres/billes choisi pour ces expériences sont en acier inoxydable, mais d'autres matériaux sont également possibles comme le nitrure de silicium, l'oxyde de zirconium, l'acier chromé ou inoxydable ou le carbure de tungstène comme montré sur la Figure III.6.C. Le broyage se fait sous une atmosphère contrôlée ou sous air, comme ce fût dans notre cas [TUC2010].



Figure III.6. Broyeur à billes. A) Principe de fonctionnement du broyeur, B) Photographie du broyeur planétaire premium line de l'équipe HP-HT du LSPM, et C) Billes de différentes nature et taille.

L'ouverture de nanotubes de carbone par cette méthode a été effectuée en suivant un protocole expérimental proposé par [AHN2007]. Nous avons utilisé un bol de contenance 80 ml partiellement rempli de nanotubes, des billes de broyages de diamètre 6 mm et de masse 4g. Le mélange est légèrement humidifié par de l'éthanol et le reste du volume est laissé libre pour faciliter le mouvement des billes dans la jarre. Toutes les conditions expérimentales utilisées pour l'ouverture des nanotubes sont consignées dans le Tableau III.1. Nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour étudier la dynamique de fragmentation des nanotubes. Ainsi, après chaque cycle, le bol de broyage est ouvert et une petite quantité de nanotube y est récupérée pour l'analyse Raman.

Tableau III.1 Conditions expérimentales utilisées pour l'ouverture des nanotubes

Composition	Masse de NTC (mg)	Temps de broyage (heure)	Vitesse de broyage (rpm)	Broyage humide	Masse billes/ Masse poudre (M_b/M_p)
SWNT (collerette) ou MWNT (dépôt)	300-500	1-30	200-500	Ethanol	1/40

III.1.2.3 Caractérisation des nanotubes ouverts

Les nanotubes broyés ont été caractérisés par différentes techniques afin de suivre les modifications et l'évolution temporelle de leur structure durant le broyage. L'ouverture des nanotubes a été prouvée par microscopie électronique à transmission (TEM) à la fin de chaque expérience. Leur qualité, suite au traitement, a également été évaluée par TEM mais également par spectroscopie Raman et par diffraction aux rayons X (DRX). Ces résultats sont présentés et discutés dans les paragraphes suivants

Influence de la durée des cycles de broyage

La durée du broyage a été variée jusqu'à 30 heures et l'avancement de l'ouverture est suivi par spectroscopie Raman. La Figure III-7 présente l'évolution des spectres Raman des nanotubes de carbone monoparoi en fonction du temps de broyage. A plus hautes valeurs du nombre d'onde, on trouve les modes tangentiels, où les carbones vibrent parallèlement à l'axe du nanotube.

De l'analyse de ses spectres, nous remarquons une diminution nette de la hauteur de la bande G, située entre 1530 et 1580 cm^{-1} . Nous pouvons aussi remarquer que l'excitation avec le laser à 632.8 nm, permet d'exalter aussi bien les nanotubes métalliques (partie gauche du pic G dédoublé), que les nanotubes semi-conducteurs (partie droite du même pic G). Ceci est la preuve que nos échantillons contiennent un mélange de nanotubes de différentes chiralités en bon accord avec le modèle de Kataura, [HIN2004].

Lors du traitement de broyage, on peut remarquer une augmentation de l'intensité de la bande D située vers 1318 cm^{-1} , preuve de l'augmentation du désordre induit par le choc des billes, dans le réseau graphitique du nanotube. Cette augmentation est due aux désordre des atomes de carbone et aux défauts induits par le broyage à haute énergie. Ce résultat est confirmé par l'observation des nanotubes broyés au microscope en transmission.

Enfin, aux bas nombres d'onde, situés entre 100 et 250 cm^{-1} , nous constatons une diminution de l'intensité des modes radiaux (RBM). Cette diminution est inhérente à un aplatissement des parois des nanotubes et est corrélée à l'accroissement de l'intensité de la bande D. En effet, les collisions créées pendant le broyage, introduisent des défauts dans le réseau du graphène. Ainsi la durée du broyage, permet le contrôle des modes radiaux et de la bande G des nanotubes.

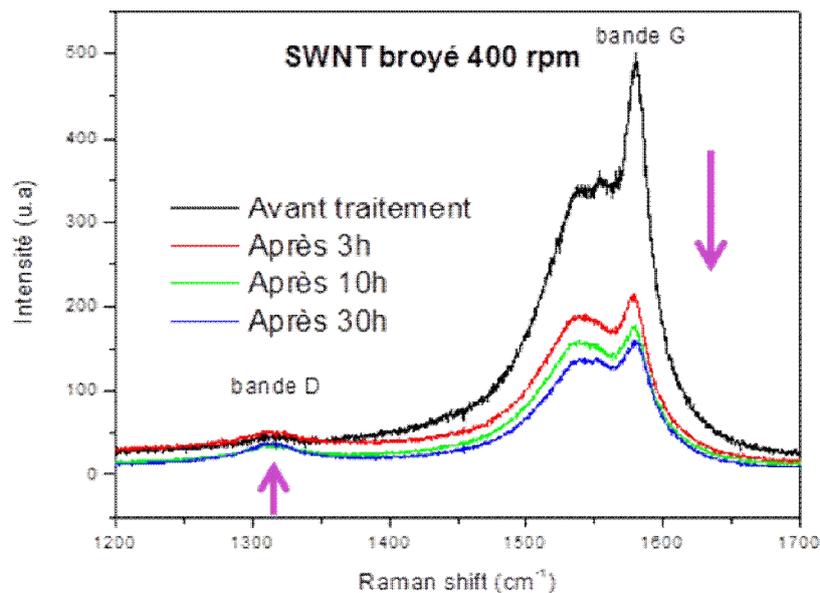


Figure III.7. Evolution des spectres Raman avec la durée du broyage.

D'autre part, le mode RBM (radial breathing modes) donne une idée de la résistance des SWNTs au traitement par broyage à billes, en fonction de leur diamètre. A cet effet, nous avons agrandi cette zone du spectre Raman que nous avons présenté sur la Figure III.8. Très clairement, nous constatons deux populations à deux diamètres dominants. L'estimation du diamètre des nanotubes par spectroscopie Raman nécessite l'application de l'équation proposée par [BAN1998] qui permet facilement

de remonter au diamètre à partir de la fréquence du mode radial de respiration selon la relation suivante:

$$d(\text{nm}) = 223.75(\text{cm}^{-1}\text{nm})/\nu_{\text{RBM}}(\text{cm}^{-1})$$

Dans cette relation, ν_{RBM} représente la fréquence du mode radial de respiration, exprimé en cm^{-1} et d représente le diamètre des nanotubes exprimé en nm. Notons toutefois que l'inconvénient principal de ce modèle vient du fait qu'il néglige les interactions de Van der Waals entre les nanotubes, lorsque ces derniers sont arrangés en fagots, par exemple. Ces interactions peuvent en effet atteindre jusqu'à 500 eV par μm de contact [YIL2000] et engendrer ainsi un décalage en fréquence important estimé à environ 10 à 20 cm^{-1} [HEN1999], [BUI2001].

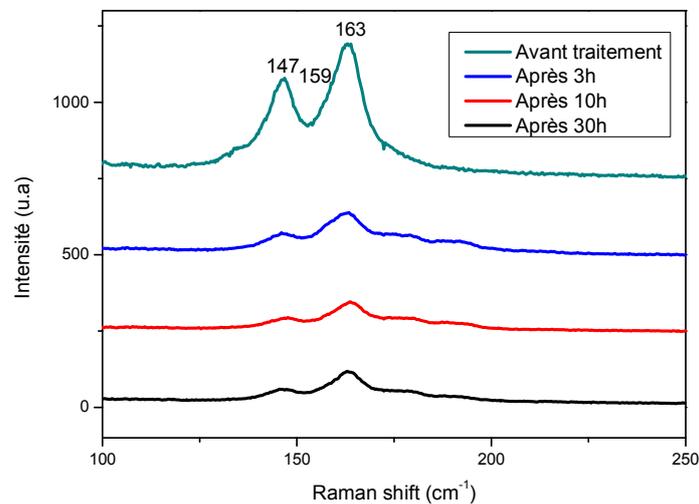


Figure III.8. Evolution de mode RBM avec la durée du broyage.

Deux classes de diamètres de SWNT dominant l'échantillon avec des diamètres de 1.37 nm et 1.52 nm obtenus par l'application de la relation (2) aux pics situés à 163 et 147 cm^{-1} respectivement. Ces valeurs sont en parfait accord avec les observations au TEM de la Figure III.2. Après 3 h de broyage, presque tous les pics sont affaiblis, indiquant le début de la destruction des SWNT. Si nous nous concentrons sur les quatre premières heures du traitement, il semble que les nanotubes de plus petits diamètres (1.37 nm), sont plus résistants au broyage. Il est à noter que l'intensité du mode radial décroît plus rapidement que celle du mode tangentiel. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats de Pierard *et al.* [PIE2004].

Influence de la vitesse de rotation de broyage

L'objectif ici est d'étudier l'effet de la vitesse de rotation lors du broyage de nanotubes monoparois sur la structure des nanotubes et sur l'efficacité de leur ouverture. Toutes les expériences ont été réalisées sur des SWNTs. Nous avons varié la vitesse de rotation de 200 jusqu'à 500 rpm pour un temps de broyage compris entre 1 à 30 heures et une masse d'échantillon de 300 mg.

L'étude par spectroscopie Raman a permis d'étudier l'évolution du rapport I_G/I_D lors du traitement. Nous remarquons que plus la vitesse de rotation augmente, et plus le rapport I_G/I_D diminue de façon de plus en plus prononcée. Ce qui signifie que plus la vitesse de rotation est grande, et plus le temps de broyage nécessaire à l'ouverture des NTC est court.

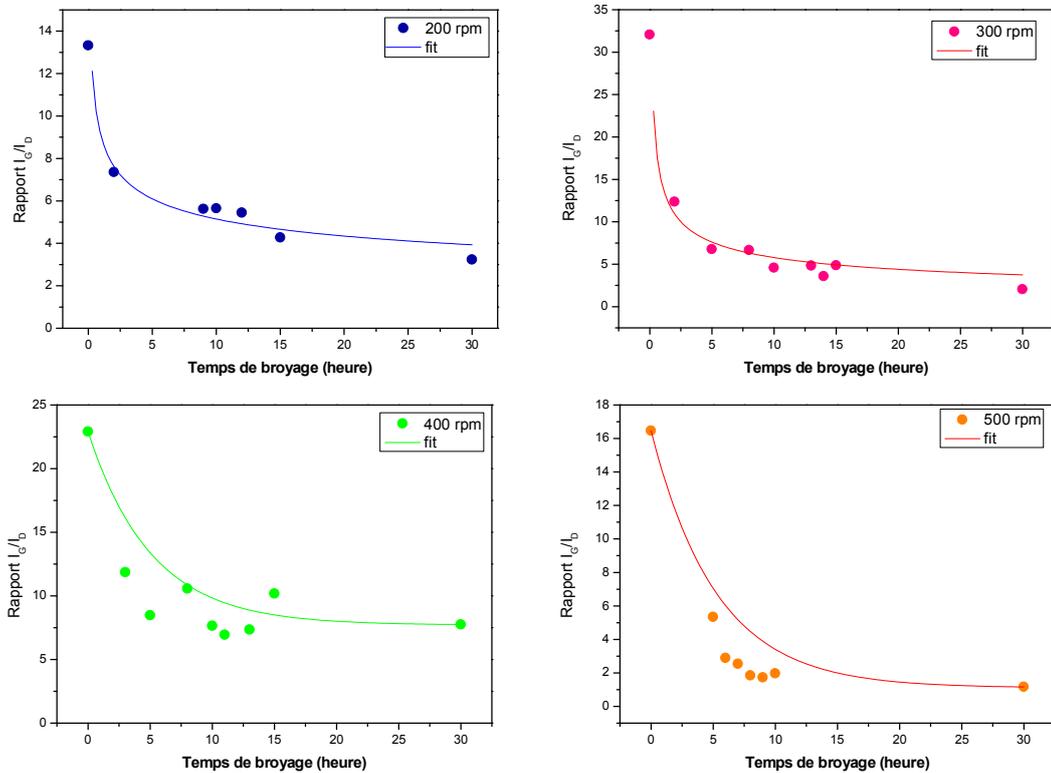


Figure III.9. Evolution du rapport I_G/I_D en fonction de la durée du broyage pour différentes vitesses de rotations 200 rpm, 300 rpm, 400 rpm et 500 rpm.

L'augmentation de la bande D indique une augmentation du désordre résiduel dans le graphite et la production éventuelle de carbone désordonné pendant le processus du broyage. Par conséquent, le rapport d'intensité I_G/I_D peut être utilisé pour

évaluer le niveau de défaut des NTC. Ce rapport diminue notamment avec l'augmentation de la vitesse de rotation comme montré sur la Figure III.10, indiquant que les SWCNT ont été convertis par le broyage en carbone défectueux.

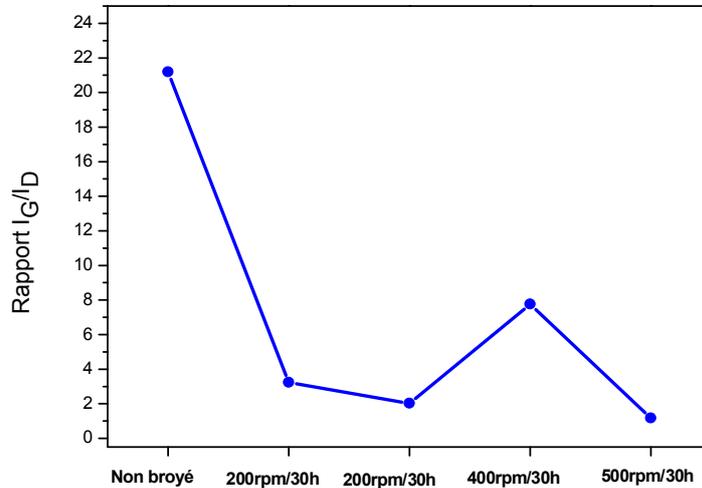


Figure III.10. Le rapport de I_G/I_D pour des SWNT non broyés et broyés en fonction de la vitesse de rotation 200rpm, 300rpm, 400rpm et 500 rpm pour une durée de traitement de 30 heures.

Evolution de la structure des nanotubes MWNT durant le broyage

Les nanotubes MWNT de départ sont longs de plusieurs microns et sont fermés à leurs deux extrémités. Après 12 h de broyage, la structure tubulaire est bien conservée comme illustré par le cliché MET de la Figure III.11 et les nanotubes sont plus courts et ouverts à leurs extrémités. Ceci laisse présager que le temps de 12 h était optimisé pour couper les nanotubes, sans pour autant produire de phases de carbone amorphes.

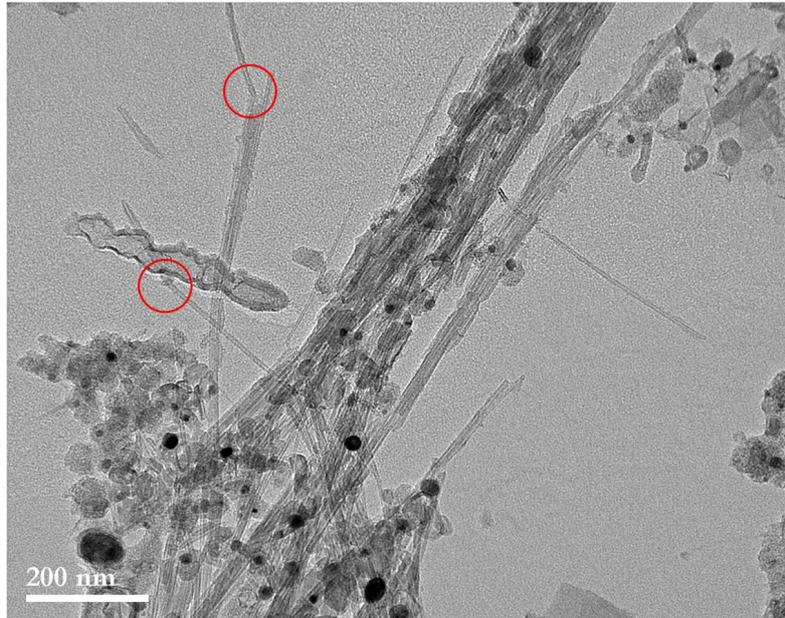


Figure III.11. Image MET des MWNTs après l'ouverture mécanique.

Les images révèlent aussi la présence de "coudes" au niveau des nanotubes, preuve de l'incorporation de défauts 5/7 dans le réseau parfait d'hexagone, comme discuté au Chapitre II. En revanche, les nanoparticules catalytiques et les nanoparticules de carbone restent toujours observables après le broyage comme illustré sur la Figure III.12. Sur la Figure III.13, un grossissement de l'extrémité du nanotube montre que ce dernier est ouvert. Ainsi, le traitement mécanique permet de découper et d'ouvrir les extrémités des nanotubes multiparois.

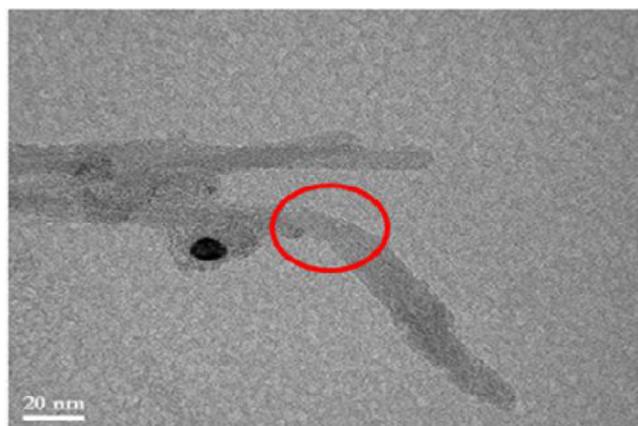


Figure III. 12. Image MET présentant l'endommagement et le clivage de nanotubes multi parois produits par arc et broyé mécaniquement pendant 12h.

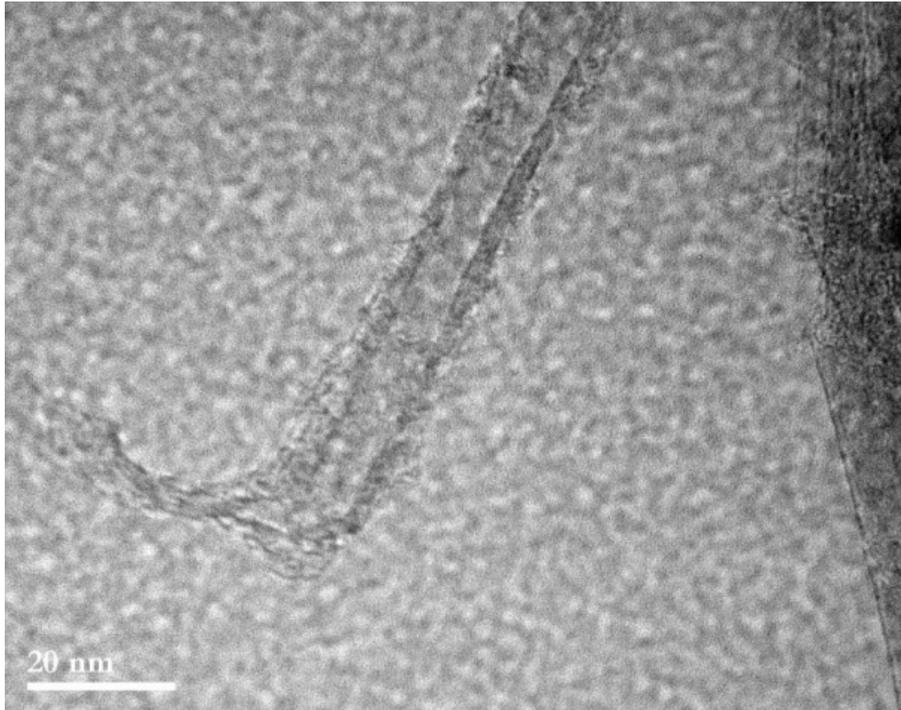


Figure III.13. Image MET montrant l'extrémité d'un nanotube, après le broyage à billes.

Notons que les observations par microscopie sont confirmées par la spectroscopie Raman. En effet, comme montré sur la Figure III.14, le pic G relatif aux nanotubes est maintenu après 12 h de broyage. Par ailleurs, la présence de défauts se manifeste par un affaiblissement du rapport des intensités I_G/I_D .

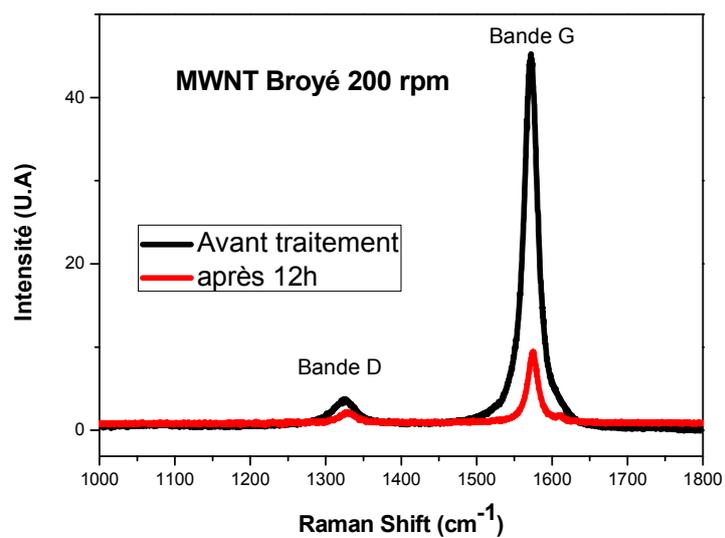


Figure III.14. Spectres de Raman des nanotubes multiparois avant et après un broyage de 12 h.

Le broyage à bille a permis l'ouverture des nanotubes tant multiparois que monoparois. A basse résolution, les observations TEM révèlent par ailleurs que le broyage commence toujours par un clivage de la paroi du nanotube et fini par couper complètement et ouvrir les tubes (Figure III.15).

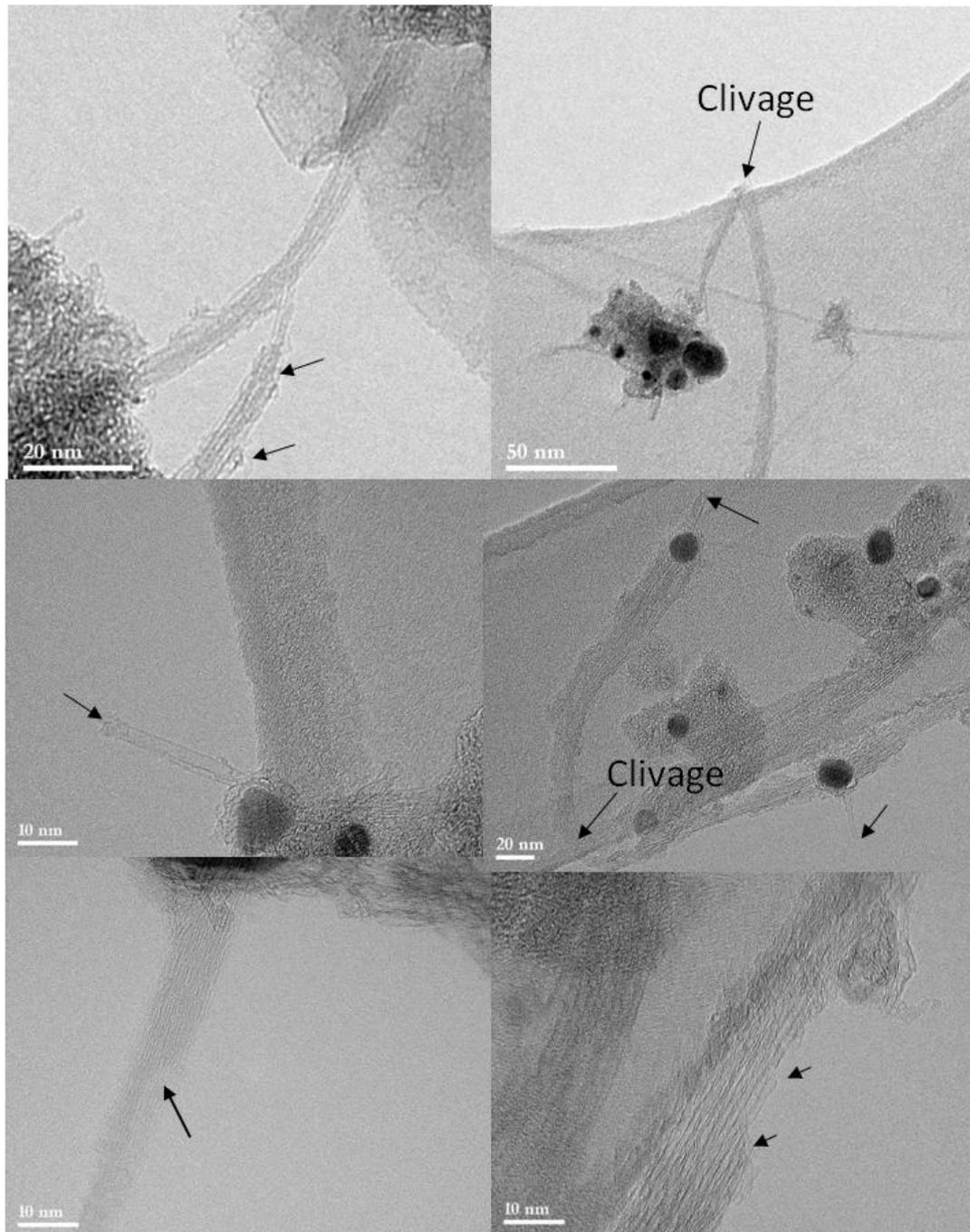


Figure III.15 Images MET de nanotubes de carbone monoparois après broyage mécanique.

La distribution en longueur des NTC est difficile à évaluer en raison de leur texture enchevêtrée. Cependant, à partir des caractéristiques typiques des extrémités

ouvertes observées fréquemment dans tous les échantillons, nous pouvons supposer que le traitement par broyage ouvre et coupe les NTCs. Ceci est en accord avec de nombreuses observations rapportées dans la littérature [MOO2004], [WAN2008].

Cependant, les SWNT composés d'une paroi unique de carbone sont plus fragiles que les MWNT. C'est pourquoi, un traitement plus long conduit progressivement à leurs destructions [PIE2004]. La durée du broyage devra ainsi être optimisée.

Du point de vue mécanistique, l'effet du traitement mécanique repose sur un transfert d'énergie entre les billes broyeuses et les grains de la poudre à broyer. Les parois la chambre de broyage peuvent également participer à ce transfert d'énergie comme illustré dans la Figure III.16.

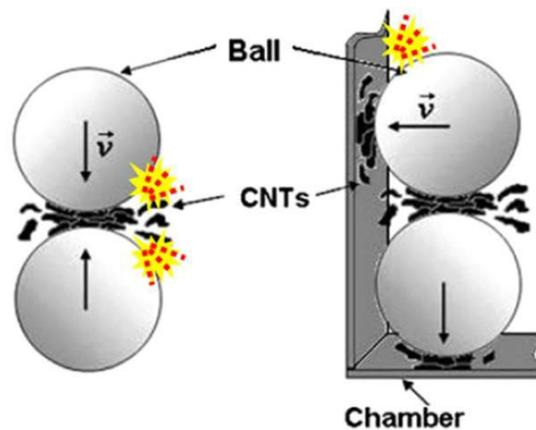


Figure III.16. Illustration du processus de broyage où v désigne la vitesse ou l'énergie cinétique du choc bille/nanotube/bille et bille/nanotube paroi.

Deux mécanismes de rupture ont été proposés dans la littérature [KON2004]. Si le nanotube présente des défauts en forme de coude ou site (Figure III.17 A), le matériau est localement fragilisé par la concentration de l'énergie de déformation dans ces sites. Ce type d'ouverture conduit à des ruptures faiblement asymétriques comme illustré sur la Figure III.17 A. En revanche, si le nanotube ne présente pas de défauts, les extrémités ouvertes des nanotubes présentent des plis plus prononcés et fortement asymétriques comme montré sur la Figure III.17 B [KON2004]. D'autres auteurs comme [TUC2010] ont expliqué les origines des extrémités des tubes symétriques et asymétriques produites au cours de broyage mécanique de nanotubes.

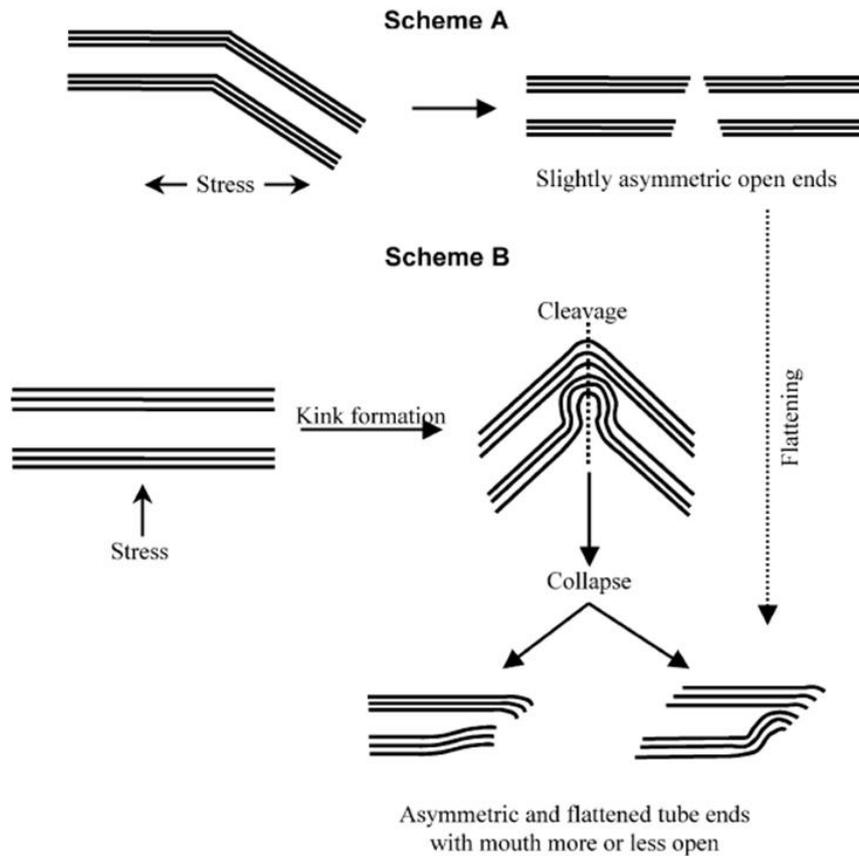


Figure III.17. Illustration de deux mécanismes d'ouverture par broyage mécanique. A) en présence de défauts. B) Sans défauts. D'après [KON2004].

III.1.3 Incorporation du cobalt par capillarité en phase fondue

Après ouverture des nanotubes, nous nous sommes intéressés au confinement de matériaux magnétiques, plus particulièrement le cobalt, dans ces derniers. Grâce à leur structure tubulaire, les NTC peuvent être considérés comme des capillaires de tailles nanométriques [UGA1998]. Cela ouvre la possibilité de remplir la cavité interne des NTC par des matériaux sous forme liquide. Les matériaux à encapsuler peuvent être obtenus, soit par voie humide, soit par voie fondue par capillarité.

III.1.3.1 Procédure expérimentale

Après l'ouverture des nanotubes de carbone par broyage à bille, un traitement thermique a été appliqué. Cette section décrit les conditions expérimentales du confinement *ex-situ* appliqué sur des nanotubes monoparoi ouverts. Les NTC sont

mélangés avec le composé à confiner, puis sont placés dans une ampoule en quartz scellée sous vide et chauffée au delà du point de fusion du composé à introduire pendant quelques heures. Dans notre cas, nous avons utilisé un moule en graphite montré sur la Figure III. 18.

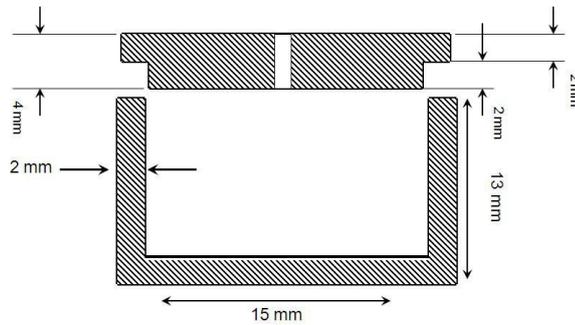


Figure III.18. Représentation schématique du moule en graphite utilisé lors Du traitement.

Le four à induction montré sur la Figure III.19 est composé d'un creuset en cuivre non inductif et d'une bobine en cuivre refroidie par circulation d'eau. Cette bobine entoure un cylindre en quartz et est parcourue par un courant de haute fréquence (200 kHz). Ceci génère un courant induit, ou courant de Foucault, qui entraîne l'échauffement du matériau par effet Joule. L'atmosphère du tube en quartz est contrôlée par la présence d'un gaz inerte comme l'argon.

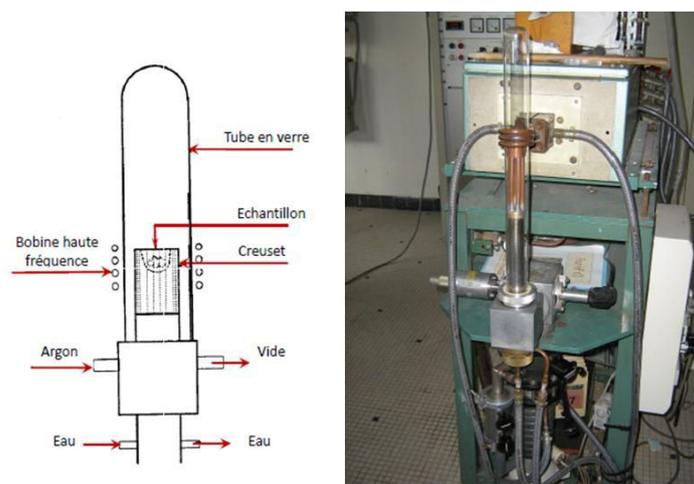


Figure III.19. Schéma gauche) photographie (droite) du four à induction.

La poudre de cobalt (Co) (pureté, 99,8% massique) et les SWNTs ouverts ont été mélangés dans un mortier en céramique puis placés dans le moule en graphite. Ce dernier est introduit dans un creuset segmenté non inductif en cuivre refroidi par

circulation d'eau. La circulation d'un courant alternatif dans la bobine crée un fort champ magnétique au centre de celle-ci. Par effet Joule, ces courants provoquent l'échauffement du mélange jusqu'à la température de fusion du cobalt $\sim 1500^{\circ}\text{C}$. La lévitation partielle de l'échantillon par rapport au creuset limite la contamination de l'échantillon. La température est progressivement augmentée jusqu'à la valeur désirée. Le traitement est effectué pendant 2 h à 1500°C sous vide secondaire entre 10^{-9} et 10^{-10} MPa ou sous atmosphère d'argon. Ceci qui permet de limiter les pertes de matières pour le cas des éléments volatils. La Figure III.20 montre le four en cours de fonctionnement avec un mélange NTC/cobalt dans de l'argon.



Figure III.20. Photographie du four à induction pendant le traitement.

III.1.3.2 Caractérisation des nanotubes hybrides

Afin d'identifier l'influence du traitement sur le confinement du cobalt à l'intérieur des nanotubes et la réponse magnétique des matériaux hybrides, plusieurs caractérisations ont été effectuées principalement par microscopie électronique en transmission à haute résolution, spectroscopie Raman, diffraction des rayons X et par mesures magnétiques statiques au VSM. Sur le cliché TEM de la Figure III.21, nous observons que le cobalt de départ de granulométrie $2\ \mu\text{m}$ forme des particules sphériques de contraste sombre et de plus fort diamètre $\sim 5\ \mu\text{m}$. Ceci pourrait s'expliquer par la fusion du cobalt après le traitement thermique. En faisant un grossissement sur le même cliché, nous pouvons observer la présence de nanotubes de carbone plutôt vides avec des nanoparticules de nickel ou qui a servi à la croissance des nanotubes et qui se transforme en carbure de nickel à la fin de la synthèse. Le

remplissage des nanotubes par capillarité en phase fondue avec le cobalt, est difficile principalement en raison du faible mouillage (forte tension de surface) et du faible diamètre des SWNT.

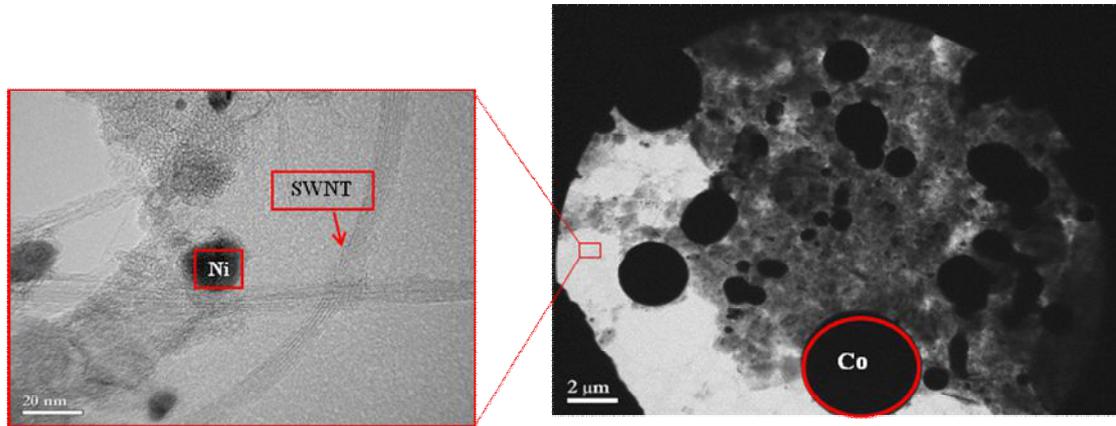


Figure III.21. Clichés TEM représentant à deux échelles différentes un mélange Co/SWNT (1 :1) traité à 1500 °C pendant 2 heures. Les barres d'échelle sont de 20 nm à gauche et de 2 μm à droite.

Seuls les éléments ou composés de faible tension de surface γ peuvent pénétrer par capillarité dans les nanotubes. [DUJ1998] ont proposé que γ soit inférieur à 170 mN/m pour assurer le mouillage du nanotube et donc son remplissage par capillarité. Le Tableau III.2 donne quelques ordres de grandeur de tension de surface de quelques éléments. A titre comparatif, la tension de surface de l'eau est de 58.9 mN/m alors celle des métaux est plus élevée comme montré sur le Tableau III.3.

Tableau III.2 Température de fusion T_{fusion} et tension de surface γ de quelques éléments ou composés. La dernière colonne indique s'il y a mouillage ou non. D'après [DUJ1998].

Liquide	T_{fusion} (°C)	γ (mN/m)	Mouillage
S	112	61	oui
Cs	29	67	oui
Rb	39	77	oui
V ₂ O ₅	690	80	oui
Se	217	97	oui
PbO	886	132	oui
Te	450	190	non
Bi ₂ O ₃	825	200	non
Pb	327	470	non
Hg	-39	490	non
Ga	30	710	non

Tableau III.3 Température de fusion T_{fusion} et tension de surface γ de quelques métaux. D'après [Web1].

Elément	$T_{\text{fusion}}, ^\circ\text{C}$	Tension de surface, γ mN/m
Al	660	871
B	2100	1060
Co	1500	1881
Cu	1085	1330
Au	1065	1145
Fe	1530	1862
Mg	650	577
Mn	1245	1152
Ni	1455	1796
Pd	1552	1482
Pt	1774	1746
Y	1500	872

Nous avons analysé par spectroscopie Raman l'échantillon Co/SWNT (1:1) traité à 1500 °C pendant 2 heures. La Figure III.22 montre les mesures Raman de nanotubes traités en présence de cobalt (courbe noire), broyés (courbe rouge) et bruts (courbe bleue). Les courbes ont été normalisées en intensité pour pouvoir les comparer.

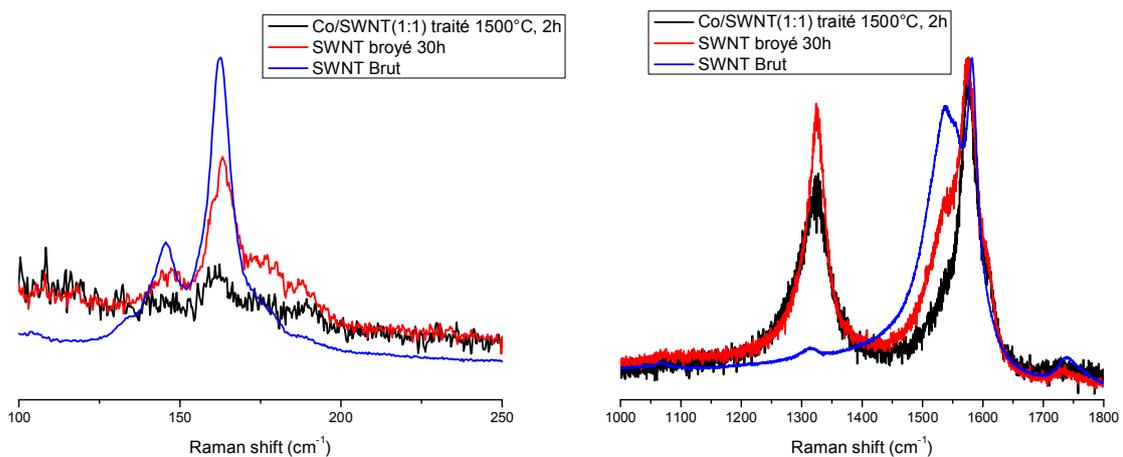


Figure III.22. Spectres Raman des différents traitements des NTCs, (à droite) mode RBM, (à gauche) mode G.

Le résultat montre que suite aux traitements mécanique et thermique une importante augmentation de l'intensité de la bande D est observée. Ceci pourrait être attribué principalement à l'augmentation des défauts structuraux par traitement mécanique, mais également thermique. Notons par ailleurs que le traitement thermique n'a pas fait varier le diamètre des nanotubes, comme montré sur la partie RBM à gauche de la Figure III.22.

L'étude par diffraction aux Rayons X des nanotubes hybrides est donnée sur la Figure III.23. A titre comparatif, la poudre de cobalt pur utilisée pour le remplissage est également étudiée. La Figure III.23 montre la présence du pic (002) du graphite à $2\theta = 26^\circ$, ainsi que les raies du cobalt qui est présent sous deux phases cristallographiques, cubique à faces centrées fcc et hexagonal compact hcp. La phase fcc est la phase dominante. Il est à noter que les réflexions caractéristiques d'oxydes ou de carbures connexes sont suffisamment faibles pour être observés. Aussi, nous pouvons conclure que le cobalt présent dans l'échantillon est bien sous forme métallique.

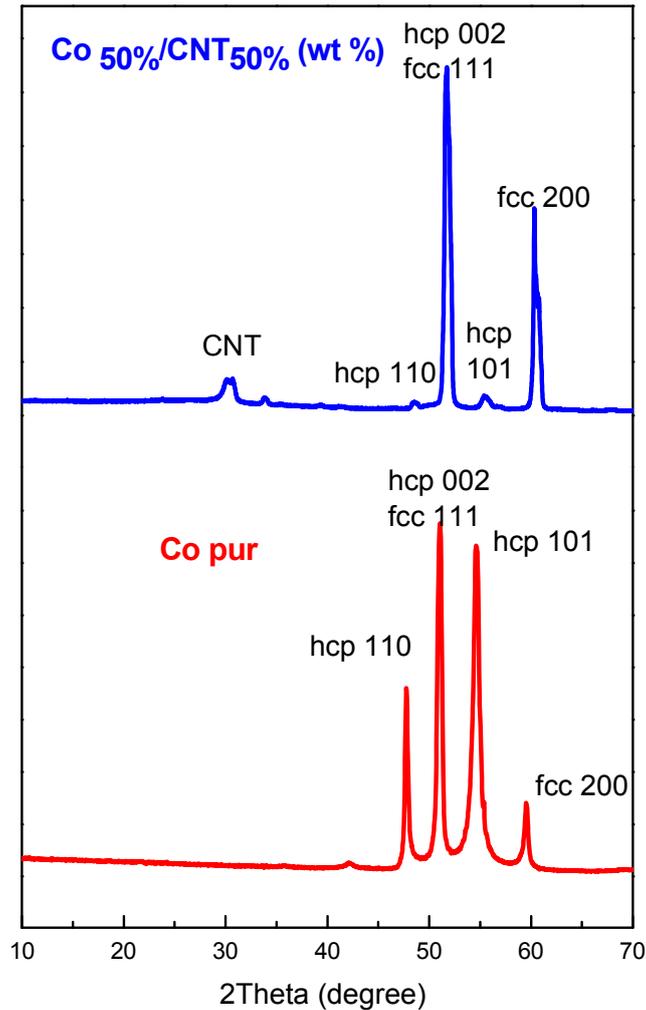


Figure III.23. Spectres de diffraction de rayons X de Co/NTC et de Co pur.

Ainsi, l'insertion de métaux dans le canal central des nanotubes reste très difficile par la voie du métal fondu en raison du faible mouillage de ce dernier (grande tension de surface) limitant l'efficacité du confinement dans les NTCs. D'après la littérature, cette méthode de confinement se limite à des matériaux dont les températures de fusion sont être inférieures à 1000-1200°C.

D'autre part, la longueur des nanotubes et la méthode de leur ouverture sont des paramètres importants à considérer lors du remplissage [PAN2008]. Lors du chauffage de particules métalliques en présence de métal au voisinage de la température de fusion de ce dernier, il existe une concurrence entre les interactions métal-métal conduisant à la fusion de gouttelettes métalliques pour former de plus grandes gouttelettes et métal-carbone qui aboutit au mouillage du nanotube ouvert et son remplissage conséquent [GAO2010], [HU2010], [NAK2011] [MAC2012].

Lorsque les interactions métal-métal sont fortes, les particules métalliques ont tendance à s'agréger, entraînant une diminution de l'efficacité du confinement ; c'est cette configuration qui a été observée dans notre cas. A l'inverse, lorsque les interactions métal-carbone dominant, les métaux sont bien dispersés et par conséquent, une meilleure efficacité du mouillage et donc du confinement est obtenue. En dépit de la difficulté du remplissage des nanotubes par le cobalt, nous avons souhaité analyser la réponse magnétique de l'hybride que nous allons exposer dans le paragraphe suivant.

III.1.3.2 Mesures magnétiques

Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) opérant à la température ambiante de 300 K. La Figure III.24 montre l'évolution de l'aimantation des nanotubes hybride Co/NTC (1:1) qu'on notera M , en fonction du champ magnétique appliqué qu'on notera H_{app} .

Le cycle d'hystérésis de Co/SWNT présente une faible réponse ferromagnétique avec un champ coercitif, de l'ordre de 9 mT (90 Oe) mais néanmoins supérieure à celui observé (≈ 1 mT) sur des films continus de cobalt hcp [CHI1964]. Ceci pourrait s'expliquer par l'absence de l'anisotropie de forme escomptée lors du remplissage. En effet, les particules de cobalt obtenues sont de taille micronique et de forme sphérique. L'éventuelle présence d'une faible couche d'oxyde à leur surface est également un facteur limitant le champ coercitif. A titre indicatif, des nanofils de cobalt obtenu par voie polyol ont permis d'atteindre des champs coercitifs de ~ 200 mT (2000 Oe), [OUA2015]. Des valeurs proches de ~ 500 mT (5000 Oe) ont été obtenues pour des nanofils, de diamètre 40 nm et de quelques microns de long, électrodéposés dans des matrices d'alumine poreuses [CHE2011], la contribution conjointe d'une anisotropie magnétocristalline marquée avec un axe c le long des nanofils et une forte anisotropie de forme en étaient à l'origine. Il existe en effets différentes sources d'anisotropie dont celle provenant de la structure des particules dite anisotropie magnétocristalline et celle induite par la forme dite anisotropie magnétostatique [SOU2008].

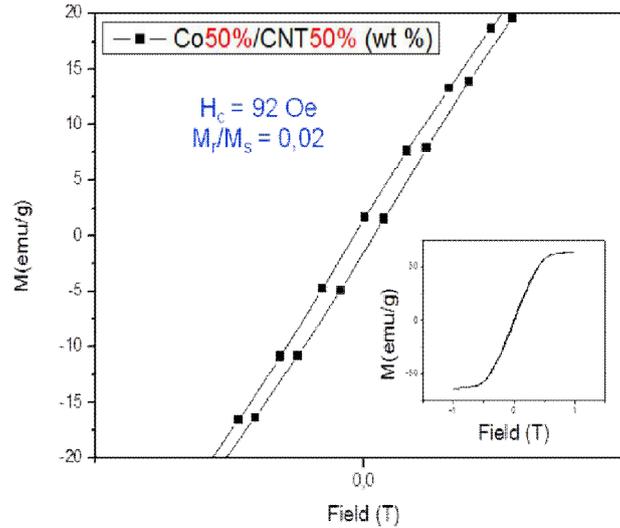


Figure III. 24. Cycle d'hystérésis réalisé à la température ambiante avec l'échantillon Co/SWNT (1 :1) traité à 1500 °C pendant 2 heures.

III.2. Synthèse *in-situ* de Matériaux hybrides CNT-Co

Dans cette partie de l'étude, nous avons utilisé une variante du procédé par arc électrique pour tenter de remplir les nanotubes simultanément pendant leur synthèse. Le cobalt étant un également un catalyseur pour la croissance des nanotubes, il peut être utilisé à la place du nickel. Nous avons également ajouté de l'yttrium comme co-catalyseur lors de la synthèse. Enfin, la faible tension de surface du soufre (61 mN/m) laisse présager son utilisation comme agent de remplissage..

III.2.1 Conditions expérimentales

Nous avons testé ici différentes combinaisons des éléments carbone C, cobalt Co, yttrium Y et soufre S pour fabriquer l'anode. Ces anodes ont été ensuite évaporées par arc électrique et les produits de la synthèse analysés. Les combinaisons testées sont C:Co, C:Co:S et C:Co:Y qui sont introduits dans l'anode dans les proportions consignées dans le tableau III.4. Tous les autres paramètres ont été maintenus aux mêmes valeurs pour toutes les expériences. Gaz inerte : He ; Pression = 660 mbar ; DAC = 3 mm ; Intensité du courant $I=100$ A.

Tableau III.4 Proportions de poudres composant l'anode.

Mélange catalytique	Proportion massique (%wt.)
Co:C	Co:5 C:95
	Co:10 C:90
Co:S:C	Co:5 S:0.5 C:94.5
	Co:10 S:1 C:89
Co:Y:C	Co:5 Y:5 C:90
	Co:10 Y:10 C:80
	Co:16.74 Y:6.03 C:77.23

III.2.2 Influence de la nature du catalyseur

Après avoir réalisé les synthèses par arc électrique, nous avons analysé la collerette et le dépôt issus de chaque synthèse.

III.2.2.1 Expérience avec le cobalt seul

La Figure III.25 présente les clichés MEB de la collerette et du dépôt synthétisés dans la proportion Co:10 C:90. Dans la collerette (Figure III.25a), on observe des morphologies carbonées et des nanoparticules métalliques, avec l'absence ou la faible présence de nanotubes. Cela laisse présager que le catalyseur en large excès par rapport au carbone s'agglomère avant de rencontrer du carbone pour faire croître les nanotubes. Rappelons également la faible activité catalytique du cobalt comparée au nickel. En revanche, la Figure III.25b, montre des nanotubes MWNT dans le dépôt à la cathode. Ces derniers n'ont pas besoin de catalyseur pour leur croissance.

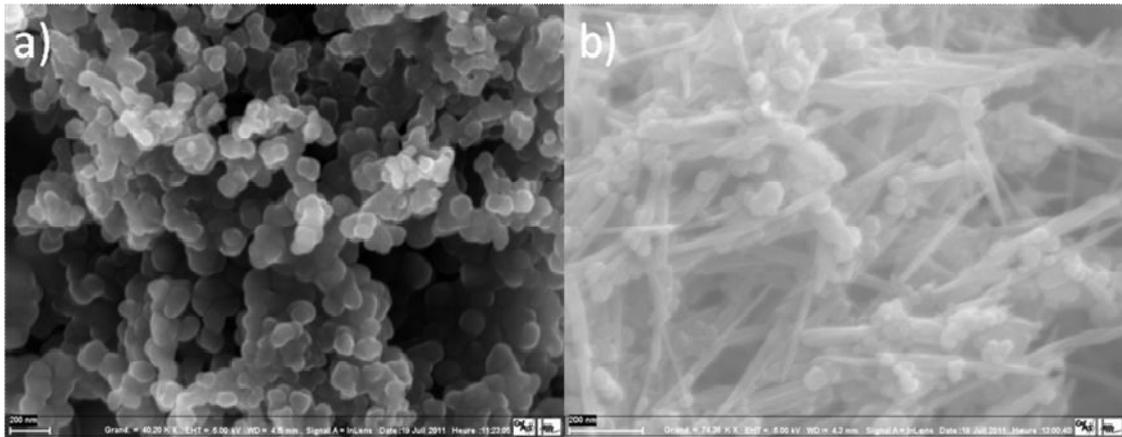


Figure III.25. Images MEB-FEG de: a) collerette et b) dépôt, collectés dans l'échantillon Co:10 C:90.

L'étude Raman du même échantillon montré sur le spectre de la Figure III.26a confirme la faible quantité de SWNT dans la collerette. Par contre, le dépôt est riche en MWNT comme montré sur la Figure III.26b.

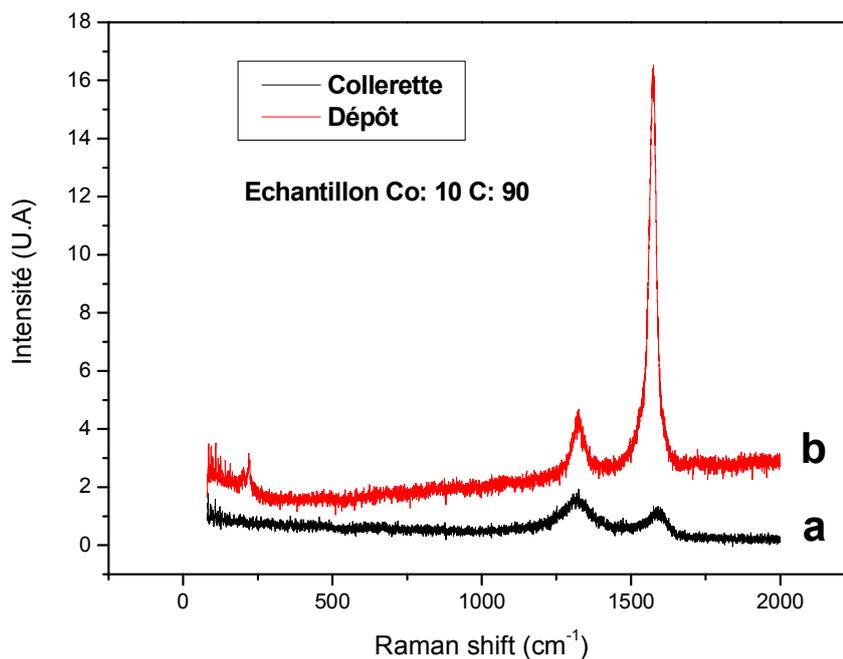


Figure III.26. Spectres e Raman de: a) collerette et b) dépôt, collectés dans l'échantillon Co:10 C:90.

Ainsi, le choix d'un catalyseur monométallique, à l'exemple du cobalt, n'est pas propice à la croissance de SWNT et encore moins à leur remplissage. Nos

résultats confirment ceux de [CAU2007] qui a élaboré des nanotubes de carbone par ablation laser continu de cibles de cobalt pur mélangé à du carbone.

III.2.2.2 Effet de l'ajout du soufre

Le soufre (S) est un additif utilisé historiquement pour contrôler le diamètre des nanotubes de carbone (NTC) [CUI2011]. Cependant, l'introduction du soufre durant la croissance des NTC a suscité un intérêt multiple, en raison de l'effet promoteur de ce dernier sur la synthèse de nanostructures de carbone [CUI2011] ou inhibiteur pour le catalyseur [HUA2011]. Plusieurs formes de nanotubes ont été obtenues en présence de soufre. C'est le cas de la synthèse de nanotubes de type oursin pour [ROM2009], la synthèse de SWCNT avec grand diamètre pour [KIA1994], [KIA1996], [MA2009], la synthèse de NTC ultra-courts pour [WAN2009], la croissance de MWNT à petits diamètres pour [HUA2008], et enfin la réalisation de jonctions de type "Y" pour [ROM2008].

Dans notre cas, la présence du soufre a conduit à une amélioration significative de la signature Raman des nanotubes aussi bien mono que multi parois comme illustré sur la Figure III.27. En effet, pour l'expérience Co:10 S:1 C:89, la présence de soufre conduit à des nanotubes monofeuillets dans la collerette et multifeuillets dans le dépôt. A partir de l'image MEB-FEG de la Figure III.28, nous constatons qu'il y a bien une présence de nanotubes induite par le soufre.

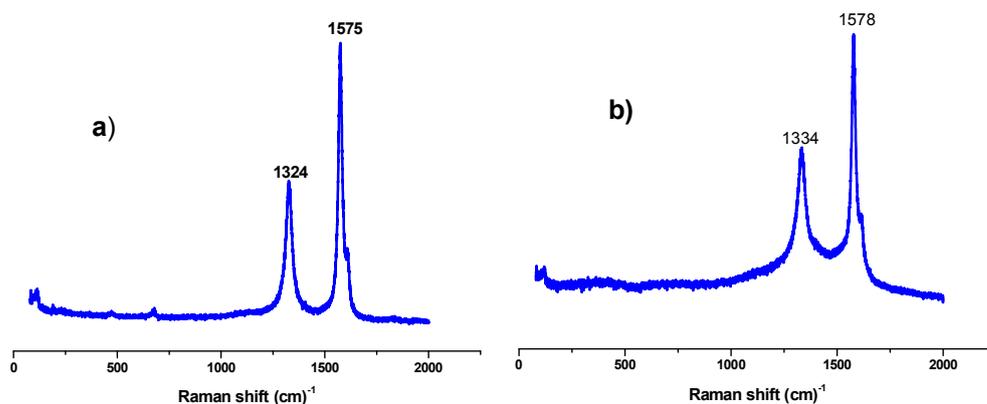


Figure III.27. Spectres Raman de la collerette a), et du dépôt de cathode b) obtenus dans l'échantillon Co:10 S:1 C:89.

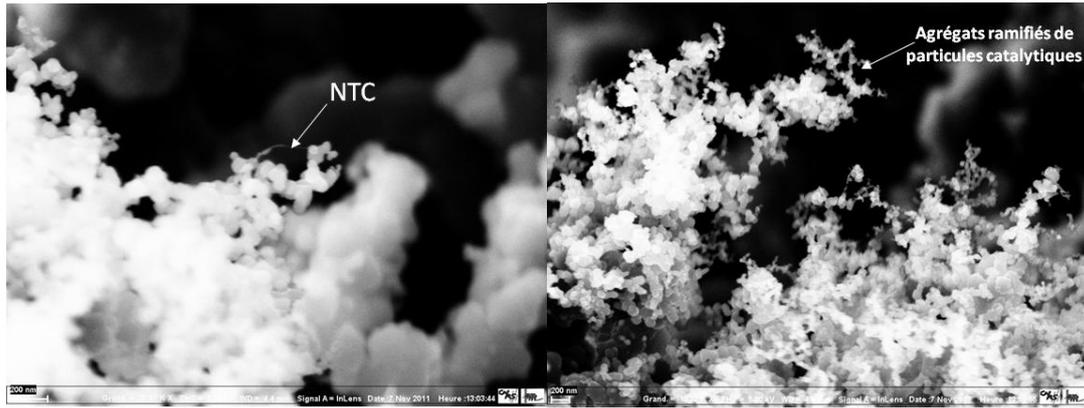


Figure III.28. Images de la collerette obtenue dans l'échantillon Co:10 S:1 C:89.

Concernant, les images MET du dépôt, elles confirment parfaitement la présence de nanotubes multiparois (Figure III.29). Nous pouvons ainsi conclure que le couple Co/S favorise la synthèse de nanotubes MWNT. D'après nos observations, les MWNT obtenus en présence de soufre sont plus courts, avec des diamètres internes compris entre 2 et 5.1 nm, et des diamètres externes compris entre 5.1 et 38.2 nm. Ces résultats ont déjà été observés par Wang *et al.* [WAN2009] et Cui *et al.* [CUI2011].

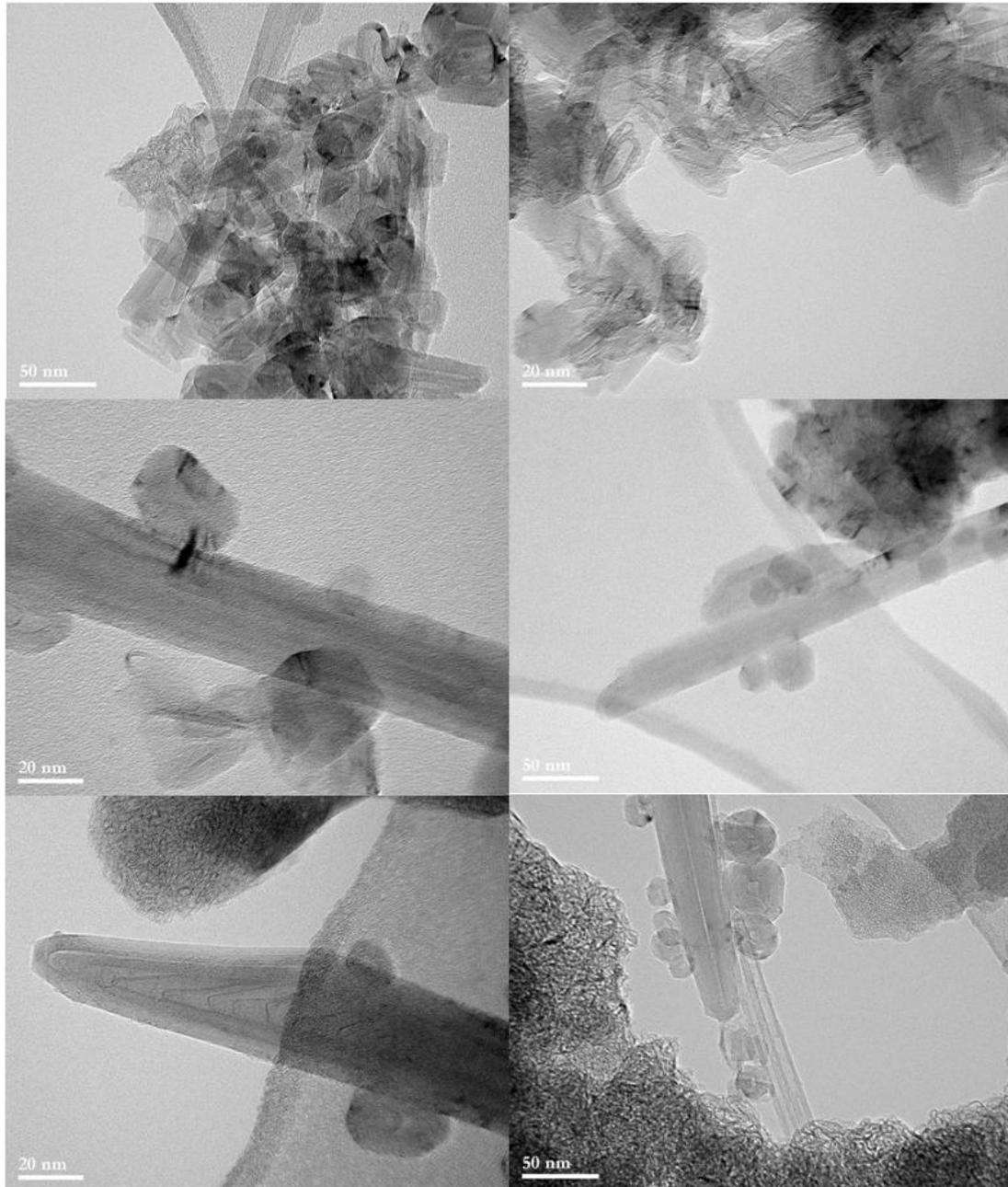


Figure III. 29. Images MET de MWNTs obtenus dans l'échantillon Co:10 S:1 C:89.

Contrairement à ce qui a été rapporté par Demoncy *et al.* [DEM1999] et Kucukayan *et al.* [KUC2011] qui ont rempli des nanotubes de chrome (Cr) en présence de soufre, le remplissage des NTC par le cobalt n'est pas aussi efficace qu'avec le chrome. Ceci est probablement lié à la température de fusion (eutectique) et la tension de surface du couple Cr-S comparées au couple Co-S. Beaucoup de contradictions apparaissent dans la littérature concernant le rôle du soufre dans la synthèse de nanotubes par arc électrique. Aussi, nous avons souhaité dans ce travail

estimer l'abondance relative des espèces susceptibles de se former en présence de soufre. Nous avons ainsi simulé les caractéristiques du plasma par des calculs à l'équilibre thermodynamique. Dans ces calculs, l'anode a une composition atomique déterminée : C:94.8 at% Co:4.2 at% S:1.8 10^{-5} at%. L'hélium est à la pression de 660 mbar. Il est utilisé comme gaz inerte et la température du plasma a été fixée à T =5000 K. La Figure III.30 donne les résultats obtenus à l'aide du code de calcul IVTANTHERMO concernant les espèces majoritaires à l'équilibre. De cette figure, nous pouvons noter que le soufre est faiblement présent dans le plasma, de même, les espèces du système C/S sont minoritaires. Le soufre sous ses formes radicalaire S (2×10^{-8}), ou ionique S⁺ ($< 10^{-8}$), ne joue donc à priori pas de rôle de précurseur de croissance. En revanche, l'espèce carbonée majoritaire est C avec une fraction molaire de $\sim 1 \times 10^{-1}$. Le rapport C/S est de l'ordre de 5×10^6 . Ce rapport pourrait correspondre à la proportion de carbone dans un nanotube sur celui des terminaisons des nanotubes. En effet, on avance souvent des stœchiométries de nanotubes de C_{1 000 000} ou plus [BOR1997].

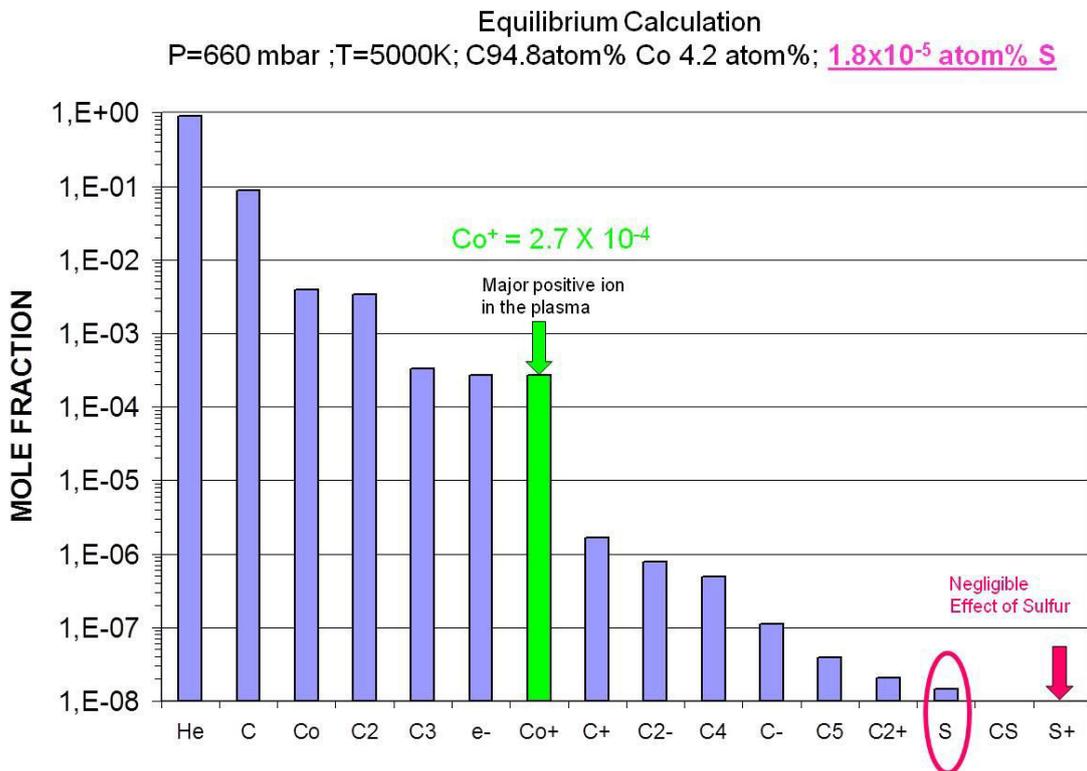


Figure III.30. Caractéristiques du plasma calculées sous les conditions C(94.8 at%) Co(4.2 at%) S(1.8×10^{-5} at%) , P = 660 mbar et T =5000 K.

Ceci suggère la possibilité que le soufre pourrait affecter la cinétique de croissance au niveau des extrémités des tubes. Une autre explication propose que le soufre pourrait stabiliser la croissance des extrémités des nanotubes tout en évitant leur fermeture pendant leur croissance et conduire ainsi à des nanotubes de plus grands diamètres comme rapporté par [KIA1994]. Enfin, une dernière suggestion propose que le soufre joue le rôle de poison du catalyseur, comme observé dans la catalyse d'autres réactions chimiques par des métaux. Ainsi, le soufre pourrait changer l'activité catalytique du cobalt. Un effet similaire a été observé avec le sélénium Se, un élément de la même colonne du tableau périodique que le soufre, comme montré par [HUA2011].

III.2.2.3 Effet de l'ajout de l'yttrium

Nous avons réalisé les trois expériences du Tableau III.4 en variant les proportions d'yttrium par rapport au cobalt dans le mélange ternaire (Co,Y,C). La Figure III.31 et Figure III.32 montre trois clichés MEB de ces synthèses.

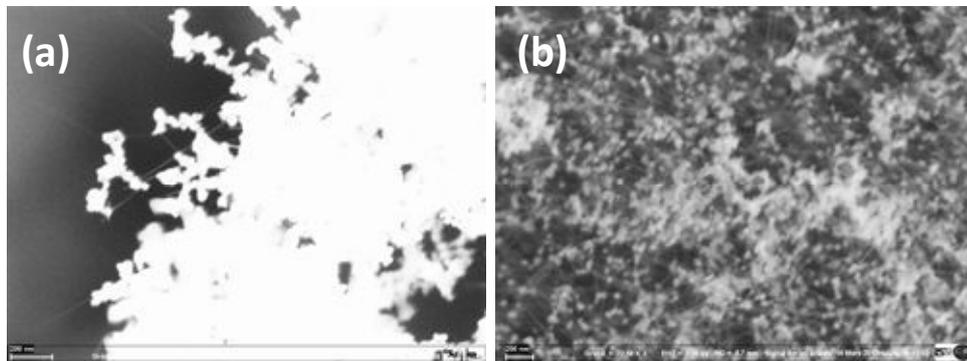


Figure III.31. Clichés MEB de nanotubes de carbone synthétisés par arc électrique en présence de différents pourcentages massiques d'yttrium. a) Co:5 Y:5 C:90 b) Co:10 Y:10 C:80.

Les images MEB-FEG de l'échantillon (Co:16.74 Y:6.03 C:77.23), repris sur la Figure III.32a, révèlent la présence de SWNT avec des nanoparticules de catalyseur dans la collerette. Ces nanotubes sont répartis de façon plutôt homogène sur de grandes surfaces de l'échantillon. La Figure III.31b est relative au cliché MEB-FEG du dépôt cathodique du même échantillon (Co:16.74 Y:6.03 C:77.23). Elle montre de grandes quantités de nanotubes MWNT, longs de plusieurs microns et bien droits.

L'utilisation de l'yttrium entraîne, selon Maser *et al.* [MAS2001] et Saito *et al.* [SAI1998], la formation de SWNT également dans les suies collectées sur les parois latérales du réacteur. Nos analyses MEB et Raman de la suie confirment ce résultat.

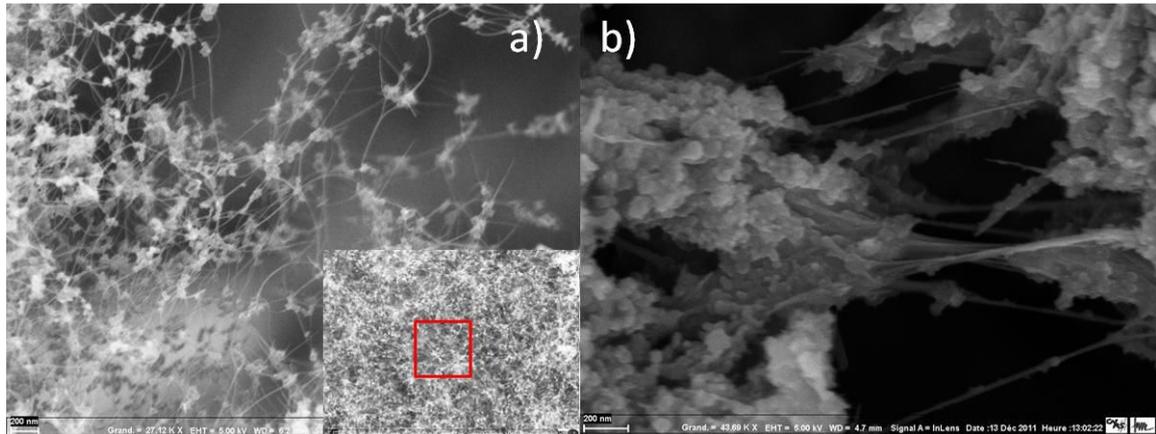


Figure III.32. Images de MEB-FEG de a) collerette à deux échelles, b) dépôt cathodique. Composition de l'anode (Co:16.74 Y:6.03 C:77.23).

Ainsi, comparé au cobalt pur ou au couple Co/S, le couple de catalyseurs Co/Y semble être très efficace pour la synthèse de nanotubes. D'après nos résultats, l'efficacité de la synthèse est croissante dans l'ordre suivant : Co/Y > Co/S > Co. L'analyse des autres pourcentages d'yttrium confirment cette conclusion. Une fois les conditions de synthèse de nanotubes en présence de cobalt sont optimisées, nous focalisons nos recherches sur l'analyse à plus haute résolution (MET-HR) en vue d'étudier le remplissage des nanotubes.

III.2.3 Etude du remplissage des nanotubes par le cobalt

Nous avons analysé au MET les collerettes issues des trois synthèses réalisées en présence du couple Co/Y. La Figure III.33 montre la présence de nanotubes partiellement remplis comme en atteste le contraste sombre, attribué au cobalt. Certains nanotubes sont remplis de façon continue sur une longueur de ~90 nm avec un diamètre de 5 nm.

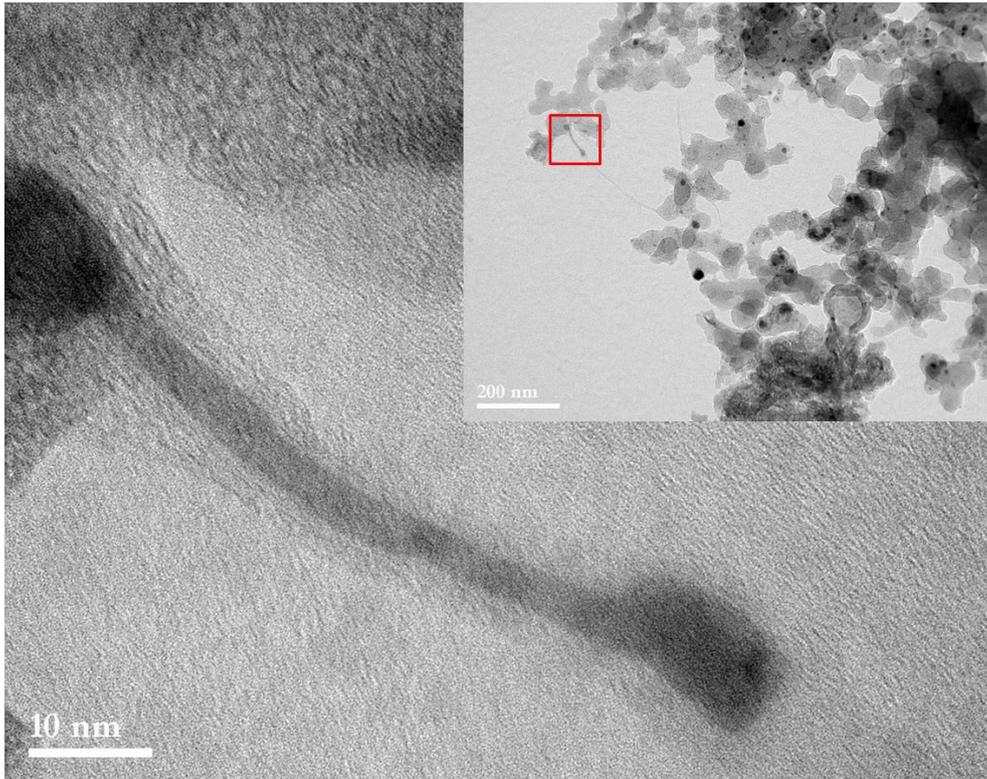


Figure III.33. Cliché TEM de nanotube de carbone partiellement rempli de cobalt issu de la collerette (Co:5 Y:5 C:90) et montré à deux échelles.

D'autres nanotubes plus courts remplis sur une longueur comprise entre 43 et 11 nm ont également été observés. Ainsi, on peut conclure que dans nos conditions, seul le couple Co/Y a permis de remplir partiellement les nanotubes *in situ* par arc électrique.

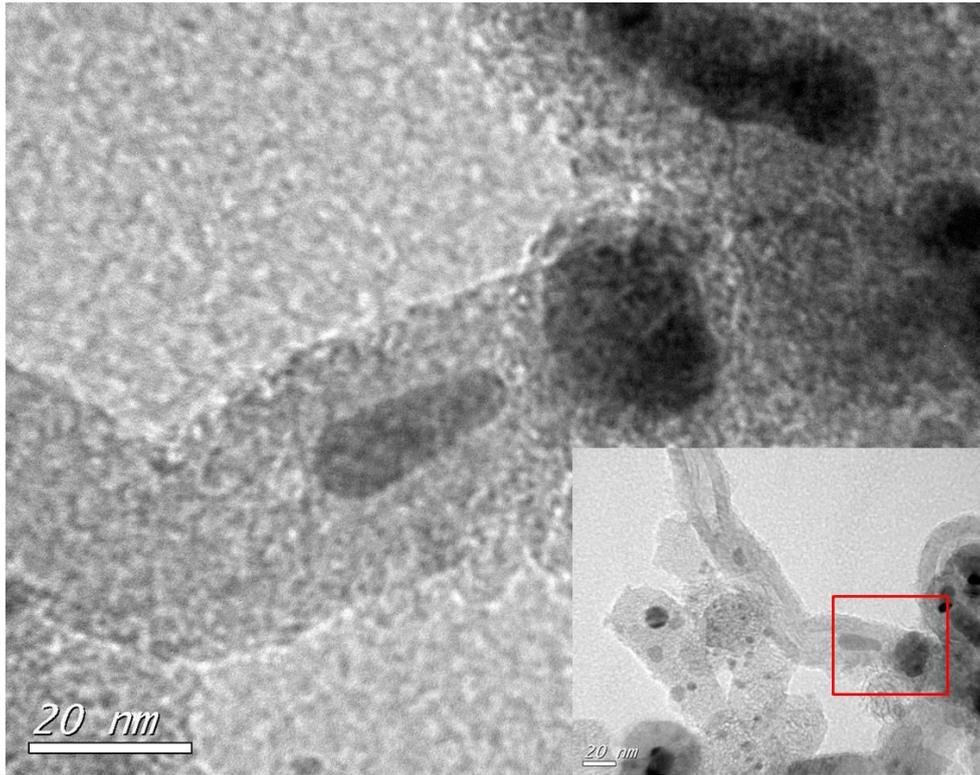


Figure III.34. Clichés MET montrant des NTC remplis avec des nanoparticules de cobalt, obtenus dans la collerette issue de l'échantillon (Co:10 Y:10 C:80).

Nous pouvons constater sur le cliché de la Figure III.34 la présence de particules de cobalt de taille comprise entre 26 et 32 nm sur les extrémités des nanotubes mais également des nanotubes vides en forme de bambou. Notons qu'il est difficile d'estimer le pourcentage de nanotubes remplis dans l'échantillon macroscopique sur la base des seules observations au MET, pour des raisons évidentes d'échelle. Ceci limite la représentativité de l'échantillonnage. En revanche, la présence de nanoparticules de cobalt pourrait contribuer à la réponse magnétique de l'échantillon.

Nos résultats impliquent que l'utilisation de l'yttrium avec le cobalt favoriserait la croissance de NTC mais également le remplissage partiel des nanotubes par du cobalt et la décoration de ces nanotubes par des nanoparticules de cobalt sphériques de diamètres variant entre 3 et 15 nm. Leur forme sphérique étant la preuve de leur passage de l'état gazeux à l'état liquide puis solide. Ces nanoparticules sont réparties aléatoirement dans l'échantillon. Elles sont généralement enrobées par

des coques de carbone amorphe ou mal cristallisé et se composent de carbures métalliques. Ces nanoparticules sont absentes dans les dépôts collectés sur la cathode.

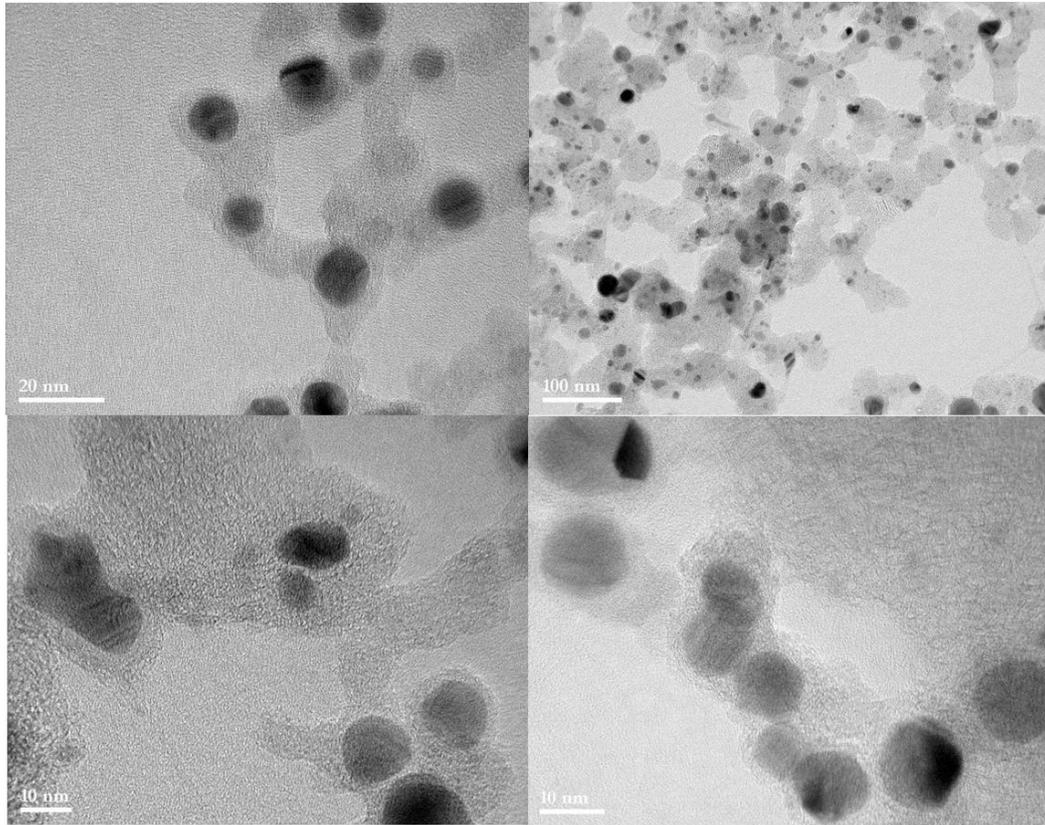


Figure III.35. Clichés MET de nanoparticules de cobalt encapsulées dans des coques de carbone Co@C obtenus avec le couple Co/Y.

Comme discuté dans le Chapitre II, les terres rares (Y, Ce, La) jouent le rôle d'agents nucléants et de promoteurs de croissance de nanotubes (voir la Figure II.5 du Chapitre II). La présence de nanoparticules sphériques de catalyseur laisse donc présager un défaut d'yttrium à leur surface pendant leur passage de l'état liquide à l'état solide induit par la trempe rapide des espèces engendrées par les forts gradients thermiques dans l'espace inter électrodes. Ceci conduit à l'absence de nucléation de nanotubes d'après [GAV2000], [GAV2001], [LOI2003]. Outre son rôle d'agent nucléant, la faible énergie d'ionisation de l'yttrium assure la stabilité du plasma en formant facilement l'ion Y^+ . D'après nos calculs, comparés à C^+ , Co^+ et He^+ , Y^+ est l'ion majoritaire dans le plasma (Figure III.36).

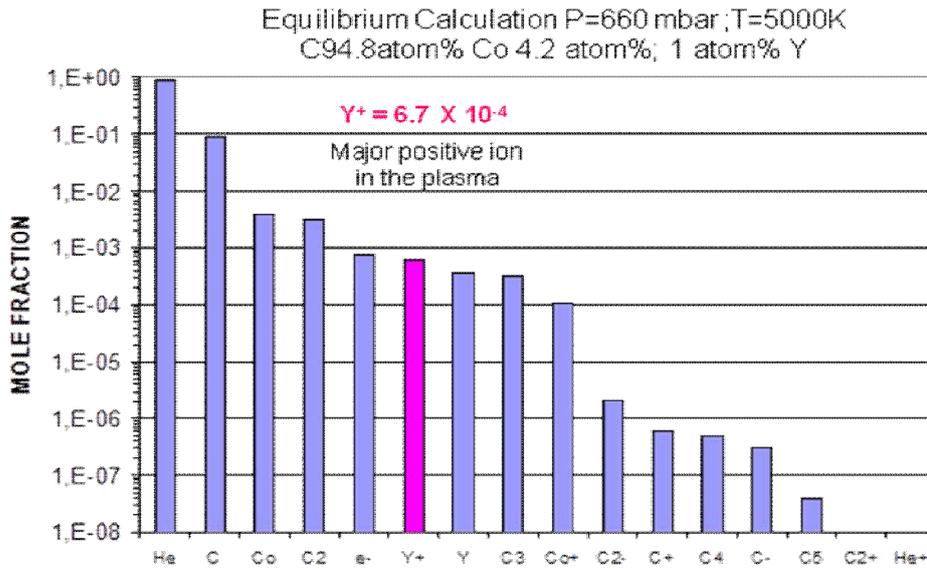


Figure III.36. Caractéristiques du plasma, calculées sous les conditions :
C_{94.80} Co_{4.20} Y_{1.00}, P = 660 mbar et T = 5000 K.

Mais, le modèle proposé par l'équipe de A. Loiseau à l'ONERA n'explique pas la formation de nanotubes remplis. Pour interpréter nos résultats, nous pensons que la faible tension de surface de l'yttrium ($\gamma=872$ mN/m - voir Tableau III.3) couplée à la faible taille des nanoparticules, va permettre de maintenir ces particules à l'état liquide sur des plages de températures plus grandes (voir Figure III.37). De même, ces particules seront à l'état liquide sur une plus grande étendue spatiale au voisinage de la cathode. Ceci augmente la probabilité de remplissage des nanotubes dans la collerette en accord avec nos observations.

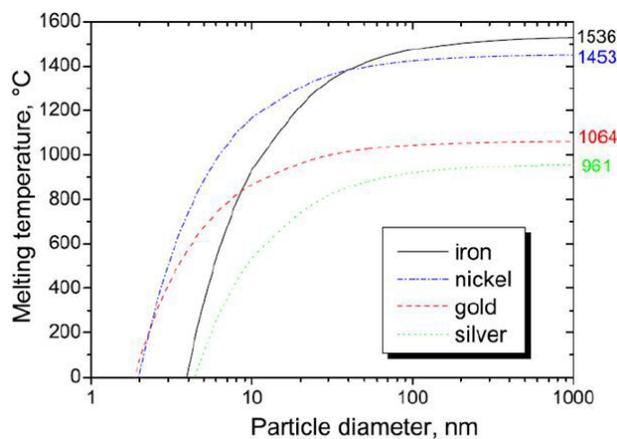


Figure III.37 Evolution de la température de fusion de certains métaux en forme nanométrique avec le diamètre de la particule. D'après [KUM2011].

Notons enfin que la teneur en yttrium affecte la température de solidification du cobalt et le rendement en nanotubes [PAC2003].

III.2.4 Caractérisations magnétiques

Après avoir optimisé les conditions de synthèse pour obtenir *in situ* des nanotubes hybrides et étudié leurs propriétés structurales, nous nous proposons d'étudier leurs propriétés magnétiques intrinsèques telles que la l'aimantation à saturation (M_S) et extrinsèques tels que le champ coercitif (H_C) et l'aimantation rémanente (M_R). Ces résultats viennent en complément aux propriétés morphologiques et structurales.

Les mesures magnétiques ont consisté en des cycles d'hystérésis obtenus à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), à température ambiante (300 K) et pour un champ appliqué jusqu'à 1T, pour une sélection d'échantillons issus Co/S ou Co/Y. Le protocole expérimental était le suivant: une dizaine de grammes du produit à mesurer est mélangée à du polyéthylène glycol, PEG puis compactée afin d'obtenir une pastille. Celle-ci est alors collée à l'aide d'une résine et fixée au porte échantillon avec du téflon. Sachant que les nanotubes de carbone ont un comportement diamagnétique, [KAR2005], [LIK2007], les mesures VSM devraient révéler toute signature associée à la présence du cobalt.

La Figure III.38 représente les cycles d'hystérésis mesurés à la température ambiante sur des échantillons élaborés avec des couples Co/S et Co/Y.

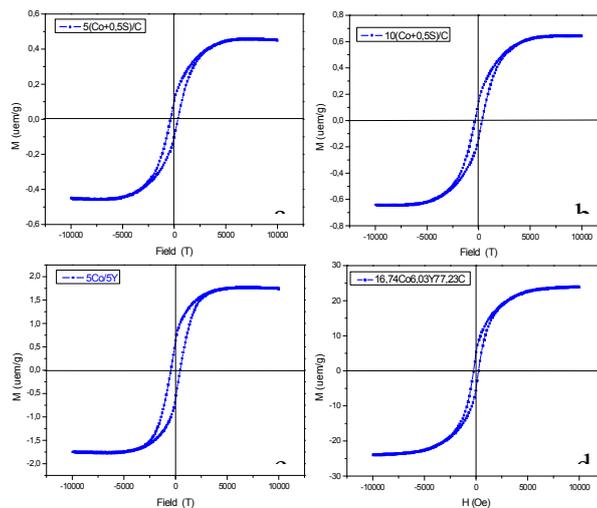


Figure III.38. Cycles d'hystérésis mesurés à 300 K de nanotubes issus des échantillons **a)** Co:5 S:0.5 C:94.5, **b)** Co:10 S:1 C:89, **c)** Co:5 Y:5 C:90, et **d)** Co:16.74 Y:6.03 C:77.23.

Les valeurs de H_c (entre ~8 et 50 mT ; 80 et 500 Oe) sont en majorité bien supérieures au cas précédent et naturellement à ceux des films continus. Particulièrement, l'échantillon c) (5Co/5Y) montre une coercivité de 44.5 mT (445 Oe) et un rapport M_R/M_s de 0.40. Ces deux valeurs sont supérieures à celles obtenues pour les autres échantillons de la série mesurée. Ce résultat est probablement dû à une plus grande présence de nanotubes remplis pouvant alors augmenter l'anisotropie de forme. En effet, en combinant une anisotropie magnétocristalline à une anisotropie de forme et une taille dans le domaine nanométrique, il est possible d'obtenir des cycles plus ouverts que dans le cas de particules sphériques. La coercivité étant en partie liée à l'anisotropie magnétique ; le mode de retournement de l'aimantation ainsi que les défauts y contribuent également.

A la rémanence, l'aimantation est de l'ordre de 20 à 40% de sa valeur à la saturation, ce qui n'est pas attendu pour un nanoobjet monodomaine avec une anisotropie uniaxiale bien définie. Ceci peut être associé à une structure en domaines favorisée par la taille nanométrique et à d'éventuelles interactions dipolaires.

Tableau III.5 Les valeurs des champs coercitifs et le rapport de M_r/M_s obtenus à température ambiante pour différents échantillons.

Échantillon, wt. %	H_c (Oe)	M_r/M_s
Co:5 S:0.5 C:94.5	347	0.21
Co:10 S:1 C:89	341	0.23
Co:5 Y:5 C:90	445	0.40
Co:16.74 Y:6.03 C:77.23	240	0.25
Ni:16.74 Y:6.03 C:77.23	87	0.29

Pour étudier l'influence de la nature du catalyseur sur la réponse magnétique en présence de nanotubes, nous avons examiné deux échantillons préparés avec du cobalt et du nickel mélangé à de l'yttrium et à du carbone dans les mêmes proportions

(4.2% atom Ni ou Co + 1% atom. Y + 94.8% C). Comme attendu, le cobalt donne une meilleure valeur du champ coercitif (240 Oe) et une meilleure aimantation à saturation (24 emu/g) comparé au nickel (87 Oe, 7 emu/g) (voir Figure III.40). Ces résultats peuvent être en partie expliqués par la symétrie cristalline dans un cristal ferromagnétique comme le cobalt ou le nickel. En raison du couplage spin - orbite, les spins des atomes s'orientent de façon à induire sur certains axes cristallographiques des directions d'aimantation privilégiées ou de facile aimantation, montrée pour le nickel et le cobalt sur la Figure III.39 [SOU2008].

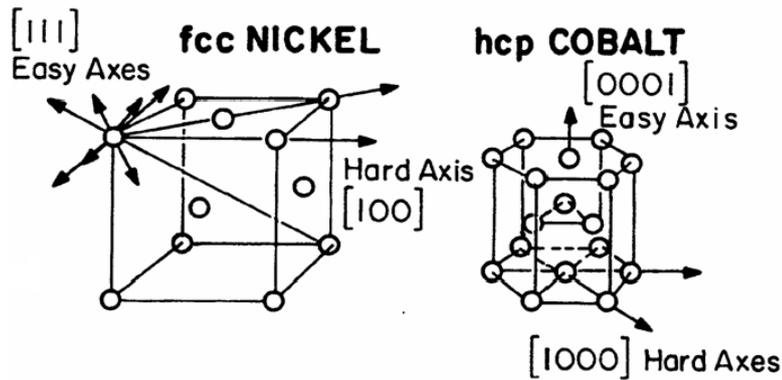


Figure III.39. Axe de facile aimantation du nickel (fcc) et du cobalt (hcp). D'après [SOU2008].

Ainsi, pour le cobalt avec une symétrie hexagonale (hcp), l'axe de facile aimantation est le [0001]. Tandis que pour le nickel en symétrie cubique (fcc), l'axe de facile aimantation est le $\langle 111 \rangle$. L'anisotropie magnétocristalline Co-hcp est d'un ordre de grandeur plus forte que l'anisotropie cubique

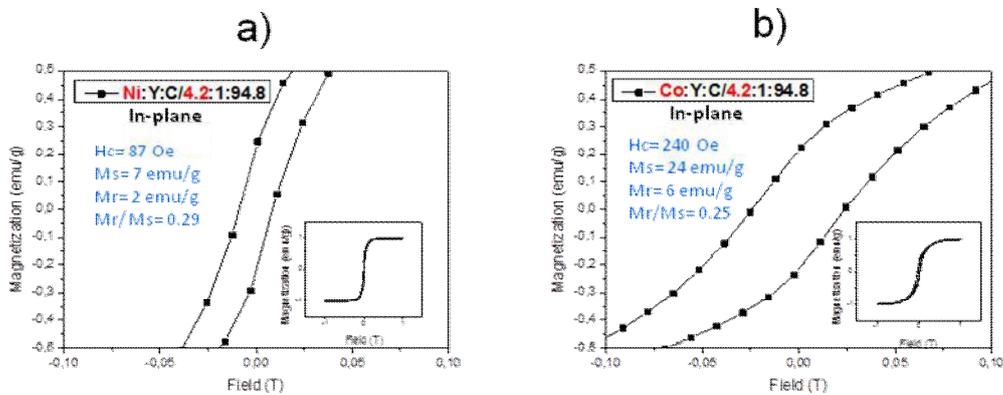


Figure III.40. Cycles d'hystérésis obtenus à température ambiante pour les échantillons: **a)** NiYC : 4.2 1 94.8 et **b)** CoYC : 4.2 1 94.8 .

III.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons décrit deux méthodes de synthèse de nanotubes hybrides. Ce sont le confinement *ex-situ* après ouverture mécanique des nanotubes élaborés par arc électrique et celui *in-situ* pendant la synthèse par arc électrique. Nous avons étudié leurs caractéristiques structurales et morphologiques avec différentes techniques de caractérisation comme la DRX, le MEB-FEG, le MET et la spectroscopie Raman, ainsi que des mesures magnétiques sur les produits finaux. Une étude a été réalisée afin d'évaluer l'influence de différents facteurs tels que la méthode d'ouverture, la nature des métaux de départ, le choix de la méthode d'imprégnation sur l'efficacité de synthétiser des nanomatériaux à base de métaux de transition.

La première méthode a été développée *ex situ* sur la base d'un traitement mécanique par broyage à bille afin d'ouvrir les NTC. Ce traitement est efficace, simple et reproductible. Il est réalisable en laboratoire à l'échelle du gramme et peut être utilisé avec succès pour l'ouverture et le découpage des nanotubes multiparois et monoparois. Ce procédé ne nécessite par ailleurs aucun traitement thermique ou chimique. Ensuite, nous avons étudié le confinement du cobalt en passant par une phase fondue. Nous avons comparé ces deux méthodes pour confiner des nanotubes de carbone avec des métaux ferromagnétiques. La seconde méthode de synthèse des nanotubes hybrides par arc électrique *in-situ* apparaît comme étant la meilleure pour confiner les nanotubes. Elle est efficace surtout par l'ajout d'un promoteur comme l'yttrium. Nous avons fait varier les différentes proportions catalytiques au cours de la synthèse et étudié leur influence sur la production des nanotubes hybrides. Nous avons ainsi réussi à améliorer la qualité et la quantité des nanotubes obtenus ainsi que les rendements disponibles au cours de la synthèse. En revanche, la synthèse de nanofils de cobalt pur par arc a été infructueuse et n'a pas amené à la formation des nanofils. Il a été possible d'élaborer des nanofils du couple Co/Y dans les conditions expérimentales déjà décrites. En effet, des nanofils de 90 nm de long, incorporés au sein du canal central des nanotubes, ont été synthétisés avec un meilleur rendement. Le matériau hybride synthétisé par le couple Co/Y donne une bonne réponse magnétique. Il présente un comportement ferromagnétique à température ambiante,

avec un champ coercitif (H_c) de l'ordre 445 Oe et un rapport (M_r/M_s) de 0.40, ce qui en fait un bon candidat pour des applications en électronique de spin.

III.4 Bibliographie

A

- [AHN2007] J.-H. Ahn, H.-S. Shin, Y.-J. Kim, H. Chung. Structural modification of carbon nanotubes by various ball milling, *Journal of Alloys and Compounds*, 434–435 428–432, 2007.
- [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.
- [AWA2002] K. Awasthi, R. Kamalakaran, A.K. Singh, O.N. Srivastava. Ball-milled carbon and hydrogen storage, *Int. J. Hydr. Energy* 27 (4) 425–432, 2002.

B

- [BAN1998] Bandow S, Asaka S. Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*; 80(17):3779, 1998.
- [BOR1997] Boris I. Yakobson and Richard E. Smalley. Fullerene Nanotubes: C1,000,000 and Beyond, *American Scientist*, Volume 85, 1997.
- [BOR2006a] E. Borowiak-Palen, M.H. Ruemmeli, T. Gemming, T. Pichler, R.J. Kalenczuk, S.R.P. Silva. Silver filled single-wall carbon nanotubes—synthesis, structural and electronic properties, *Nanotechnology*, 17 2415–2419, 2006.
- [BOR2006b] E. Borowiak-Palen, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, T. Gemming, T. Pichler, R.J. Kalenczuk. Iron filled singlewalled carbon nanotubes – synthesis and characteristic properties, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 243 3277–3280, 2006.
- [BOR2006c] E. Borowiak-Palen, E. Mendoza, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, T. Gemming, J. Nogues, V. Skumryev, R.J. Kalenczuk, T. Pichler, S.R.P. Silva. Iron filled single-wall carbon nanotubes – A novel ferromagnetic medium, *Chem Phys Lett.*, 421 129–133, 2006.
- [BUI2001] Buisson, J.P., Chauvet, O., Lefrant, S., Stephan, C., Benoit, J.M. *Proceedings of the MRS 2000 Fall Meeting*, 633, A11.4.1, 2001.

C

- [CAU2007] M. Cau. Analyses optiques in situ lors de la synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets par vaporisation laser, *Thèse de doctorat, Université PARIS 11*, 2007.
- [CHE1997] Y.K. Chen, A. Chu, J. Cook, M.L.H. Green, P.J.F. Harris, R. Heesom, M. Humphries, J. Sloan, S. C. Tsang, J.F.C. Turner. Synthesis of carbon nanotubes containing metal oxides and metals of the d-block and f-block transition metals and related studies, *J. Mater. Chem.*, 7 545–549, 1997.
- [CHE1998] J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y.S. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C.Haddon. Solution properties of single-walled carbon nanotubes, *Science* 282 95–98, 1998.
- [CHE2006] G. Chen, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 73 125410–125417, 2006.
- [CHE2008] Peng Cheng Ma, Ben Zhong Tang, Jang-Kyo Kim. Conversion of semiconducting behavior of carbon nanotubes using ball milling, *Chemical Physics Letters* 458 166–169, 2008.

[CHE2007] M. V. Chernysheva, et al., *Physica E* 34, 32, 2007.

[CHE2011] S.M. Chérif, Y. Roussigné, A. A. Stashkevich, M. Darques, K. Bouziane, L. Piraux. Ferromagnetic nanocylinders electrodeposited into nanoporous alumina template: A magnetometry and Brillouin light scattering study, *J. Appl. Phys.* 109, 103912, 2011.

[CLE2007] Jean-Pierre Cleuziou. Propriétés de transport électronique de nanotubes de carbone : des nanotubes hybrides au nano-squid, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2007.

[CUI2011] Tongxiang Cui, Ruitao Lv, Zheng-hong Huang, Feiyu Kang, Kunlin Wang, Dehai Wu. Effect of sulfur on enhancing nitrogen-doping and magnetic properties of carbon nanotubes, *Nanoscale Research Letters*, 6:77, 2011.

D

[DEM1999] N. Demoncey, o. Stéphan, N. Brun, C. Colliex, A. Loiseau, H. Pascard. Sulfur: the key for filling nanotubes with metals, *Synthetic Metals*, 103 2380-2383, 1999.

[DIL1997] Dillon A. C., Jones K. M., Bekkedahl T. A., Kiang C. H., Bethune D. S., Heben M. J. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature* 386(27), 377-379, 1997.

[DU2011] H. Du, Hongmei Du, Lifang Jiao, Qinghong Wang, Wenxiu Peng, Dawei Song, Yijing Wang, Huatang Yuan. Structure and electrochemical properties of ball-milled Co-carbon nanotube composites as negative electrode material of alkaline rechargeable batteries, *Journal of Power Sources* 196 5751–5755, 2011.

[DUR2003] E. Durgun, S. Dag, V. Bagci, O. Gulseren, T. Yildirim, S. Ciraci. Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube, *Phys. Rev. B* 67 201401-201403, 2003.

[DUR2004] E. Durgun, S. Dag, S. Ciraci, O. Gulseren. Energetics and Electronic Structures of Individual Atoms Adsorbed on Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 108 575-582, 2004.

[DUJ1998] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, M. M. J. Treacy. Wetting of Single Shell Carbon Nanotubes, 10.1002 1521-4095, 1998.

F

[FRA2001] E. Frackowiak, K. Jurewicz, S. Delpeux and F. Beguin. Nanotubular materials for supercapacitors, *Journal of Power Sources*, , N 97-98, p. 822, 2001.

[FAR2007] S. Farhat, B. Weinberger, F. D. Lamari, T. Izouyar, L. Noe and M. Monthieux, Performance of carbon arc-discharge nanotubes to hydrogen energy storage, *J. Nanosci. and Nanotech. (JNN)*, Volume 7, Number 10, pp. 3537-3542 (6), 2007.

G

[GAO2010] H. Gao, J. Zhao. First-principles study of Ru atoms and clusters adsorbed outside and inside carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.* 132 234704 (1-7), 2010.

[GAV2000] J. Gavillet, A. Loiseau, O. Stephan, S. Tahir, and P. Bernier. Investigation of the role of yttrium in the production of SWNT by arc discharge, in: *Electronic Properties Of Novel Materials-Molecular Nanostructures*, ed. by H. Kuzmany and J. Fink and M. Mehring and S. Roth, vol. 544, AIP Conference Proceedings, 222–225, 2000.

[GAV2001] J. Gavillet. Etude par microscopie électronique en transmission de la nucléation et de la croissance des nanotubes de carbone monofeuillet, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 2001.

H

[HEN1999] Henrard, L., Hernandez, E., Bernier, P., Rubio, A. Van der Waals interaction in nanotube bundles: Consequences on vibrational modes, *Phys. Rev. B* 60, R8521, 1999.

[HER2001] K. Hernadi, A. Siska, L. Thiên-Nga, L. Forró, I. Kiricsi. Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes, *Solid State Ionic.*, 141 203–209, 2001.

[HIN2004] I. Hinkov, J. Grand, M. Lamy de la Chapelle, S. Farhat, C.D. Scott, P. Nikolaev, V. Pichot, P. Launois, J.Y. Mevellec, S. Lefrant. Effect of the temperature on the carbon nanotubes diameter and bundle arrangement : Microscopic and macroscopic analysis, *J. Appl. Phys.*, 95, 2029, 2004.

[HU2010] L. Hu, X. Hu, X. Wu, C. Du, Y. Dai, J. Peng. Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on grapheme, *Physica B.* 405 3337-3341, 2010.

[HUA2008] JQ Huang, Q Zhang, F. Wei, WZ Qian, DZ Wang, L Hu. Liquefied petroleum gas containing sulfur as the carbon source for carbon nanotube forests, *Carbon*, 46:291, 2008.

[HUA2011] L. Huang, B. Wu, J. Chen, Y. Xue, Y. Liu, H. Kajiura, Y. Li. Synthesis of single-walled carbon nanotubes by an arc-discharge method using selenium as a promoter, *carbon* 49 4792-4800, 2011.

[HUH2012] Sunchul Huh, Munkhbayar Batmunkh, Yeonggeun Kim, Hanshik Chung, Hyomin Jeong, and Heekyu Choi. The Ball Milling with Various Rotation Speeds Assisted to Dispersion of the Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Nanoscience and Nanotechnology Letters* Vol. 4, 20–29, 2012.

[HWA1995] K.C. Hwang, Efficient cleavage of carbon graphene layers by oxidants, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 173, 1995.

J

[JOR2008] J. Jorge, E. Flahaut, F. Gonzalez-Jimenez, G. Gonzalez, J. Gonzalez, E. Blandria, J. Broto, B. Raquet. Preparation and characterization of a-Fe nanowires located inside Double Wall Carbon Nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 457 347-351, 2008.

[JOU1997] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature*, vol. 388, no. 6644, pp. 756–758, 1997.

K

[KAR2005] S. Karmakar, S.M. Sharma, M.D. Mukadam, S.M. Yusuf, A.K. Sood, *Journal of Applied Physics* 97 054306-1, 2005.

[KIA1994] Ching-Hwa Kiang , William A. III Goddard , Robert Beyers , Jesse R. Salem , Donald S. Bethune. Catalytic synthesis of single layer carbon nanotubes with a wide range of diameters, *J. Phys. Chem.*, 98 (26), pp 6612–6618,1994.

[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 structures

from arc-vaporized carbon and metals single layer carbon nanotubes and metallofullerenes, *Surf. Rev. Lett.* 03, 765, 1996.

[KOM2007] S. Komogortsev, R. Iskhakov, A. Balaev, A. Kudashov, A. Okotrub, S. Smirnov. Magnetic properties of Fe₃C ferromagnetic nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes, *Phys. Solide*, 49 734-738, 2007.

[KON2004] Z. Konya, J. Zhu, K. Niesz, D. Mehn, I. Kiricsi. End morphology of ball milled carbon nanotubes, *Carbon*, 42 2001–2008, 2004.

[KUC2011] Gokce Kucukayan, Rasim Ovali, Serim Ilday, Beril Baykal, Hilmi Yurdakul, Servet Turan, Oguz Gulseren, Erman Bengu. An experimental and theoretical examination of the effect of sulfur on the pyrolytically grown carbon nanotubes from sucrose-based solid state precursors, *Carbon* 49 508–517, 2011.

[KUM2011] M. Kumar. Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism, 2011.

L

[LEE2010] Ji Hoon Lee, Kyong Yop Rhee, Soo Jin Park. Effects of cryomilling on the structures and hydrogen storage characteristics of multi-walled carbon nanotubes, *international journal of hydrogen energy* 35 7850-7857, 2010.

[LIK2007] V. Likodimos, S. Glenis, N. Guskos, and C. L. Lin. Antiferromagnetic behavior in single wall carbon nanotubes, *Physical Review B* 76, 075420, 2007.

[LIU2003] F. Liu, X. Zhang, J. Chenga, J. Tua, F. Konga, W. Huang, C. Chen, *Carbon* 41 2527–2532, 2003.

[LOI2003] A. Loiseau, J. Gavillet, F. Ducastelle, J. Thibault, O. Stephan, P. Bernier, and S. Thair. Nucleation and growth of SWNT: TEM studies of the role of the catalyst, *Comptes Rendus Physique Dossier: Carbon nanotubes: state of the art and applications* 4(9): 975-991, 2003.

[LUK2010] P. Lukanov. Synthèse de nanotubes de carbone remplis et de nanoparticules encapsulées dans des coques de carbone pour applications biomédicales, Thèse de Doctorat, Spécialité : Science et Génie des Matériaux, Université de Toulouse, 2010.

M

[MA2009] J Ma, JN Wang, XX Wang. Large-diameter and water-dispersible single walled carbon nanotubes: synthesis, characterization and applications, *J Mater Chem*, 19:3033, 2009.

[MAC2012] B.F. Machado, P. Serp. Graphene-based materials for catalysis, *Catal. Sci. Technol.* 2 54-75, 2012.

[MAS2001] W. K. Maser, E. Muñoz, M. T. Martínez, A. M. Benito, and G. F. de la Fuente. Study of parameters important for the growth of single wall carbon nanotubes. *Optical Materials* 17(1-2): 331-334, 2001.

[MAU2001] Maurin G., Stepanek I., Bernier P., Colomer J.-F., Nagy J.B., Henn F. Segmented and opened multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 39, 1273-1278, 2001.

[MIC1999] E.T. Mickelson, I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave. Solvation of fluorinated single-wall carbon nanotubes in alcohol solvents, *J. Phys. Chem. B* 103 4318–4322, 1999.

[MOO2004] M.H. Moon, D. Kang, J. Jung, J. Kim. Separation of carbon nanotubes by frit inlet asymmetrical flow field-flow fractionation, *J. Sep. Sci.* 27 710-717, 2004.

N

[NAK2011] K. Nakada, A. Ishii. Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation, *Solid State Commun*, 151 13-17, 2011.

[NAS2009] M.V. Naseh, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, O.A. Sahraei, F. Pourfayaz, S.M. Sedghi. Functionalization of carbon nanotubes using nitric acid oxidation and DBD plasma, *J. Chem. Bio Eng.* 2 66-68, 2009.

[NIE2002] K. Niesz, A. Siska, I. Vessel'enyi, K. Hernadi, D. M'ehn, G. Galb'acs, Z. K'onya, I. Kiricsi, *Catal. Today* 76 3-10, 2002.

O

[OH2007] Y. Oh, J. Choi, Y. Kim, K. Kim, S. Baik. Transparent conductive film fabrication using intercalating silver nanoparticles within carbon nanotube layers, *Scr. Mater*, 56 (9) 741, 2007.

[OUA2015] N. Ouar. Élaboration de nanofils magnétiques de cobalt-nickel par voie polyol: mise à l'échelle du procédé et consolidation par le procédé frittage flash SPS Thèse de doctorat, Université Paris 13, 2015.

P

[PAN2008] X.L. Pan, X.H. Bao. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes, *Chem. Commun.* 47 6271-6281, 2008.

[PAC2003] Marquidia PACHECO PACHECO. Synthèse des nanotubes de carbone par arc électrique, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, 2003.

[PIE2001] N. Pierard, A. Fonseca, Z. Konya, I. Willems, G. Van Tendeloo, J.B. Nagy. Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling, *Chem. Phys. Lett*, 335 1-2, 2001.

[PIE2004] N. Pierard, A. Fonseca, J.-F. Colomer, C. Bossuot, J.-M. Benoit, G. Van Tendeloo, J.-P. Pirard, J.B. Nagy. Ball milling effect on the structure of single-wall carbon nanotubes, *Carbon* 42 1691-1697, 2004.

[POL2005] S.V. Pol, V.G. Pol, A. Frydman, G.N. Churilov, A. Gedanken. Fabrication and Magnetic Properties of Ni Nanospheres Encapsulated in a Fullerene-like Carbon, *J. Phys. Chem. B*, 109 9495-9498, 2005.

R

[ROM2008] Romo-Herrera JM, Sumpter BG, Cullen DA, Terrones H, Cruz-Silva E, Smith DJ, Meunier V, Terrones M. An atomistic branching mechanism for carbon nanotubes: sulfur as the triggering agent. *Angew Chem Int Ed*, 47:2948, 2008.

[ROM2009] Romo-Herrera JM, Cullen DA, Cruz-Silva E, Ramirez D, Sumpter BG, Meunier V, Terrones H, Smith DJ, Terrones M. The Role of Sulfur in the synthesis of novel carbon morphologies: from covalent Y-junctions to Sea-Urchin-Like structures. *Adv Funct Mater*, 19:1193, 2009.

S

[SAL1999] F. Salver-Disma, J.M. Tarascon, C. Clinard, J.N. Rouzaud. Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling, *Carbon* 37 (12) 1941, 1999.

[SAI1998] Y. Saito, Y. Tani, N. Miyagawa, K. Mitsushima, A. Kasuya, and Y. Nishina. High yield of single-wall carbon nanotubes by arc discharge using Rh-Pt mixed catalysts, *Chemical Physics Letters* 294(6): 593-598, 1998.

[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.* 29, 4925–4934, 1996.

[SMA 2007] Smart, S.K., Ren, W.C., Cheng, H-M., Lu, G.Q. and Martin, D.J. Shortened double-walled carbon nanotubes by high-energy ball milling, *Int. J. Nanotechnol.*, Vol. 4, No. 5, pp.618–633, 2007.

[SOU2008] Y. Soumare. Synthèse et organisation de nanoparticules magnétiques anisotropes par chimie douce. Nouveaux précurseurs pour aimants permanents. Thèse de l'Université Paris 7. 2008.

[STE2000] I. Stepanek, G. Maurin, P. Bernier, P.Gavillet, A. Loiseau, R. Edwards, O. Jaschinski. Nano-mechanical cutting and opening of single wall carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 331, 125-131, 2000.

[STE2001] I. Stepanek. Contribution à l'étude du stockage de l'hydrogène dans les nanotubes de carbone, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 2001.

[SUN2007] Yu Feng Sun, Ai Min Zhang, Ying Yin, Yu Ming Donga, Yi Cheng Cui, Xu Zhang, Jian Ming Hong. The investigation of adsorptive performance on modified multi-walled carbon nanotubes by mechanical ball milling, *Materials Chemistry and Physics* 101 30–34, 2007.

T

[TAO2004] Z. Tao, H. Geng, K. Yu, Z. Yang, Y. Wang, Effects of high-energy ball milling on the morphology and the field emission property of multi-walled carbon nanotubes, *Mater. Lett.* 58 3410, 2004.

[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.

[TUC2010] W.M. Tucho, H. Mauroy, J.C. Walmsley, S. Deledda, R. Holmestad, and B.C. Hauback. The effects of ball milling intensity on morphology of multiwall carbon nanotubes, *Scripta Materialia* 63 637–640, 2010.

U

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

W

[WAN2004] C. Li, D. Wang, T. Liang, X. Wang, J. Wu, X. Hu, J. Liang. Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Air: Benefits for Electric Double Layer Capacitors, *Powder Technol*, 142 175-179, 2004.

[WAN2008] C. Wang, S. Guo, X. Pan, W. Chen, X. Bao. Tailored Cutting of Carbon Nanotubes and Controlled Dispersion of Metal Nanoparticles inside their Channels, *J. Mater. Chem*, 18 5782-5786, 2008.

[WAN2009] XX Wang, JN Wang, LF Su. Preparation and electrochemical performance of ultra-short carbon nanotubes, *J Power Sources*, 186:194, 2009.

[WAN2009] Z. Wang, M.D. Shirley, S.T. Meikle, R.L.D. Whitby, S.V. Mikhalovsky, The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions, *Carbon* 47 73-79, 2009.

[WAN2009] Yi Wang, Weiqiao Deng, Xuwei Liu, Xin Wang. Electrochemical hydrogen storage properties of ball-milled multi-wall carbon nanotubes, international journal of hydrogen energy, 34 1437-1443, 2009.

[WEB1]. http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_2/2_2_5.html.

Y

[YIL2000] Yildirim, S., Ciaci, S., Buldum, A. First-principles investigation of structural and electronic properties of solid cubane and its doped derivatives, Phys. Rev. B 62, 7625, 2000.

Z

[ZHA2004] L. Zhao, L. Gao. Filling of Multi-Walled Carbon Nanotubes with tin(IV) Oxide, *Carbon*, 42 3251-3272, 2004.

[ZHO2010] J. Zhou, H. Song, X. Chen, J. Huo. Diffusion of Metal in a Confined Nanospace of Carbon Nanotubes Induced by Air Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 132 11402-11405, 2010.

[ZOLT2004] K. Zoltan, Z. Ji, N. Krisztian, M. Dora, K. Imre. End morphology of ball milled carbon nanotubes, *Carbon*, 42, 2001-2008, 2004.

Chapitre IV

Synthèse de Matériaux Hybrides (Cobalt-CNT) par PECVD

Sommaire

Chapitre IV	165
Synthèse de Matériaux Hybrides (Cobalt-CNT) par PECVD	165
Introduction	166
IV.1 Etude du catalyseur	168
IV.1.1 Préparation du catalyseur	168
IV.1.2 Etude du prétraitement thermique	169
IV.2 Croissance de NTC hybrides avec le cobalt comme catalyseur	181
IV.2.1 Effet de l'épaisseur sur la croissance des nanotubes	181
IV.2.2 Propriétés magnétiques statiques	183
IV.3 Croissance de NTC hybrides avec le palladium/cobalt comme catalyseur	184
IV.3.1 Propriétés magnétiques statiques	188
IV.4 Conclusions	190
IV.5 Bibliographie	191

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la synthèse de nanotubes hybrides NTC-Cobalt en utilisant deux types de catalyseurs : Co et Co/Pd. Nous nous intéresserons en premier lieu aux effets de différents paramètres de synthèse (épaisseur, prétraitement thermiques, plasma H₂) sur la formation des nanostructures qui seront le support de la croissance des nanotubes en présence du mélange gazeux CH₄/H₂. Nous comparerons les résultats obtenus à partir des deux types de précurseurs, aussi bien du point de vue de la synthèse des nanotubes hybrides que des propriétés magnétiques statiques qui en découlent.

Introduction

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à la réalisation de nanotubes (NTC) hybrides carbone-ferromagnétique. A l'heure actuelle, la synthèse des NTCs hybrides fait l'objet d'intenses activités de recherche en raison de leurs nombreuses applications potentielles, comme présenté au chapitre I. Afin de réaliser cet objectif, nous avons choisi d'utiliser la technique de synthèse par PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition). Cette technique connaît en effet un grand succès. L'apport d'un plasma pour la croissance des NTC permet de réaliser une croissance localisée des NTC et orientée perpendiculaire au substrat, contrairement à la synthèse par arc présentée au chapitre III. Cet apport semble par ailleurs favoriser la croissance des nanotubes à basse température. Cependant, malgré ces avantages, la PECVD apparaît quelque peu limitée en ce qui concerne la croissance de NTC hybrides. Peu de travaux dans la littérature abordent en effet le remplissage des nanotubes de carbone par des matériaux ferromagnétiques par cette technique.

Le travail présenté dans ce chapitre s'inscrit notamment dans cette problématique. Nous présenterons ainsi les différentes stratégies expérimentales engagées et les résultats qui ont en découlés. Notre étude sur la nanostructuration de la couche catalytique, suite à un prétraitement thermique à haute température du substrat, comme étape de formation de nanoparticules (ilots) préalables à la croissance des NTC a montré qu'en changeant les paramètres de prétraitement (température de recuit) nous favorisons un type de nanostructure donné. Ainsi, différentes épaisseurs utilisées avec différents types de catalyseur lors du prétraitement thermique peuvent

jouer un rôle important sur la synthèse des NTC, de plus certains favorisent plus que d'autres leur croissance.

Dans un premier temps, le dépôt des catalyseurs a été effectué par deux techniques de préparation (PVD et évaporation par faisceau d'électrons) dans différentes conditions expérimentales, comme nous l'avons signalé au chapitre II. La morphologie des dépôts obtenus a été systématiquement analysée par microscopies électronique à balayage (MEB) et de force atomique (AFM).

Ce chapitre présente les différents résultats concernant l'obtention de nanoparticules issues de la désagrégation des catalyseurs métalliques suite au prétraitement thermique, en plus de présenter de façon très synthétique l'effet de l'épaisseur du catalyseur et de l'orientation cristallographique du substrat. Dans un second temps, nous avons cherché à mettre au point les conditions optimales de croissance des nanotubes hybrides. Enfin, nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques statiques des surfaces nano-structurées sous forme d'ilots mono-dispersés, arrangés selon un réseau quasi-périodique de très forte densité, ainsi qu'à celles des nanotubes hybrides synthétisés, à l'aide de mesures de magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) pour obtenir les cycles d'hystérésis correspondants. La démarche expérimentale globale est présentée sur la Figure IV.1.

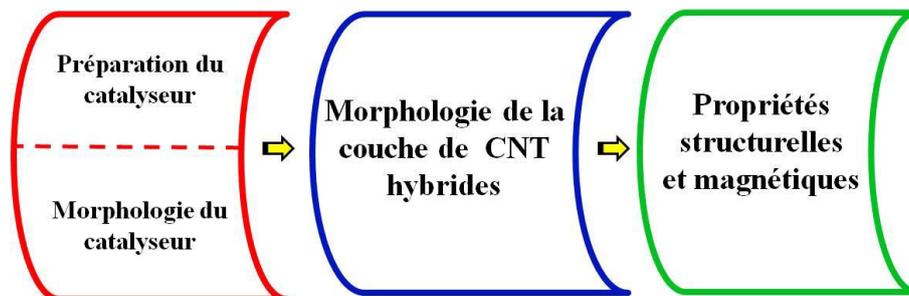
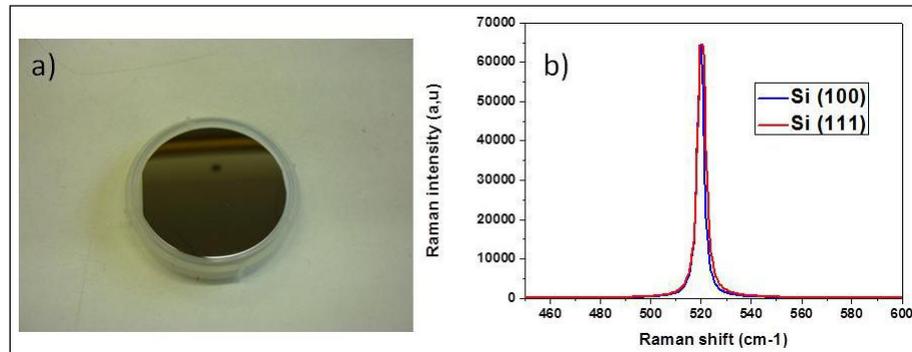


Figure IV.1. Illustration de la démarche suivie pendant la synthèse des nanotubes hybrides par PECVD.

IV.1 Etude du catalyseur

IV.1.1 Préparation du catalyseur

Avant le dépôt du catalyseur, nous avons analysé par spectroscopie Raman les substrats silicium (100) et (111) utilisés.



Nous observons dans les deux cas, comme attendu, le pic caractéristique du silicium à 520 cm^{-1} . Nous n'observons pas de signature de la fine couche d'oxyde native (de l'ordre de quelques 200 nm) qui recouvre la surface du substrat. Les deux orientations présentent ainsi naturellement la même signature spectroscopique. On se focalisera par la suite sur le substrat orienté (111).

Il est à mentionner que, la croissance des nanotubes se faisant à température de substrat élevée ($\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$), le catalyseur réagit avec le silicium pour former des composés C_xSi_y à partir de $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Ceci consomme le catalyseur et n'en laisse pas ou peu de disponible pour la croissance. L'interaction entre les particules du catalyseur et le substrat affecte la tendance à l'agrégation des particules à température de croissance élevée. Il est donc nécessaire d'utiliser une barrière de diffusion entre le substrat de silicium et la couche mince de catalyseur. D'après la littérature, la silice SiO_2 est un tampon idéal jouant un rôle important sur l'activité des particules de catalyseur. L'effet du substrat sur le processus catalytique est encore mal connu car il y a de nombreuses réactions chimiques entre le substrat et les métaux catalytiques [HU2004]. Dans la majorité des méthodes CVD assistées ou non par plasma, une couche barrière est utilisée afin d'éviter l'inter-diffusion du métal catalytique (Fe, Co, Ni, Pd,...) dans le substrat (silicium ou verre, les deux substrats couramment

utilisés). Deux types de couches barrières peuvent être choisies : les couches diélectriques dont les oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 ,...) et les couches conductrices dont les nitrures (Si_3N_4 , Ta-N, Ti-N, Cr-N, Al-N....). Dans notre cas, une fine couche native fait office de barrière.

Typiquement les catalyseurs utilisés pour la croissance de nanotubes de carbone sont trois métaux de transitions : le fer (Fe), le nickel (Ni) et le cobalt (Co). Nous avons utilisé dans ce travail, le cobalt qui est matériau largement utilisé comme catalyseur pour la croissance des nanotubes de carbone [III1991], [SEE2006]. C'est un métal ferromagnétique avec une aimantation à saturation élevée (1.76 T) et une forte température de Curie (1388 °K). Il a en outre la particularité de cristalliser dans deux phases très proches en énergie, de structures cubique et hexagonale d'anisotropie magnéto-cristalline très différentes. Le cobalt est ainsi aujourd'hui un matériau fortement utilisé, particulièrement en électronique de spin. Nous l'avons alors choisi pour associer ses propriétés magnétiques à celles des nanotubes de carbone, afin de synthétiser des nanotubes hybrides très prometteurs pour les applications.

Le cobalt est déposé sous forme d'un film mince de l'ordre de quelques nanomètres, contrairement à la synthèse par arc électrique, où il se présente sous la forme d'une poudre. Le film mince de cobalt est déposé par PVD sur substrats Si présentant une couche d'oxyde SiO_2 native. Nous avons mené une étude complète sur le système Co/ SiO_2 /Si(111).

IV.I.2 Etude du prétraitement thermique

La majorité des procédés plasma de synthèse réalise une transformation d'un film mince en îlots métalliques distincts. Cette étape est appelée prétraitement. Par ailleurs, certaines équipes utilisent au cours du recuit un prétraitement supplémentaire qui consiste en un plasma comme dans notre cas, ou juste un flux de gaz au cours du recuit afin de préparer la surface (réduction de la taille des nanoparticules, élimination des phases oxydes,..) à la croissance des NTC, comme présenté au chapitre II.

En effet, l'utilisation pour le prétraitement d'un plasma provoque, outre les effets chimiques, une repulvérisation physique du catalyseur. Il est ainsi possible de contrôler la densité des îlots et ainsi contrôler la densité des nanotubes [CHO2003]

Une description de la procédure complète de transformation thermique des films catalytiques est présente sur les deux Figures IV.3 et IV.4

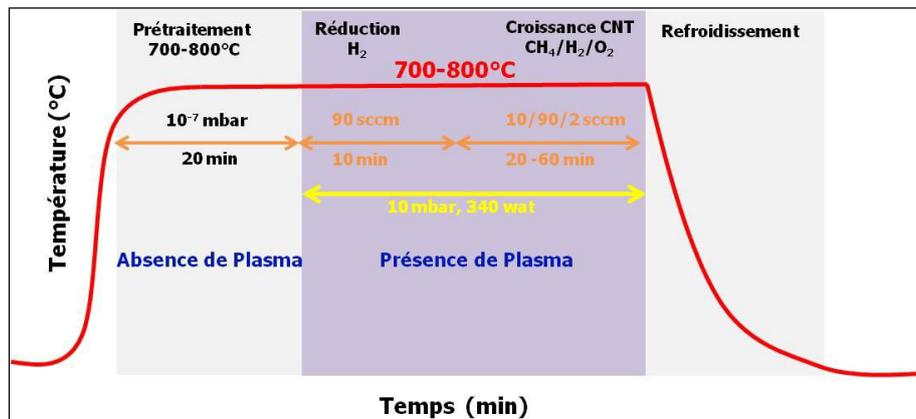


Figure IV.3. Cycle thermique des différentes étapes suivies pour la croissance des nanotubes hybrides.

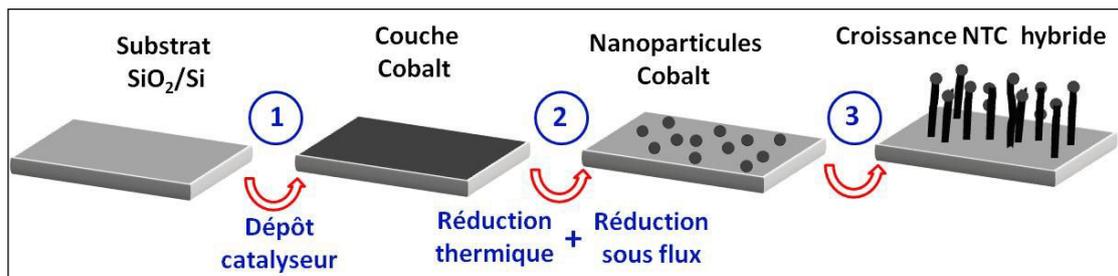


Figure IV.4. Les différentes géométries du catalyseur de cobalt durant la procédure de synthèse des NTC hybrides. 1) Couche de catalyseur avant le début de la synthèse, 2) Billes de catalyseur liquide peu après le début de la croissance. 3) Croissance du nanotube de carbone par la tête.

Nous avons choisi de travailler au départ sur trois catalyseurs différents, à savoir le cobalt, le palladium et le cobalt/palladium (Figure IV.5) afin de d'en dégager le mieux approprié à la synthèse de nanotubes hybrides. Nous présenterons seulement les résultats obtenus sur le Co et le Co/Pd, qui conduisent à des nanotubes hybrides magnétiques.

Nous avons commencé par l'étude du cobalt comme catalyseur afin de dégager de premières informations importantes quant à l'effet de certains paramètres comme l'épaisseur et la température de traitement sur la croissance des nanotubes hybrides. Plus généralement, afin d'optimiser les conditions de prétraitement.

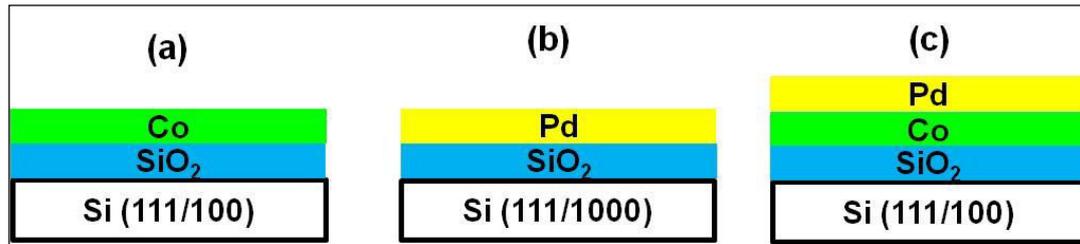


Figure IV.5. Représentation schématique des substrats en coupe transversale : (a) substrat Co/SiO₂/Si, (b) substrat Pd/SiO₂/Si, (c) substrat Pd/Co/SiO₂/Si.

IV.1.2.1 Cas du catalyseur Cobalt (Co)

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude comparative entre plusieurs épaisseurs de la couche cobalt ainsi que l'influence d'autres paramètres telles que la température de prétraitement ou la présence du plasma pendant le traitement sur la synthèse PECVD des NTC. Ainsi, trois films minces d'épaisseur 1, 3 et 10 nm, respectivement, ont été déposés sur un substrat SiO₂/Si, puis portés à haute température (de l'ordre de 700 - 800°C) afin de les structurer en nanoparticules métalliques distinctes. Cette restructuration est conditionnée par la minimisation de l'énergie totale du système [JIR1990], [WEN1996], [JIR1992], l'énergie de surface étant produite par la mobilité des atomes du catalyseur pendant le traitement thermique. Sous l'effet du chauffage, les atomes diffusent et se réorganisent sur la surface pour former des îlots de taille plus ou moins régulière.

Effet de l'épaisseur sur la nanostructuration des particules du catalyseur

La Figure IV.6 montre des images MEB-FEG d'îlots de cobalt formés à partir d'un film de 1 nm, 3 nm et 10 nm sur un substrat de silicium (111) après le traitement thermique à 750 °C. Pour le film de 1 nm, les particules ont une forme sphérique et sont isolées les unes des autres. La distribution des diamètres est homogène. En augmentant l'épaisseur, $t = 3$ nm, une légère modification est constatée; le diamètre des nanoparticules croît et leur réorganisation est moins marquée. Pour le film plus épais $t = 10$ nm, on note un changement net dans la nanostructuration par rapport à la couche initiale de Co: les nanoparticules forment des clusters (îlots), et on constate la formation de défauts. Des nanoparticules de diamètres moyens de 34 nm et 49 nm ont été obtenus, respectivement pour les films d'épaisseur 1 nm et 3 nm. Néanmoins, les images MEB-FEG montrent clairement que l'utilisation de l'étape de prétraitement

thermique ne donne pas de nanoparticules individuelles pour le cobalt d'épaisseur 10 nm. Ces résultats montrent que l'épaisseur du film de catalyseur affecte clairement la granulométrie obtenue, comme cela a été démontré précédemment [HOF2005]. Plus le film est épais, plus les particules obtenues possèdent un grand diamètre [CHH2001].

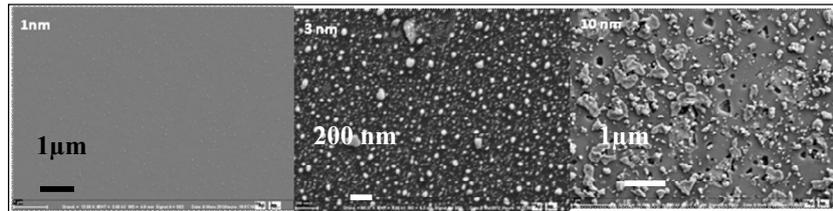
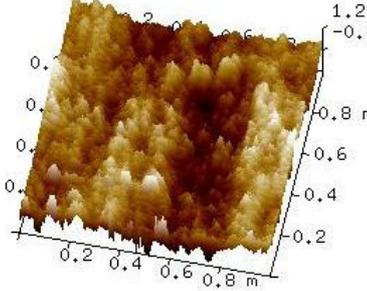
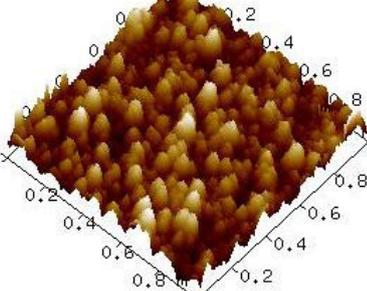
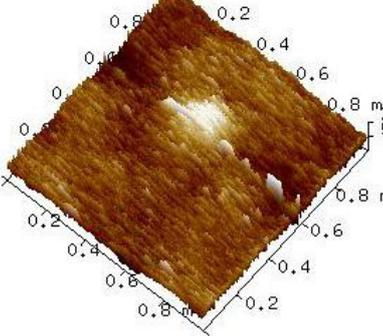
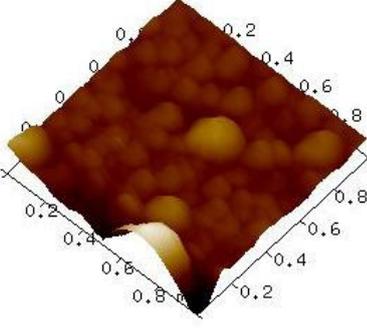
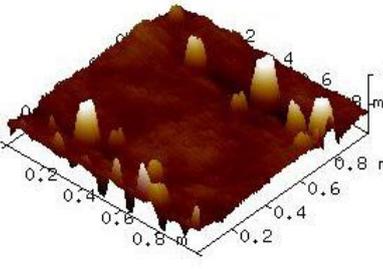
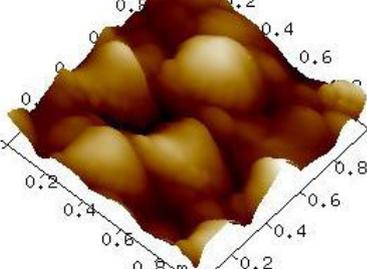


Figure IV.6. Images MEB-FEG des films (a) 1 nm, (b) 3 nm et (c) de 10 nm, après traitement thermique à 750 °C.

Le recuit thermique modifie la rugosité de surface du cobalt (voir le Tableau IV.1). À partir des images montrées dans le Tableau IV.1., on peut remarquer que la rugosité moyenne mesurée (RMS), obtenue à partir des images AFM, est bien corrélée avec l'épaisseur d'origine.

Pour les films d'épaisseur 3 et 10 nm, après le recuit thermique, la RMS augmente légèrement; nous pouvons attribuer ce fait à l'agglomération des particules initiales en des domaines de taille plus élevée. On observe clairement que le diamètre des îlots de cobalt diminue avec l'épaisseur du catalyseur. L'échantillon de cobalt plus mince (1 nm) est constitué de particules homogènes et présente une rugosité moyenne d'environ 0,8 nm. Pour le film de 3 nm d'épaisseur, nous mesurons une rugosité moyenne d'environ 3,3 nm, tandis que celle déterminé pour l'échantillon d'épaisseur 10 nm est d'environ 17 nm. Une corrélation similaire entre l'épaisseur du film et la taille des nanoparticules de catalyseur formées après recuit thermique a déjà été rapportée [RIZ2008], [GAR2008], [FU2006].

Tableau IV. 1: Valeurs de la Rugosité (RMS) avec des images AFM des surfaces des couches Co d'épaisseur 1 nm (a), 3 nm (b) et 10 nm (c), avant (couches brutes) et après traitement thermique à 750 °C.

Rugosité (RMS)	Avant prétraitement 750°C 20 min	Après prétraitement 750°C 20 min
(a) Couche Co (1nm) /Si(111)	RMS= 0.282 nm	RMS= 0.799 nm
		
(b) Couche Co (3nm) /Si(111)	RMS=0.134 nm	RMS=3.35 nm
		
(c) Couche Co (10nm)/Si(111)	RMS= 0.318 nm	RMS= 17.1 nm
		

Effet de la température du substrat sur la nanostructuration du catalyseur

Afin d'étudier l'effet de la température de recuit sur la morphologie de la surface, nous avons comparé le comportement des films continu (S1) et traités à 450 °C (S2) et 650 °C (S3), respectivement, ainsi que le film traité par plasma d'hydrogène (S4).

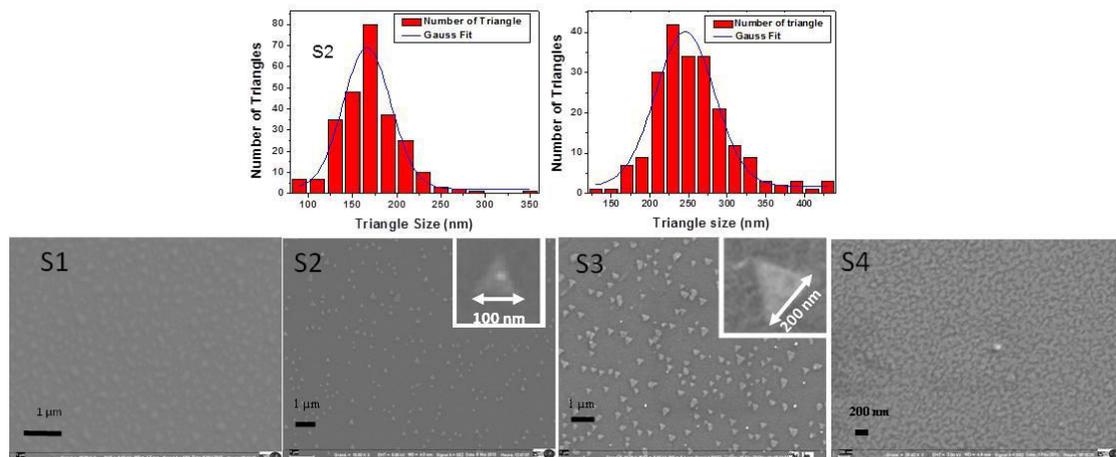


Figure IV.7. Images MEB d'un film de cobalt de 3 nm, (S1) sans recuit thermique, (S2) recuit à 450 °C et (S3) recuit à 650 °C. La taille des triangles augmente avec la température de recuit. (S4) le cobalt de 3 nm recuit à 650 °C après un traitement par plasma H₂ pendant 10 minutes. Le temps total (prétraitements thermique et plasma) est de 30 minutes.

La Figure IV.7 montre l'évolution de la morphologie de surface dans le cas du film de 3 nm d'épaisseur. Les images de microscopie électronique montrent, que la surface du film Co se réorganise en plots triangulaires lorsque celle-ci est traitée à 450 °C (S2), d'une taille moyenne de 100 nm, comme le montre l'histogramme correspondant déduit d'une analyse d'image. Les triangles Co semble être assez uniformes. L'augmentation de la température de recuit à 650 °C augmente la taille de ces triangles (S3), dont le côté présente une valeur moyenne de l'ordre de 200 nm, assez régulièrement disposés sur la surface, suggérant un processus de diffusion des atomes Co à la surface du substrat Si, comme schématiquement exposé à la Figure IV.8.

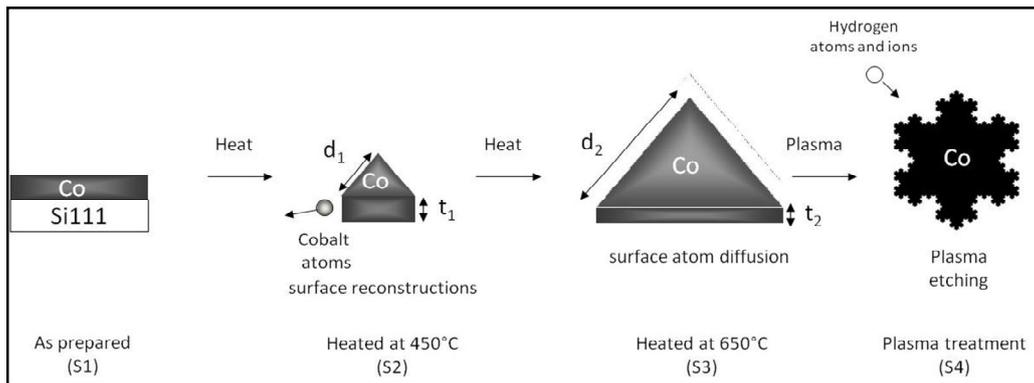


Figure IV.8. Représentation schématique de la reconstruction de surface par des prétraitements thermiques et de plasma.

Effet du plasma sur la nanostructuration du catalyseur

Avant l'allumage du plasma, les films minces de cobalt subissent un recuit sous vide secondaire pendant 10 min. Ce dernier est poursuivi par un autre traitement sous plasma d'hydrogène pendant une durée de 10 min. Afin de cerner l'effet du plasma sur la morphologie de la surface, nous avons comparé la morphologie des films non traité (S1), traité à 450 °C (S2) et traité à 650 °C (S3) et celle du film traité par plasma d'hydrogène (S4) (Figure IV.7). Comme nous l'avons montré au paragraphe précédent, la morphologie change avec le traitement de recuit. Nous montrons qu'elle change également avec la présence du plasma d'hydrogène.

La nucléation des atomes de cobalt est conditionnée par la minimisation de l'énergie totale du système [JIR1990], [WEN1996], [JIR1992], [GAD2005], donc l'énergie de surface est produite par la mobilité des atomes de cobalt pendant le prétraitement plasma.

Lorsque le plasma est appliquée, les ions hydrogène très réactifs et des espèces neutres issues du plasma atteignent le substrat. Les ions se déplacent directionnellement, en réponse au champ électrique, et les espèces neutres se déplacent selon une distribution de Maxwell normale. Il en résulte un processus de décapage/dépôt du Co qui conduit aux structures fractales de la Figure IV.7. (S4). Donc, en présence du plasma, des nanostructures plus complexes sont générées par réorganisation des triangles de base qui, par coalescence, finissent par engendrer des structures fractales selon un schéma qualitatif représenté sur la Figure IV.8.

Ce travail a porté sur la croissance des îlots de Co en fonction de la température du recuit et de plasma d'hydrogène, il nous a permis de comprendre

qualitativement la formation de réseaux d'îlots triangulaires Co en fonction de ces paramètres. La morphologie de ces îlots change en présence d'un plasma d'hydrogène, des formes fractales sont alors obtenues sur toute la surface.

Influence des prétraitements sur les propriétés magnétiques des couches de cobalt

Nous venons de voir que nous pouvons créer plusieurs types d'îlots de cobalt, simplement en faisant varier la température du recuit et par la présence du plasma pendant le traitement. Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés magnétiques statiques de ces différents types de nanostructures et tenter de les corrélérer à la forme et la taille des nanostructures observées.

Nous avons réalisé des cycles d'hystérésis à la température ambiante pour tous les échantillons. Nous présentons ici les résultats obtenus sur les films Co de 3 nm d'épaisseur, recuit à 650 °C (S3) et soumis à un traitement de plasma H₂ (S4), avec un champ externe appliqué dans la plan des échantillons. Le film continu déposé présente un faible champ coercitif H_c (non présenté ici). Après un recuit de 650 °C, il se forme un réseau périodique de triangles Co de taille nanométriques sur la surface de l'échantillon (S3). Le cycle correspondant présente un champ coercitif plus élevée d'environ 7 mT (70 Oe) (Figure IV.9a). En présence d'un traitement plasma H₂, la morphologie de la surface présente une forme plus complexe, avec des îlots et clusters couvrant l'ensemble de la surface. Nous observons une très forte augmentation de H_c jusqu'à 150 mT (1500 Oe) (Figure IV.9b). Nous notons également une augmentation de la rémanence. La courbure du cycle observée peut être associée à la distribution des dimensions des triangles, aux inhomogénéités, aux interactions dipolaires entre îlots et aux défauts de structure. Le retournement d'aimantation ne se produit pas alors à la valeur du champ coercitif mais il existe une distribution des champs de retournement. Il a été rapporté que la formation d'îlots de cobalt sous forme de triangles joue un rôle important dans l'augmentation du caractère carré du cycle d'aimantation du cobalt déposé sur le système rubrene/Si(100) [HSU2013].

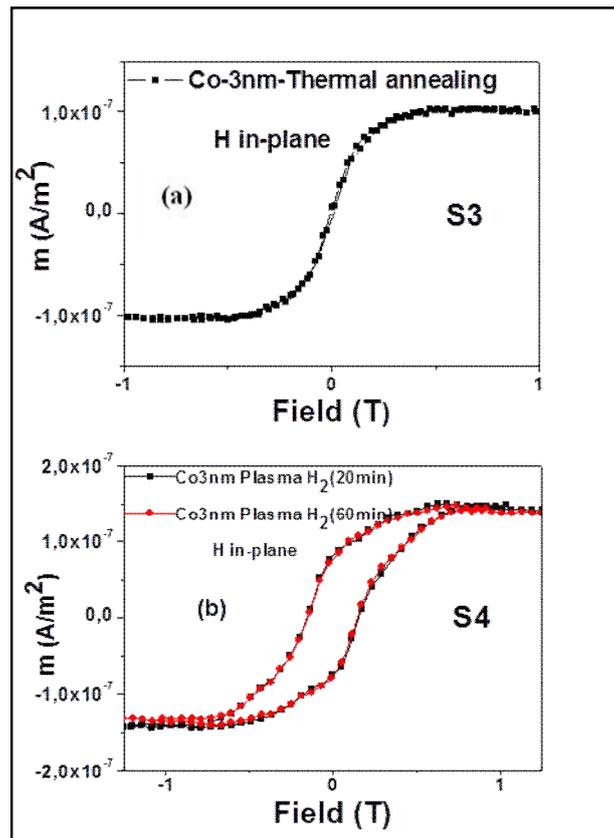


Figure IV.9. Cycles d'hystérésis dans le plan pour (a) échantillon recuit à 650 °C, (b) échantillon soumis à un traitement de plasma H₂ pour deux durées différentes: 20 minutes (symboles noirs) et 60 minutes (symboles rouges). Un champ coercitif supérieur est observé pour l'échantillon soumis à un traitement au plasma H₂

Afin d'analyser qualitativement les mesures magnétiques; nous avons effectué des calculs numériques sur des assemblées modèles (Figure IV.10). Le grand triangle (S1) simule le film continu; sa taille est de 436 nm, correspondant à une superficie de 0,082 μm^2 , et son épaisseur est de 3 nm; la taille du grand triangle a été choisie afin de permettre la configuration d'aimantation multi-domaine comme attendu dans une couche continue. Les trois petits triangles simulent le film recuit à 650 °C (S3) avec un taille de triangle de 145 nm, correspondant à une superficie totale de 0,027 μm^2 . Leur épaisseur est de 9 nm afin de maintenir le volume total constant. L'étoile de Koch simule la structure complexe obtenue après traitement plasma H₂ (S4); l'étoile est générée à partir d'un triangle de taille 218 nm; de chaque côté, un triangle de taille trois fois plus petite taille est ajouté; cette procédure est appliquée quatre fois; la superficie totale est de 0.032 μm^2 ; l'épaisseur de l'étoile est donc de 7,6 nm afin de

toujours maintenir le volume total constant. Le champ magnétique a été appliqué dans la direction d'un côté du grand triangle. Ces simulations micromagnétiques ont été menées à l'aide du logiciel OOMMF (Object Oriented Micro Magnetic Framework : (<http://math.nist.gov/oommf>)), qui intègre numériquement l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert. Dans notre cas, les simulations ont été réalisées en utilisant les paramètres suivants correspondant au cobalt volumique: une aimantation à saturation $M = 1400 \times 10^3$ A/m, une constante d'échange $A = 13 \times 10^{-12}$ J/m ($=13 \times 10^{-7}$ erg/cm) et une taille de cellule de 2 nm inférieure à la longueur d'échange (≈ 5 nm). Le domaine de calcul est un rectangle de dimensions : 640 nm \times 480 nm, dans les trois cas, afin de garder les mêmes bases de calcul. La zone magnétique est obtenue à partir d'un masque numérique. Les cycles obtenus sont présentés sur la Figure IV.10.

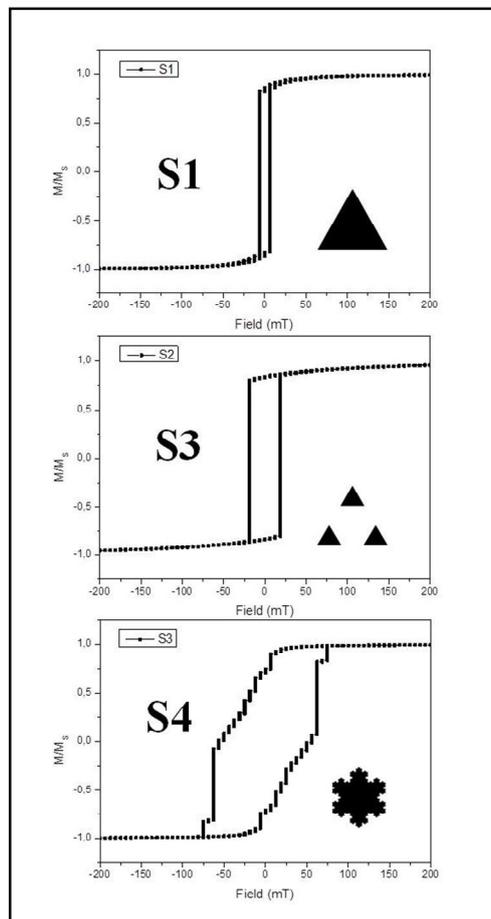


Figure IV.10. Cycles d'hystérésis, dans le plan, calculés pour un grand triangle simulant la couche continue (a), des triangles petits éloignés simulant le film recuit à 650° C (b) et une étoile de Koch simulant la structure complexe obtenue après le traitement plasma H₂ (c).

Comme attendu, le champ coercitif du triangle large est petit comme observé pour le film continu. En effet, dans un domaine large une structure d'aimantation multi-domaines est possible ce qui facilite le retournement de l'aimantation près des bords. La diminution de la taille produit une augmentation du champ coercitif: le retournement de l'aimantation est entravé par le champ généré par les « charges » magnétiques sur les bords des triangles : une configuration multi-domaine est alors difficilement réalisable et le champ démagnétisant augmente lorsque la taille diminue, comme illustré sur la Figure IV.11. Dans le cas de l'étoile de Koch (S4), le périmètre augmente sensiblement conduisant à une augmentation drastique du champ coercitif : comme dans le cas des petits triangles, la taille de l'étoile de Koch empêche la formation d'une structure multi-domaines et l'augmentation de la « charge » magnétique donne lieu à un fort champ démagnétisant.

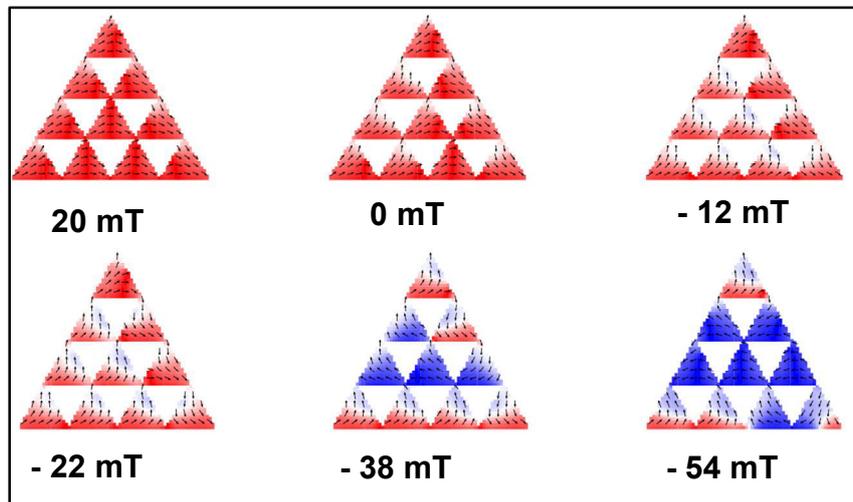


Figure IV.11. Configurations de l'aimantation calculées pour les petits triangles proches, pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué. La grande densité de triangles induit de grands champs dipolaires. Le coût en énergie pour provoquer un retournement de l'aimantation est alors très élevé, conduisant à un large champ coercitif.

En résumé, nos simulations numériques reproduisent qualitativement les observations expérimentales. Néanmoins une analyse plus pointue au sujet du comportement de l'aimantation des films Co/SiO₂/Si(111) soumis à un recuit et à un traitement plasma H₂ nécessite de considérer des structures fractales plus réalistes et de prendre en compte de possibles effets de modifications structurales et de composition.

IV.1.2.1 Cas du catalyseur palladium/cobalt (Pd/Co)

L'oxydation des particules ferromagnétiques ou la formation de carbures peut dégrader les propriétés des nanotubes hybrides au cours du temps. Par conséquent, leur combinaison avec des métaux nobles est très intéressante à des fins d'application. Plusieurs groupes ont déjà accompli la croissance de NTC terminés par nanoparticules bimétalliques, par exemple, PdCo et FePt. Des nanoparticules bimétalliques en présence du palladium sont des candidats idéaux, car, Pd est chimiquement stable et peut devenir ferromagnétique. [SEE2003]. Fujita *et al.* [FUJ2007] ont récemment rapporté la croissance des NTC terminés par des nanocomposites PdCo.

Nous avons utilisé dans cette partie des bicouches minces Pd (6 nm)/Co (9 nm) réalisées par évaporation par faisceau d'électrons.

Effets de la température de recuit et du plasma

Nous avons procédé aux mêmes traitements que pour les couches de cobalt. Après dépôt des bicouches Co/Pd, elles ont été recuites à 700 °C sous vide puis soumises à un plasma H₂. Les images MEB-FEG de la Figure IV.12 donnent un aperçu de la morphologie de la surface de l'empilement après recuit, sans plasma (a) et avec plasma (b).

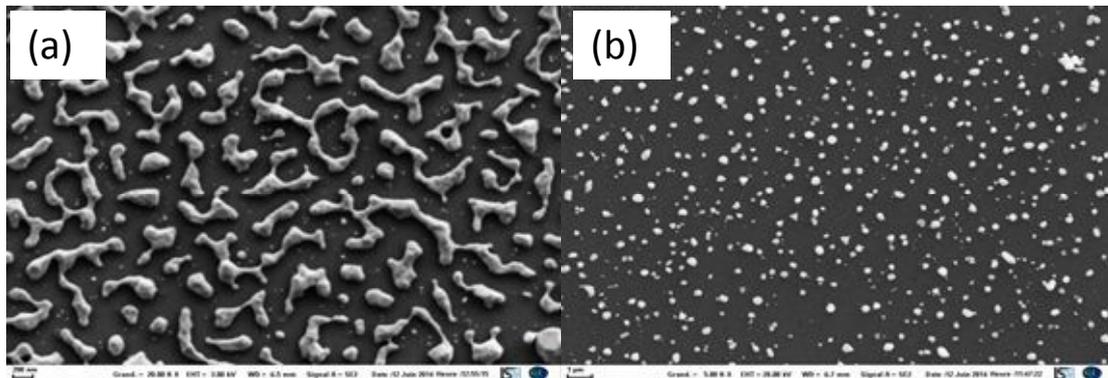


Figure IV. 12. Aperçu de la morphologie de la surface de l'empilement après recuit sans plasma (a) et avec plasma (b).

On observe dans ce cas que le plasma a permis la formation de nanoparticules, majoritairement sphériques, alors qu'après un recuit seul, sans plasma, on observe des agrégats allongés. Ce résultat montre que, pour cette épaisseur cumulée, le plasma a

permis de réduire le temps de prétraitement nécessaire à l'obtention de nanoparticules séparées. Nous pouvons constater que la présence du plasma d'hydrogène est suffisante pour réorganiser la surface du catalyseur sans générer de défauts ou de gravure au niveau du substrat. En effet, le plasma favorise une meilleure mobilité des atomes de cobalt et une réorganisation en îlots. L'épaisseur de la couche de catalyseur peut modifier la forme et la taille des îlots pendant le traitement thermique. Notons que l'épaisseur des bicouches minces utilisées est de l'ordre de 15 nm.

IV.2 Croissance de NTC hybrides avec le cobalt comme catalyseur

IV.2.1 Effet de l'épaisseur sur la croissance des nanotubes

Nous avons utilisé les films de cobalt d'épaisseur 1, 3 et 10 nm. La procédure de croissance des nanotubes s'articule sur les étapes suivantes, déjà présentées: dépôt du catalyseur, prétraitement thermique sous vide ($T_{\text{substrat}}=750\text{ }^{\circ}\text{C}$) provoquant l'éclatement de la couche Co en îlots nanométriques, réduction sous plasma H_2 et croissance des nanotubes en présence des précurseurs gazeux CH_4 , H_2 et O_2 .

Les observations au MEB-FEG après la phase de croissance des NTC sont rapportées sur la Figure IV.13.

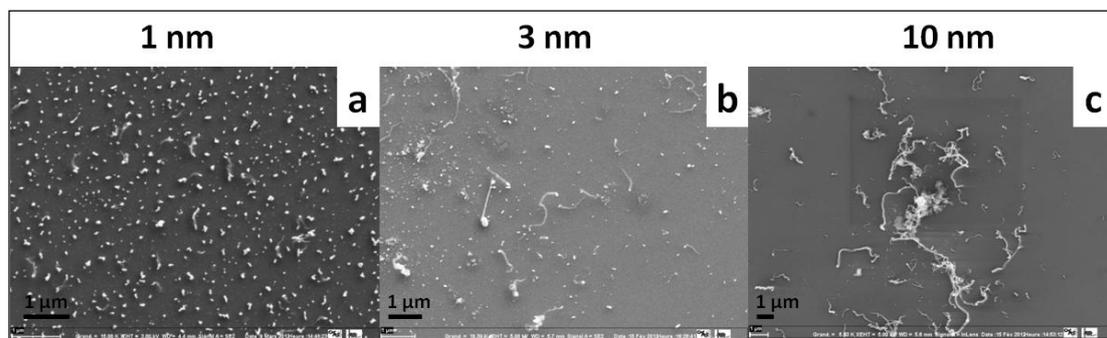


Figure IV.13. Images de nanotubes obtenus après la phase de croissance en présence du catalyseur Co, pour les trois épaisseurs 1 nm (a), 3 nm (b) et 10 nm (c).

On observe pour une épaisseur de catalyseur de 10 nm (c) un ensemble de tubes de longueur supérieure au micromètre. Les nanotubes semblent en moyenne de longueur plus grande que dans le cas des épaisseurs de 1 et 3 nm. Les particules catalytiques sont également visibles. Pour la synthèse réalisée sur une épaisseur de 3 nm de cobalt (b), nous remarquons, sur l'ensemble de la surface, une augmentation de la densité

des nanotubes, qui semble se confirmer pour une épaisseur de 1 nm (a). La diminution de la densité des nanotubes avec l'augmentation de l'épaisseur a déjà été observée par plusieurs auteurs [CHO2003], [NER2003]. Toutefois, nous remarquons que la densité des nanotubes reste faible quelle que soit l'épaisseur.

En présence d'une barrière de diffusion (ici la fine couche SiO_2), l'interaction de la particule catalytique avec son matériau de contact est faible (contact SiO_2). Cela permet la croissance à partir du bout du nanotube, comme le montre la Figure IV.14., sinon cette croissance se fera à partir de la base (contact Si).

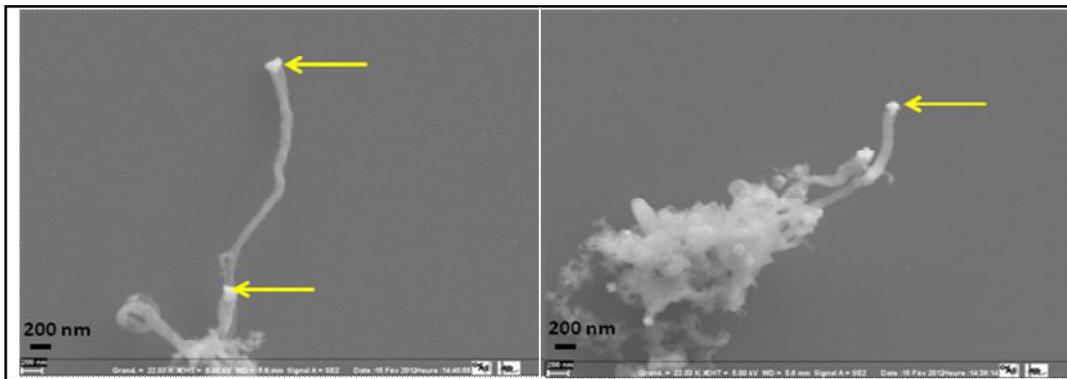


Figure IV.14. Image représentative des nanotubes hybrides Co-NTC obtenus. Les flèches indiquent les nanoparticules Co suspendues au bout des NTC.

Ces deux processus de croissance sont schématisés sur la Figure IV.15.

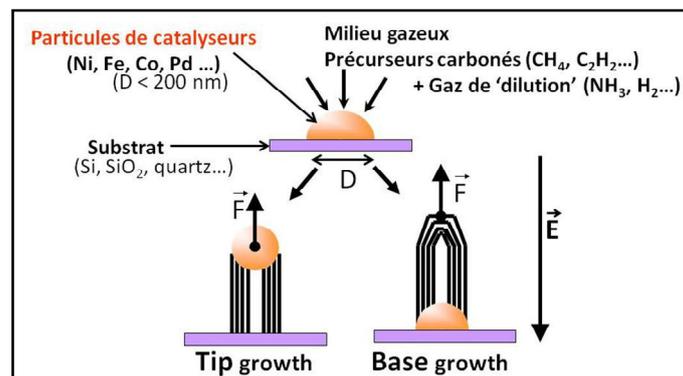


Figure IV.15. Schéma représentant les mécanismes de croissance « Tip growth » et « Base growth ».

Il est donc possible de contrôler l'interaction, par l'utilisation ou non d'une barrière de diffusion sous le catalyseur. Dans le cas général, L'apparition d'un mode ou de l'autre dépend essentiellement de l'interaction existant entre le catalyseur et le substrat. En utilisant un matériau diélectrique (notre cas) ou réfractaire comme substrat (SiO_2 , TiN, Cr), les interactions sont faibles et le mécanisme « tip-growth » est généralement observé [REN1998], [PAR2002], [CHO2003]. Par ailleurs, la surface d'interaction entre le substrat et le catalyseur joue aussi un rôle. Il a été montré dans le cas de catalyseurs non isolés mais en contact direct avec le substrat que les forces d'adhésions avec le substrat sont trop importantes pour observer le décollement du métal et ainsi observer le mécanisme « tip-growth » [SON2004]. Au contraire, dans le cas par exemple d'un substrat de silicium, la formation d'un siliciure favorise le mode « base-growth » [CHO2002], [BOW2000], [GOH2007].

Notre approche expérimentale se traduit à la fin de la croissance par une faible densité de nanotubes de carbone portant au sommet des nanoparticules de cobalt. Les tensions superficielles ne semblent pas favorables dans le cas du cobalt à son « aspiration » à l'intérieur du nanotube. On pourrait penser qu'il y a probablement une partie de carbures CCO du fait de la présence de carbone dans la réaction du gaz, néanmoins les carbures de cobalt sont instables au-dessus de 773 °K [MA2003], bien en dessous de la température de notre expérience. D'un autre côté, l'alignement vertical des nanotubes est médiocre. Pour apporter des réponses à ce problème, des études préliminaires de synthèse de nanotubes hybrides en présence d'un champ électrique (bias) ont été entamées au laboratoire et feront l'objet d'autres travaux. Il est à noter qu'une synthèse par pyrolyse d'aromatiques en présence de cobaltocène conduit à de meilleurs taux de remplissage de nanotubes MWNT par le cobalt, grâce à l'état gazeux du catalyseur [KOZ2004]. En outre, les nanotubes obtenus sont bien alignés.

IV.2.2 Propriétés magnétiques statiques

Nous avons procédé à des mesures de cycles d'hystérésis pour les trois couches d'épaisseur 1, 3 et 10 nm, après croissance des nanotubes, dans les deux

configurations où le champ magnétique est appliqué dans le plan du film et perpendiculairement à ce plan.

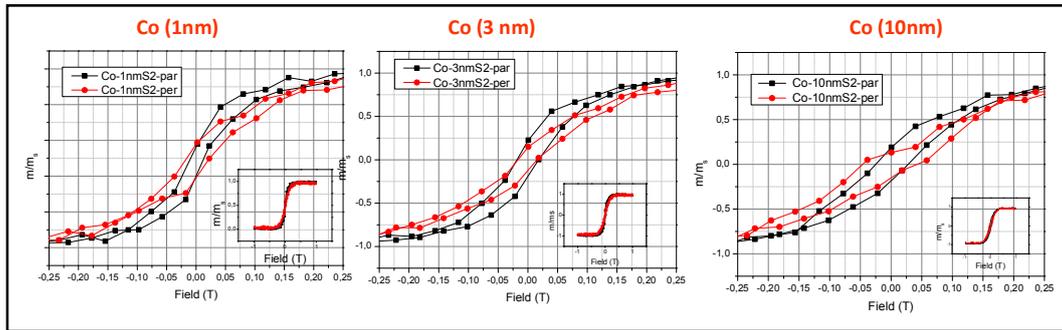


Figure IV.16. Cycles d'hystérésis pour les trois couches d'épaisseur 1, 3 et 10 nm dans les deux configurations où le champ magnétique est appliqué dans le plan du film (noir) et perpendiculairement à ce plan (rouge).

On peut observer que les cycles parallèles et perpendiculaires sont assez semblables, typiques d'une réponse ferromagnétique, et ce quelle que soit l'épaisseur. Le champ coercitif H_c est de l'ordre de 25 mT (250 Oe). Pour comparaison le H_c du cobalt volumique de structure hexagonale (hcp) est de 1 mT (10 Oe) [CHIK1964]. On peut en conclure qu'il n'y a pas d'effet d'anisotropie de forme marqué lié à une orientation géométrique préférentielle des nanotubes (absence d'un axe facile le long des nanotubes), ce qui aurait tendance à aller dans le sens d'un produit de synthèse final avec majoritairement des nanotubes supportant des particules magnétiques sphériques à leur bout. Notons qu'il est bien connu que la coercivité augmente avec la réduction de la taille des objets [BER1998]. Le manque de verticalité des nanotubes ne permet néanmoins pas de discriminer les directions parallèle et perpendiculaire. A la rémanence, l'aimantation est de l'ordre de 25 à 30% de sa valeur à la saturation, ce qui n'est pas attendu pour une nanoparticule monodomaine avec une anisotropie uniaxiale bien définie. Ceci peut être associé à une structure en domaines favorisée par la taille des nanoparticules (moins d'une centaine de nm) et à de probables interactions dipolaires.

IV.3 Croissance de NTC hybrides avec le palladium/cobalt comme catalyseur

Nous avons montré dans la section précédente que le cobalt seul comme catalyseur ne permet pas d'obtenir une densité de NTC raisonnablement grande et une

bonne orientation verticale. Nous allons dans cette section aborder la croissance des nanotubes de carbone hybrides par PECVD à partir du catalyseur Co/Pd d'après les travaux de l'équipe. Le schéma de l'empilement est présenté sur la Figure IV.7 (c). Les observations de microscopie électronique (MEB) à l'issue du procédé de synthèse des nanotubes (NTC) montrent que l'adjonction d'une couche de palladium comme catalyseur avec le cobalt conduit à une nette amélioration de la densité et de l'alignement des NTC, comme illustré sur la Figure IV.17. Nous obtenons une forêt de nanotubes (panel de droite) sur toute la surface du substrat représenté par la zone noire (panel de gauche). La densité des nanotubes est très largement supérieure à celle obtenue avec le cobalt comme seul précurseur.

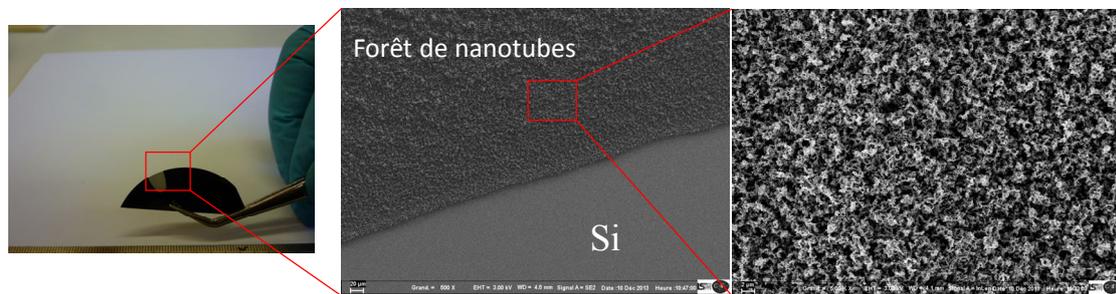


Figure IV.17. Panel gauche : Image de l'échantillon après la synthèse des nanotubes hybrides. Noter le fait que la croissance se fait sur toute la surface du wafer. Panel central : frontière entre forêt des nanotubes et le substrat, la trace claire est laissée par les pinces qui bloquent l'échantillon sur le porte-substrats. Panel de droite : aperçu d'une zone de NTC hybrides montrant la forte densité des nanotubes.

Une observation à une échelle plus fine (Figure IV.18) montre que certains nanotubes sont partiellement remplis alors que d'autres semblent porter des nanoparticules à leur bout. La nature du matériau à l'intérieur des nanotubes ou à leur bout peut être du cobalt séparé de palladium [HAY2007] comme le montre la Figure IV.19, du cobalt entouré de palladium [FUJ2007] ou bien un composé CoPd [ROA2010]. Notons que des nanoparticules de carbure de cobalt CCoPd ont été observées par ablation laser pulsée de poudres de cobaltocène à température ambiante [HUH2006].

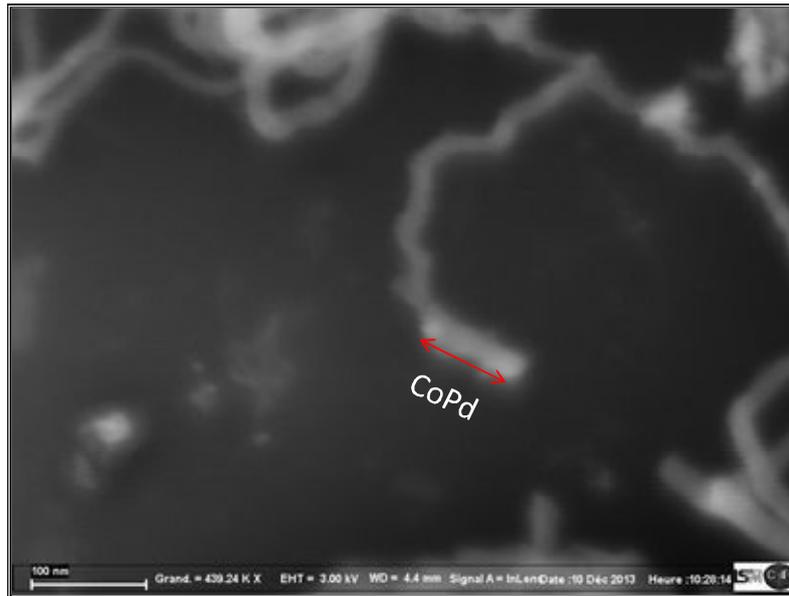


Figure IV.18. Image MEB-FEG de quelques nanotubes remplis par un composé CoPd.

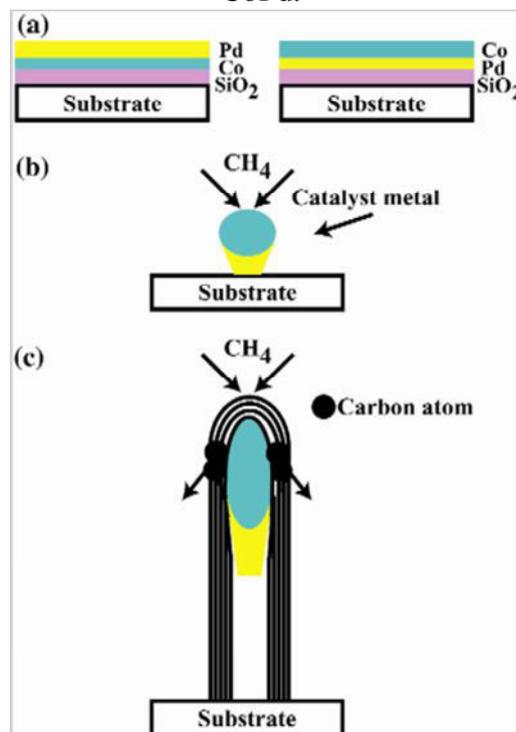


Figure IV.19. Modèle proposé pour la croissance des MWCNTs remplis de nanofils Co/Pd. (a) Deux bicouches Pd/Co et Co/Pd sont déposées sur substrat de Si/ SiO₂, (b) Transformation de la couche catalyseur métallique en nanoparticules par prétraitement, (c) Décomposition du CH₄ sur la surface du catalyseur. D'après [HAY2007].

Les images de microscopie électronique par transmission (MET) (Figure IV.20) montrent un enchevêtrement de nanotubes (a) avec un contraste (gris foncé-noir) correspondant au CoPd. Le panel (b) montre une nanoparticule CoPd agrégée à un nanotube.

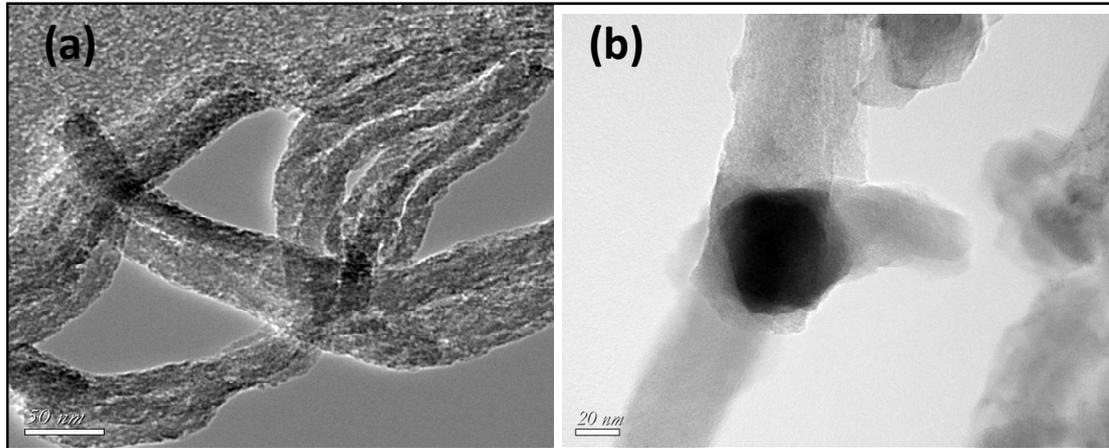


Figure IV.20. Images MET de quelques nanotubes de carbone avec le composé CoPd.

Le spectre Raman réalisé sur l'échantillon synthétisé CoPd/NTC sans substrat de silicium est représenté à la Figure IV.21. On distingue clairement, deux bandes à 1330 et 1577 cm^{-1} qui sont attribuées aux bandes G et D des nanotubes de carbone. La bande D, qui représente la bande des défauts, est importante proportionnellement à la bande G. Ceci indique la présence des défauts de structure. On n'observe pas également de modes de respiration (RBM) entre 150 et 300 cm^{-1} dans ce spectre, ceci indique l'absence de SWCNT sur cet échantillon et que les tubes sont des NTC multi-parois.

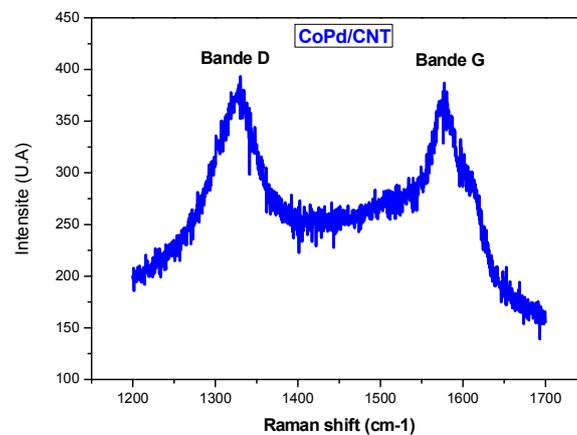


Figure IV.21. Spectre RAMAN réalisé sur l'échantillon CoPd/CNT.

IV.3.1 Propriétés magnétiques statiques

Des mesures de cycles d'hystérésis ont été réalisées après dépôt de nanotubes. La Figure IV.22 présente les cycles obtenus avec un champ magnétique appliqué dans le plan et en dehors du plan, à température ambiante.

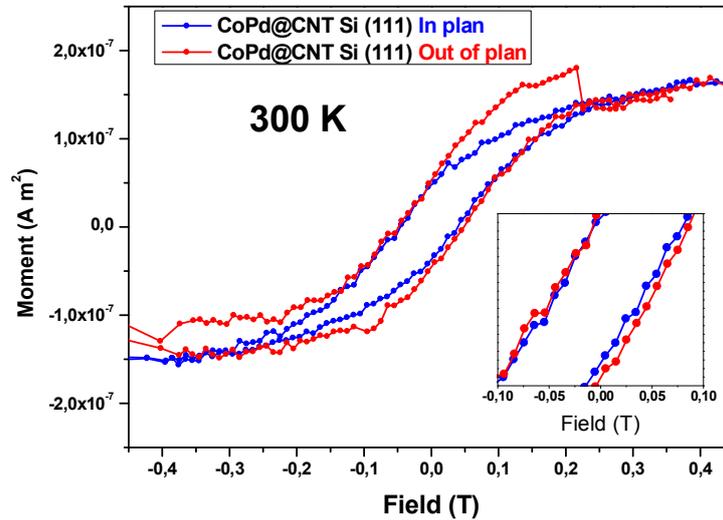


Figure IV.22. Cycles obtenus avec un champ magnétique appliqué dans le plan et en dehors du plan, à température ambiante.

Comme observé sur la Figure IV.22, les hybrides CoPd exhibent un comportement ferromagnétique avec un champ coercitif légèrement plus grand en configuration perpendiculaire (≈ 46 mT (460 Oe)) que parallèle (≈ 40 mT (400 Oe)). Une toute petite différence dans la forme des cycles est également observée entre les deux configurations pouvant être associée à une anisotropie magnétique uniaxiale (direction un peu plus facile selon l'axe des nanotubes) provenant aussi bien d'une petite contribution magnétocristalline que de forme à l'anisotropie. Ce comportement tendrait à prouver indirectement qu'une proportion des nanotubes verticaux est bien remplie par un composé CoPd. Néanmoins il n'est guère aisé d'en estimer le taux. Nos résultats sont en accord avec ceux rapportés par Roa *et al.* [ROA 2010]. Comme mentionné dans le cas des hybrides nanotubes-cobalt, on note une augmentation sensible de la coercitivité, liée aux effets de taille, en comparaison avec des films continus CoPd électrodéposés (≈ 4 mT (40 Oe) [ZAN1994]. On peut également invoquer ici une contribution liée à l'anisotropie de forme (grand rapport de forme)

agissant sur le CoPd encapsulé. Il est bien connu que les anisotropies de forme contribuent à stabiliser un ordre magnétique contre les fluctuations magnétiques à ces dimensions réduites, comme dans le cas de nanofils ferromagnétiques de diamètre inférieur à 10 nm [BON2014], ou des nanotubes monofeuillets remplis par du Fer par voie humide [BOR2006]. L'amélioration de l'alignement des nanotubes hybrides à l'aide d'un bias permettra d'atteindre des coercivités importantes comme ce fut observé par exemple dans le cas de nanotubes de carbone rempli par Fe par thermolyse de C₆₀ à 900-1050 °C en présence de ferrocène [GRO1999] ou par décomposition du ferrocène par procédé CVD à source liquide [HAM2006].

Des mesures de cycles d'hystérésis ont également été menées à une température de 200 K (Figure IV.23).

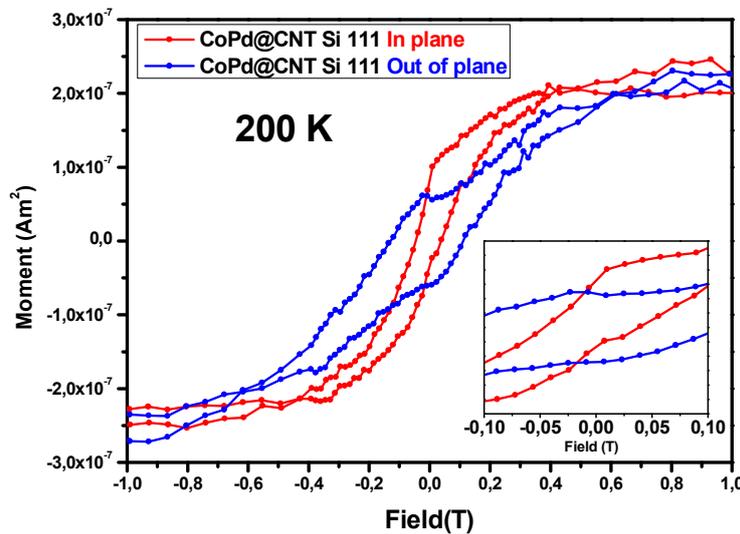


Figure IV.23. Cycles obtenus avec un champ magnétique appliqué dans le plan et en dehors du plan, à 200 K.

On peut noter une augmentation de la coercivité pour les deux configurations lorsque la température décroît (≈ 100 mT (1 kOe) et ≈ 50 mT (500 Oe), respectivement) confirmant la présence d'une anisotropie liée probablement à l'orientation géométrique des nanotubes, en accord avec les résultats de la littérature pour des nanotubes multifeuillets remplis par le Fe [GRO1999], [MUH2003], [KAR2005], par le Co [AHM2011] ou par du FeCo [ELÍ2005]. Il est à noter, dans ce sens, l'augmentation du champ coercitif plus marquée en configuration perpendiculaire.

IV.4 Conclusions

La technique PECVD a été utilisée comme méthode de croissance pour l'obtention de nanotubes hybrides en présence de catalyseurs Co et Co/Pd. La nanostructuration du catalyseur est une étape incontournable pour la fabrication et la croissance de nanotubes.

L'étude consacrée à la nanostructuration du catalyseur Co en fonction de l'épaisseur, de la température de recuit nous a permis de comprendre qualitativement la formation de réseaux d'îlots triangulaires Co en fonction de ces paramètres. La morphologie de ces îlots change en présence d'un plasma d'hydrogène ; des formes fractales sont alors obtenues sur toute la surface. Les propriétés magnétiques statiques de ces différents types de nanostructures ont été corrélées à la forme et à la taille des nanostructures observées. La phase de croissance des nanotubes hybrides se traduit en fin de processus par une faible densité de nanotubes de carbone portant au sommet des nanoparticules de cobalt. Les mesures de cycles d'hystérésis, typiques d'une réponse ferromagnétique, montrent un champ coercitif H_c nettement supérieur à celui d'un film continu. La forte ressemblance entre les configurations champ parallèle ou perpendiculaire au substrat tendrait à montrer l'absence d'effet d'anisotropie de forme marqué lié aux nanotubes dans ce cas.

Dans le cas du catalyseur Co/Pd, le plasma a permis la formation de nanoparticules, majoritairement sphériques, alors qu'après un recuit seul, sans plasma, donne des agrégats allongés. Il semble ainsi que, pour cette épaisseur cumulée, le plasma a permis de réduire le temps de prétraitement nécessaire à l'obtention de nanoparticules séparées. La phase de croissance des nanotubes hybrides révèle en fin de processus que l'adjonction d'une couche de palladium comme catalyseur avec le cobalt conduit à une nette amélioration de la densité, du remplissage et de l'alignement des nanotubes. Les mesures de cycles d'hystérésis à 300 K mettent en évidence la contribution d'une anisotropie de forme (axe facile d'aimantation selon l'axe des nanotubes) que l'on peut associer à l'orientation géométrique des nanotubes par rapport au substrat. Les mesures à 200 K semblent confirmer ce comportement.

IV.5 Bibliographie

A

[AHM2011] Naeem Ahmad, J. Y. Chen, Javed Iqbal, W. X. Wang, W. P. Zhou and X. F. Han, Temperature dependent magnetic properties of Co nanowires and nanotubes prepared by electrodeposition method, *J. Appl. Phys.* 109, 07A331, 2011.

B

[BER1998] G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism*, Academic Press, San Diego, 1998.

[BON2014] J.F. Bonilla, Nanofils auto-assemblés de Co, Ni et alliages CoNi : croissance, structure et propriétés magnétiques, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2014.

[BOR2006] E. Borowiak-Palen, E. Mendoza, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, T. Gemming, J. Nogues, V. Skumryev, R.J. Kalenczuk, T. Pichler, S.R.P. Silva, Iron filled single-wall carbon nanotubes – A novel ferromagnetic medium, *Chemical Physics Letters* 421 129–133, 2006.

[BOW2000] C. Bower, O. Zhou, Wei Zhu, D. J. Werder, S. Jin, Nucleation and growth of CNTs by microwave plasma chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*, 77 2767, 2000.

C

[CHH2001] K.B.K. Chhowalla, C. Teo, N.L. Ducati, G.A.J. Rupesinghe, A.C. Amaratunga, D. Roy Ferrari, W.I J. Robertson, Milne Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using PECVD, *Journal of Applied Physics* ,90, 5308, 2001.

[CHIK1964] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, Wiley, New York, 1964.

[CHO2003] J. H. Choi, T. Y. Lee, S. H. Choi, J. H. Han, J.-b. Yoo, C.-Y. Park, Jung, T.; Yu, S. G.; Yi, W; Han, I.-T.; Kim, J. M. Control of carbon nanotubes density through Ni nanoparticle formation using thermal and NH₃ plasma treatment. *Diam. Relat. Mater* 12, 794, 2003.

[CHO2002] G.S. Choi, Y.S. Cho, S.Y. Hong, J.B. Park, K.H. Son, D.J. Kim, Carbon nanotubes synthesized by Ni-assisted atmospheric pressure thermal CVD, *Journal of Applied Physics* 91, 3847, 2002.

[CHO2003] H.C. Choi, S. Kundaria, D. Wang, A. Javey, Q. Wang, M. Rolandi, H. Dai, Efficient formation of iron nanoparticle catalysts on silicon oxide by hydroxylamine for carbon nanotube synthesis and electronics, *Nano Letter* 3 157, 2003.

[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.

E

[ELÍ2005] A. L. Elías, J. A. Rodríguez-Manzo, M. R. McCartney, D. Golberg, A. Zamudio, S. E. Baltazar, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, L. Gu, C. C. Tang, D. J. Smith, Y. Bando, H. Terrones and M. Terrones, Production and Characterization of

Single-Crystal FeCo Nanowires Inside Carbon Nanotubes, *Nanoletters* 5, 467–472, 2005.

F

[FU2006] T.Y. Fu, J.S. Tsay, M.H. Lin, Y.D. Yao, Influences of the interfacial state between Co and a Si substrate on the magnetic properties of Co/Si(111) films *J. Magn. Mater.* 304,128, 2006.

[FUJ2007] T. Fujita, Y. Hayashi, T. Tokunaga, T. Butler, N. L. Rupesinghe, K. B. K. Teo, and G. A. J. Amaratunga, Encapsulation of Segmented Pd-Co Nanocomposites into Vertically Aligned Carbon Nanotubes by Plasma-hydrogen-induced Demixing, *Appl. Phys. Lett.* 90, 133116, 2007.

G

[GAD2005] P.R. Gadkari, A.P. Warren, R.M. Todi, R.V. Petrova, K.R. Coffey, Comparison of the agglomeration behavior of thin metallic films on SiO₂, *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 1152-1161, 2005.

[GAR2008] R. K. Garg, S. S. Kim, D. B. Hash, J. P. Gore, T. S. Fisher, Effects of Feed Gas Composition and Catalyst Thickness on Carbon Nanotube and Nanofiber Synthesis by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition *J.Nanos. Nanotec.*, 8 3068, 2008.

[GOH2007] Aurélien Gohier, cinétique de croissance de nanotubes de carbone mono-parois et multiparois orientés par procédé plasma, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2007.

[GRO1999] N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires, *Applied Physics Letters* 75, 21, 3363-3365, 1999.

H

[HAM2006] S. Hampel, A. Leonhardt, D. Selbmann, K. Biedermann, D. Elefant, Ch. Müller, T. Gemming, B. Büchner, Growth and characterization of filled carbon nanotubes with ferromagnetic properties, *Carbon* 44 2316–2322, 2006.

[HOF2005] S. Hofman, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Roberston, C. Ducati, Effects of catalyst film thickness on plasma-enhanced carbon nanotube growth, *J. Appl. Phys.* 98, 034308, 2005.

[HSU2013] C.Y. Hsu, C.H.T. Chang, W.H. Chen, J.L. Tsai, J.S. Tsay, Comparative studies of magnetic properties of Co films on annealed and unannealed rubrene/Si(100), *J. Alloys Comp.* 576, 393-397, 2013.

[HU2004] M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama, and T. Okubo, Morphology and Chemical State of Co-Mo Catalysts for Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes Vertically Aligned on Quartz Substrates, *Journal of Catalysis*, vol. 225, pp. 230-239, 2004.

[HUH2006] S. H. Huh and A. Nakajima, Laser synthesis and magnetism of amorphous iron and cobalt carbide nanoparticles with carbon onion, *J. Appl. Phys.* 99, 064302, 2006.

[HAY2007] Y. Hayashi, T. Fujita, T. Tokunaga, K. Kaneko, T. Butler, N. Rupesinghe, J.D. Carey, S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, Encapsulation of Co and Pd multi-metal nanowires inside multiwalled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition, *Diamond & Related Materials*, 16 1200–1203, 2007.

I

[IJJ1991] S.Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon., *Nature* 354, 56 –58, 1991.

J

[JIR1990] E. Jiran and C. V. Thompson, Capillary instabilities in thin-films, *Journal of Electronic Materials*, vol. 19, no. 11, pp. 1153 - 1160, 1990.

[JIR1992] E. Jiran and C.V. Thompson, Capillary instabilities in thin, continuous films, *Thin Solid Films*, 208, 23, 1992.

K

[KAR2005] S. Karmakar, Surinder M. Sharma, M. D. Mukadam, S. M. Yusuf and A. K. Sood³, Magnetic behavior of iron-filled multiwalled carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 97, 054306, 2005.

[KOZ2004] Radinka Kozhuharova, Manfred Ritschela, Dieter Elefanta, Andreas Graffa, Albrecht Leonhardt, Ingolf Möncha, Thomas Mühla, Stefka Groudeva-Zotova, Claus M. Schneiderb, Well-aligned Co-filled carbon nanotubes: preparation and magnetic properties, *Applied Surface Science*, 238 355–359, 2004.

M

[MA2003] Xicheng Ma, Yuanhua Cai, Xia Li, Shulin Wen , Growth and microstructure of Co-filled carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering A357* 308-313, 2003.

[MUH2003] T. Mühl, D. Elefant, A. Graff, R. Kozhuharova, A. Leonhardt, I. Mönch, M. Ritschel, P. Simon, S. Groudeva-Zotova and C. M. Schneider, Magnetic properties of aligned Fe-filled carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 93, 7894, 2003.

N

[NER2003] O.A. Nerushev, S. Dittmar, R-E Morjan, F. Rohmund, E. E. B. Campbell, Particle size dependence and model for iron-catalyzed growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics* Vol 93 N° 7 4185, 2003.

P

[PAR 2002] 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, 2002.

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, 1998.

[RIZ2008] A. Rizzo, R. Rossi, M.A. Signore, E. Piscopiello, L. Capodieci, R. Pentassuglia, T. Dikonimos, R. Giorgi, Effect of Fe catalyst thickness and C₂H₂/H₂ flow rate ratio on the vertical alignment of carbon nanotubes grown by chemical vapour deposition, *Diam. Relat. Mater.*, 17, 1502, 2008.

[ROA2010] Daniel Bretas Roa, Ingrid David Barcelos, Abner de Siervo, Kleber Roberto Pirota, Rodrigo Gribel Lacerda, and Rogério Magalhães-Paniago, Observation of ferromagnetism in PdCo alloy nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* 96, 253114, 2010.

S

[SEE2003] E.G. See, T. Taniyama, E. Ohta, and T. Sato, *Europhys. Lett.* 38, 195 1997.

[SHI2003] T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, Surface Ferromagnetism of Pd Fine Particles, *Phys. Rev. Lett.*, 91 197201. 9, 2003.

[SON2004] I. K. Song, Y. S. Cho, G. S. Choi, J. B. Park, D. J. Kim, The growth mode change in carbon nanotube synthesis in plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Diamond and Related Materials* 13 1210, 2004.

W

[WEN1996] J.-M. Wen, J.W. Evans, M.C. Bartelt, J.W. Burnett, P.A. Thiel, Coarsening mechanisms in a metal film: From cluster diffusion to vacancy ripening *Phys. Rev. Lett.*, 76, 652-655, 1996.

Z

[ZAN1994] G. Zangari, B. Bozzini, P.L. Cavallotti, G. Fontana, P.G. Maisto, E. Terrenzio, Coercivity and microstructure in Co-Pt and Co-Pd thin films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 133, Issues 1–3, p 511–515, 1994.

Conclusion Générale
et
Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

Mon travail de thèse a porté sur l'élaboration de matériaux hybrides nanotubes de carbone/ferromagnétiques (NTC-FM) et l'étude de leurs propriétés magnétiques statiques. Cette thématique est d'actualité notamment pour le potentiel qu'offrent de tels matériaux hybrides dans des applications en électronique de spin.

Par la synthèse et la caractérisation de nanotubes hybrides (NTC-FM), nous visons à dégager les conditions optimales de synthèse de ces nanotubes et à établir une corrélation entre leur morphologie et les techniques de synthèse utilisées. Plus particulièrement, deux réacteurs de synthèse ont fait l'objet de cette étude : par plasma d'arc électrique et par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD). Nous avons détaillé les protocoles utilisés dans ces deux réacteurs pour la synthèse, la préparation des échantillons, le dépôt du catalyseur et celui des nanostructures carbonées.

Nous avons ainsi observé que bien que la technique à arc électrique produit des nanotubes de bonne qualité structurale et en grande quantité (~600 mg/Batch), elle reste néanmoins peu sélective. En effet, le produit final contient outre les nanotubes (50% massique dans la collerette), d'autres formes de carbone amorphe ou mal cristallisé. Ceci demande une procédure de purification postérieure à la synthèse, afin d'éliminer toutes les formes indésirables. Ces opérations peuvent encore baisser le rendement en nanotubes du procédé par arc électrique le rendant peu viable pour une exploitation à grande échelle. Comme, on s'intéresse ici à l'étude de l'effet de nanoparticules magnétiques encapsulées dans du carbone, l'étape de purification n'est pas nécessaire en raison de la faible activité magnétique du carbone comparée au matériau magnétique encapsulé. En effet, le carbone sous toutes ses formes ne présente pas d'activité magnétique.

Le second procédé utilisé dans ce travail est le dépôt chimique en phase vapeur. Contrairement à l'arc électrique, ce procédé permet le contrôle de l'emplacement, l'alignement, la taille (hauteur et diamètre) et la structure mono ou multi parois des nanotubes formés. Ces nanostructures sont plus pures et ne nécessitent pas de purification complémentaire. Dans notre cas, l'ajout d'oxygène dans le plasma a permis de graver le

carbone amorphe ou mal cristallisé, augmentant ainsi la sélectivité en nanotubes. En revanche, la qualité structurale des NTC obtenus par CVD est inférieure à celle des NTC obtenus par arc. Pour le développement et la synthèse des nanotubes de carbone hybrides, nous nous sommes en particulier intéressés à comparer les propriétés structurales des nanotubes issus de ces deux procédés ainsi que leurs réponses magnétiques par magnétométrie à échantillon vibrant. La question du confinement des nanotubes hybrides a d'abord été abordée à travers une première approche de synthèse *ex-situ* après ouverture mécanique des nanotubes élaborés par arc électrique et une seconde approche *in-situ* pendant la synthèse par arc électrique. Leurs caractéristiques structurales et morphologiques ont été étudiées avec différentes techniques de caractérisation comme la diffraction de Rayons X (DRX), les microscopies électroniques (MEB-FEG, MET), la spectroscopie Raman, ainsi que par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) s'agissant des mesures magnétiques statiques. L'influence de différents facteurs tels que la méthode d'ouverture, la nature des métaux de départ, le choix de la méthode d'imprégnation sur l'efficacité de synthétiser des nanomatériaux à base de métaux de transition, a été étudiée. La première approche, développée au laboratoire, a consisté en un traitement mécanique par broyage à bille afin d'ouvrir les NTC. Ce traitement est simple, efficace et reproductible. La seconde approche a consisté à aborder la question du confinement par une phase fondue en utilisant comme métal ferromagnétique le cobalt. Les deux approches de confinement des nanotubes de carbone avec des métaux ferromagnétiques ont été comparées. La méthode de synthèse des nanotubes hybrides par arc électrique *in-situ* apparaît comme étant la meilleure pour le confinement. Il a été ainsi possible d'élaborer des nanofils à partir du couple Co/Y en utilisant cette technique. La présence de nanofils de ~90 nm de long, a été observée dans le canal central des nanotubes et mise en évidence par TEM. Le matériau hybride synthétisé par le couple Co/Y donne une meilleure réponse magnétique par rapport à celles du couple Co/S, le Co seul et le couple Ni/Y. Il présente un comportement ferromagnétique à température ambiante, avec un champ coercitif (H_c) de l'ordre 500 Oe et un rapport (M_r/M_s) de 0.40, ce qui en fait un bon candidat pour des applications en électronique de spin.

L'autre méthode de synthèse a concerné la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) qui a été utilisée comme méthode de croissance pour l'obtention de nanotubes hybrides en présence de catalyseurs Co et Co/Pd, déposés sur un substrat de

silicium Si(111)/SiO². La nanostructuration du catalyseur est une étape incontournable pour la fabrication et la croissance des nanotubes.

L'étude consacrée à la nanostructuration du catalyseur Co en fonction de l'épaisseur, de la température de recuit nous a permis de comprendre qualitativement la formation de réseaux d'îlots triangulaires de cobalt en fonction de ces paramètres. La morphologie de ces îlots change en présence d'un plasma d'hydrogène ; des formes fractales sont alors obtenues de façon auto organisée sur toute la surface. Les propriétés magnétiques statiques de ces différents types de nanostructures ont été corrélées à la forme et à la taille des nanostructures observées. La phase de croissance des nanotubes hybrides se traduit à la fin du processus par une faible densité de nanotubes de carbone portant au sommet des nanoparticules de cobalt. Les mesures de cycles d'hystérésis, typiques d'une réponse ferromagnétique, montrent un champ coercitif H_c nettement supérieur à celui d'un film continu. La forte ressemblance entre les configurations champ parallèle ou perpendiculaire au substrat tendrait à montrer l'absence d'effet d'anisotropie de forme marqué lié aux nanotubes dans ce cas.

Dans le cas du catalyseur Co/Pd, le plasma a permis la formation de nanoparticules, majoritairement sphériques, alors qu'après un recuit seul, sans plasma, on obtient des agrégats allongés. Il semble ainsi que, pour cette épaisseur cumulée, le plasma a permis de réduire le temps de prétraitement nécessaire à l'obtention de nanoparticules séparées. La phase de croissance des nanotubes hybrides révèle en fin de processus que l'adjonction d'une couche de palladium comme catalyseur avec le cobalt conduit à une nette amélioration de la densité, du remplissage et de l'alignement des nanotubes. Les mesures de cycles d'hystérésis à 300 K mettent en évidence la contribution d'une anisotropie de forme (axe facile d'aimantation selon l'axe des nanotubes) que l'on peut associer à l'orientation géométrique des nanotubes par rapport au substrat. Les mesures à 200 K semblent confirmer ce comportement.

En conclusion, ce travail de thèse nous a permis de répondre à certaines questions liées à l'élaboration de nanotubes hybrides NTC-FM et de dégager quelques pistes susceptibles d'améliorer leur qualité (orientation, remplissage, densité) pour de potentielles applications en électronique de spin. Ainsi, en vue d'améliorer le taux de remplissage, l'utilisation d'autres catalyseurs présentant une meilleure mouillabilité que le cobalt (le fer par exemple) seront testées. D'autres métaux de transition (Co, Pd, Pt) et leurs combinaisons (Co/Pd, Pd/Co, Co/Pt) avec différentes épaisseurs allant de 1 nm à 10 nm sont actuellement étudiés dans l'équipe. Des fenêtres de croissance de nanotubes pour chaque configuration de catalyseur

sont analysées en variant les paramètres du procédé (puissance micro-ondes, pression, température du substrat, débit des précurseurs carbonés). Les efforts portent maintenant sur l'optimisation du remplissage de ces nanotubes par des ferromagnétiques sur des distances supérieures à ~ 100 nm, nécessaires au transport de spin et de leur orientation verticale par l'introduction d'une barrière de diffusion en alumine (Al_2O_3) ou en nitrure de Titane Silicium (SiTiN) entre le substrat Si et le catalyseur pour éviter la diffusion de ce dernier dans le substrat de silicium à haute température pendant le dépôt. Cette étude est en cours au sein de l'équipe PEMA afin de dégager les meilleures conditions empêchant une diffusion du catalyseur dans le substrat sous l'effet des traitements thermiques et la formation de composés indésirables (carbures,...) altérant les rendements de nanotubes hybrides et les propriétés magnétiques associées. Une autre question importante à aborder est l'orientation des nanotubes et particulièrement leur verticalité et leur densité. Une synthèse sous champ électrique est ainsi envisagée. Le dispositif « bias » a déjà été acquis. Les premiers tests seront engagés très rapidement. Les études magnétiques statiques et dynamiques seront intensifiées avec comme objectif de dégager les meilleures approches de synthèse susceptibles d'approcher des systèmes hybrides modèles pour les applications en électronique de spin. Ces travaux sont actuellement à l'étude dans le cadre d'un projet LABEX impliquant le LSPM.

Lithography-free synthesis of nanostructured cobalt on Si (111) surfaces: structural and magnetic properties

W. Bounour-Bouzamouche^{1,4}, S. M. Chérif^{1a}, S. Farhat¹, Y. Roussigné¹, C.P. Lungu², F. Mazaleyrat³ and M. Guerioune⁴

¹LSPM (CNRS-UPR 3407), Université Paris 13, 99 avenue Jean-Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse, France

²NILPR, 409, Magurele, Judilfov, 077125, Bucharest, Romania

³SATIE, ENS Cachan, 61 Avenue du Président Wilson 94235 Cachan Cedex, France

⁴LEREC, Université de Annaba, BP12 – 23000, Algeria.

Abstract. We illustrate the concept of lithography-free synthesis and patterning of magnetic cobalt in the nanometric scale. Our elaboration method allows fabricating 2D architectures of cobalt and cobalt silicide onto silicon (111) surfaces. A continuous cobalt layer of 1, 3 and 10 nm thickness was first deposited by using thermoionic vacuum arc (TVA) technology and then, thermally annealed on vacuum at temperatures from 450° C to 800° C. Surface structure was analyzed by atomic force and field emission-scanning electron microscopies. Above 750° C, regular triangular shape cobalt nanostructures are formed with pattern dimensions varying between 10 and 200 nm. Good control of shape and packing density could be achieved by adjusting the initial thickness and the substrate temperature. Magnetic properties were investigated by means of vibrating sample magnetometer (VSM) technique. The evolution of the coercive field versus packing density and dimensions of the nanostructures was studied and compared to micromagnetic calculations. The observed nanostructures have been modelled by a series of shapes tending to a fractal curve.

1 Introduction

Thin magnetic materials have been intensively investigated due to their interesting physical properties and technological applications. Indeed, in modern nanoelectronics, the development of ultrahigh-density magnetic storage materials with good quality of interfaces are needed [1]. A great amount of research has been devoted to the study of magnetic surfaces and interfaces as well as step induced anisotropies in ferromagnetic ultrathin films [2-5]. The growth of magnetic materials on semiconductors as silicon (100) and (111), GaAs, MgO, etc... has opened new perspectives for novel magnetic thin film devices [6]. However, the reaction of deposited 3d transition metals with silicon substrate hinders the development of magnetic structures in the ultrathin range [7-9]. Cobalt is widely used in magnetic recording media while silicon is the most important substrate in semiconductor industry. The reaction Co/Si generally leads to formation of a silicide. As the reaction temperature increases, the silicide stoichiometry becomes more silicon rich. These compounds formed during the deposition can be magnetic and induce parasite contribution. The growth of cobalt on a silicon surface followed by different annealing below 400° C leads to the formation in layers of three types of cobalt silicide: Co₂Si, CoSi and CoSi₂

[13]. These silicides have been extensively studied because of their excellent electrical properties (Schottky barrier and high mean free path of electrons). Cobalt deposited on annealed rubrene/Si(100) forms Co islands in triangular shapes [14]. Because of the clustering and pinhole formation for annealed rubrene layer, the formation of a Co/Si(100) interface was found to be crucial for the occurrence of the pyramid-like nanostructure with an hcp stacking of the Co layer. In this paper, we present the structural and magnetic properties of Co thin films (1, 3 and 10 nm-thick) first deposited on Si(111) and then, thermally annealed on vacuum at temperatures ranging from 450°C to 800°C. Atomic force microscopy (AFM) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM) were utilized to characterize the surface morphologies. The magnetic properties of the Co samples were analyzed with a vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. For annealed Co/Si(111) films submitted to hydrogen plasma, we observe an enhancement of the coercive field, compared to the as deposited and annealed films, which could be related to the formation of Co islands in triangular shapes. Similar behavior has been reported for Co deposited on annealed rubrene/Si(100) [14]; the observed enhancement of the squareness of magnetization curve for Co overlayers was attributed to formation of Co islands in triangular shapes.

^a cherif@univ-paris13.fr

2 Sample and experimental set up

In the present work, three cobalt thin films of thicknesses t of 1, 3 and 10 nm respectively were deposited onto silicon (111) substrates, using thermionic vacuum arc (TVA) method [10]. The thin cobalt films were first thermal annealed in a vacuum chamber at a pressure of 2×10^{-6} mbar at temperature of 750 °C or 800°C.

We used a 10 cm diameter silica bell jar low pressure reactor activated by a microwave electric field (figure 1). Then, samples were hydrogenated with pure hydrogen plasma (90 sccm) during 10 to 60 minutes. The Co/Si substrate is held in a resistance boat made in molybdenum and electrically annealed. During the process, temperature was controlled by infrared pyrometer. The reactor utilizes 1.2 kW SAIREM microwave generator operating at 2.45 GHz. The electromagnetic waves are generated, guided in a rectangular wave guide and applied inside the cavity delimited by Faraday cage.

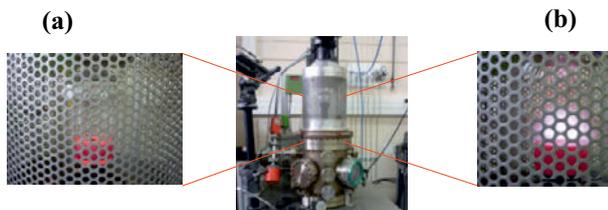


Fig.1. (Color on line) Plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD Bell jar reactor, (a) during thermal annealing, (b) during plasma treatment.

The morphology of the surface of the samples was observed by means of field emission gun scanning electron microscopy (FE-SEM, SUPRA 40VP, ZEISS) and atomic force microscopy (AFM D3100, Nanoscope NS3). The static magnetic properties were studied using vibrating sample magnetometer (VSM). We used a Lake Shore 7404 VSM which shows a high sensitivity (10^{-7} emu) and then enables to record extremely low magnetic signal.

3 Results and discussion

3.1 Effect of film thickness

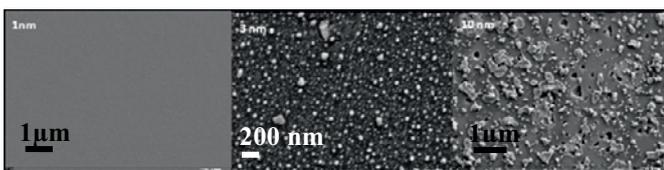


Fig.2. FE-SEM images of the films (a) 1 nm, (b) 3 nm and (c) 10 nm, after thermal treatment at 750°C

Figure 2 shows FE-SEM images of cobalt islands formed from film of 1 nm and 3 nm on the silicon substrate after the thermal treatment at 750°C. For the 1 nm film, the particles have a spherical-like shape and are isolated from

each other. Diameter distribution of islands is homogeneous. With the increase of thickness, $t=3$ nm, a slight modification is noticed; the islands diameter increases and their reorganization is less marked. For the thicker film $t=10$ nm, we note a distinct change in the nanostructuring of the initial Co layer; the nanoparticles nucleate to form clusters and defects develop in the film. Nanoparticles average diameters of 34 nm and 49 nm have been obtained for the 1 nm and 3 nm-thick films, respectively. The FEG-SEM images clearly show that the use of pre-treatment step does not give individual nanoparticles as can be seen for the 10 nm-thick cobalt. This results show that catalyst film thickness clearly affects the subsequent particle size, as has been previously demonstrated [15].

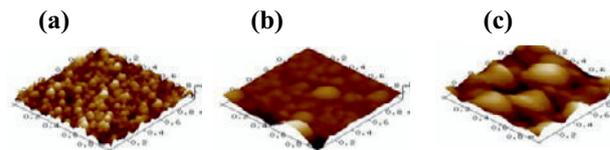


Fig.3. (Color on line) 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ AFM images of the Co/Si(111) films: (a) 1 nm, (b) 3 nm and (c) 10 nm

From Figure 3, one can notice that the measured roughness mean square (RMS), obtained from AFM images, is well correlated with the original thickness. For the 3 and 10 nm-thick films, thermal annealing increases, slightly the RMS; we can attribute this fact to the agglomeration of the initial particles into higher size domains. We observe clearly that the diameter of the cobalt islets decreases with thickness of the catalyst. The thinnest cobalt sample (1 nm) has homogeneous particles and an average roughness about 0.8 nm. For the 3 nm-thick film, we measure an average roughness of about 3.3 nm, while the one determined for the 10 nm-thick sample is about 17 nm. Similar correlation between the film thickness and the size of catalyst nanoparticles formed after thermal annealing has already been reported [11-13].

3.2 Effect of treatment temperature

In order to study the effect of the annealing temperature on the surface morphology, we compared sample behaviour for non-treated film and annealed at 450 °C and 650 °C respectively. Figure 4 shows the evolution of the surface morphology in the case of the 3 nm-thick film. As deposited film shows a succession of dark patches and bright fractal like islands. When annealed at 450 °C, the bright domains transform to small clusters of average size of 100 nm. This could be attributed to the interaction at high temperature of cobalt with the (111) surface silicon atoms. The Co clusters seems to be uniform. This morphology changes with annealing time and treatment, probably due to the observed fractal like structure. This behaviour is in accord with the results reported by Fu *et al.* [13]. Increasing the annealing

temperature to 650 °C increases the size of these triangles to an average value of 200 nm.

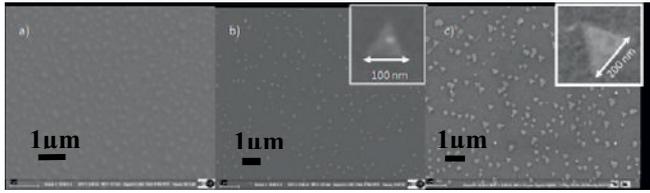


Fig.4. FE-SEM images of the 3 nm cobalt film (a) without thermal annealing, (b) annealed at 450 °C and (c) annealed at 650 °C. The size of the triangles increases with annealing temperature.

3.3 Magnetic properties

Hysteresis loops have been recorded at room temperature for all the samples. We report below the results for the 3 nm-thick as deposited film, the annealed one at 650°C and the one also submitted to a H₂ plasma treatment (Fig. 6), with an external field applied in the plane of the samples. The as deposited film (not shown) exhibits a low coercive field H_c. After annealing treatment at 650°C, sparse Co nanometer sized triangles are formed on the surface of the sample (Fig. 4(c)). The corresponding loop exhibits a higher coercive field of about 7 mT (70 Oe) (Fig. 6(a)). When submitted to a H₂ plasma treatment, the surface shows a more complex morphology with close islands and clusters covering the surface as shown in Figure 5. We observe a very large increase of H_c up to 150 mT (1500 Oe) (Fig. 6(b)).

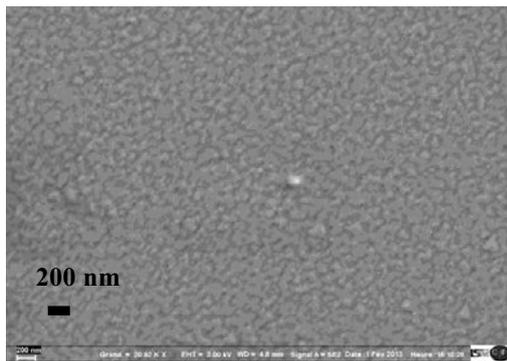


Fig.5. FE-SEM images of the 3 nm cobalt annealed at 650 °C after H₂ plasma treatment during 20 minutes.

An enhancement of the squareness is noticed after hydrogen plasma treatment. The observed curvature of the hysteresis loops can be due to the distribution of triangle dimensions, inhomogeneities, dipolar interactions between islets and to the structural defects. Thus, the magnetization reversal does not occur exactly at the coercive field value but there is a switching field distribution. It is to notice that increasing the plasma treatment from 20 minutes to 1 hour does not modify the measured hysteresis loop. The formation of Co islands in triangular shapes was found to play an important role on the enhancement of the squareness of magnetization curve of Co deposited on annealed rubrene/Si(100) [14].

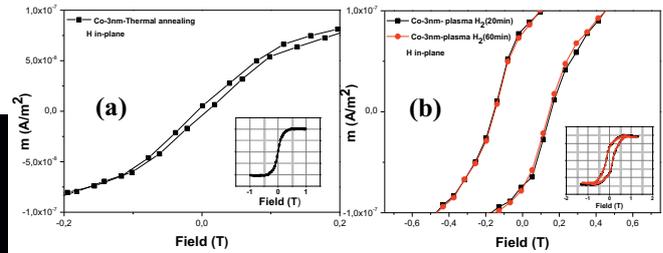


Fig.6. (Color on line) In-plane hysteresis loops for (a) annealed sample at 650°C, (b) sample submitted to H₂ plasma treatment for two different times: 20 minutes (black symbols) and 60 minutes (red symbols). Higher coercive field is observed for the sample under H₂ plasma treatment. The insets show the loops within the magnetic field range [- 1 T; 1 T].

In order to qualitatively describe the magnetization behavior, numerical simulations have been performed using the OOMMF software to find equilibrium magnetization distributions for different external magnetic fields: the 2D solver was utilized with a cell size of 5 nm and the usual Co bulk material parameters: saturation magnetization $M_s = 1400 \times 10^3$ A/m (1400 emu/cm³), exchange constant $A = 13 \times 10^{-12}$ J/m (1.3×10^{-6} erg/cm).

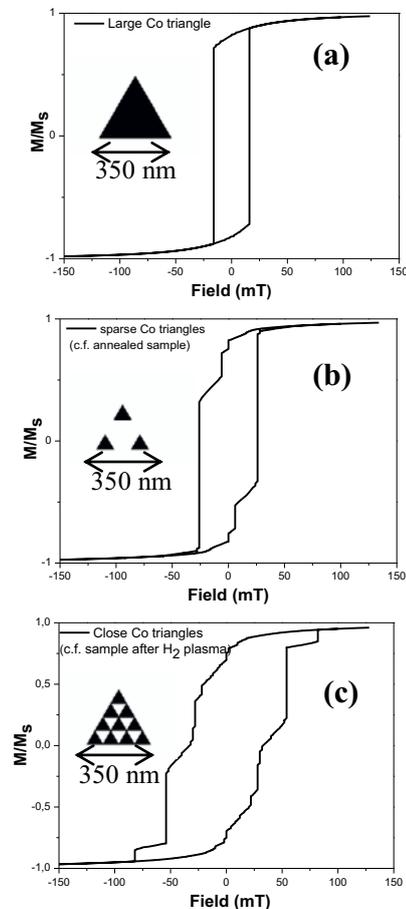


Fig.7. Calculated in-plane hysteresis loops for a large triangle (a), sparse small triangles (b) and close small triangles (c). The thickness is 5 nm and the side is 350 nm.

We considered 3 cases for a given thickness of 5 nm, equal to the cell size: a large triangle (size 350 nm), sparse and close small triangles (size 87.5 nm). These 3

cases roughly refer to as deposited (Fig. 7(a)), the annealed (Fig. 7(b)) and the H₂ plasma treated films (Fig. 7(c)), respectively.

The small triangles, weakly coupled, display a higher coercive field than the large triangle's one. In fact, in a large triangle a multi-domain magnetization structure is allowed facilitating the magnetization reversal initiated near the edges. When the small triangles are largely coupled, either by exchange through direct contacts or by dipolar field, the magnetization reversal involves neighboring triangles yielding a complex reversal process. The high density of triangles induces large dipolar fields because each triangle is not large enough to support a multi-domain magnetization structure as exhibited in Figure 8. Thus the energy cost for magnetization reversal is high yielding a large coercive field.

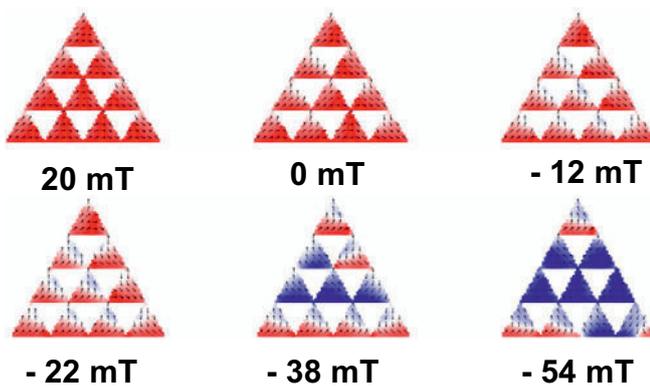


Fig.8. (Color on line) Calculated magnetization configurations for the close small triangles for different values of the applied magnetic field. The high density of triangles induces large dipolar fields. Energy cost for magnetization reversal is thus high, yielding a large coercive field.

The simulations qualitatively reproduce the experimental trends, however to get more insights about the magnetization behavior of the cobalt/Si(111) films submitted to annealing and hydrogen plasma treatment, one has to consider more complex shapes tending to a real fractal curve and to take into account the effect of structural and composition changes. This work is under investigation and will be presented elsewhere.

5 Conclusions

Cobalt thin films of thickness of 1, 3 and 10 nm were deposited onto silicon (111) substrates, using thermionic vacuum arc (TVA) method. Initial film thickness influences the organisation of the islands or clusters obtained after a thermal treatment at 750°C: nanoparticles of average diameters of 34 nm and 49 nm were obtained for the 1 nm and 3 nm-thick films, respectively, while for the 10 nm-thick film, we note a distinct change of the morphology of the initial Co layer; the nanoparticles nucleate to form clusters and defects develop in the film. A direct correlation between the film thickness and the size of the nanoparticles formed after thermal annealing

is pointed out. The modification of the surface morphology after annealing and plasma treatment indeed strongly influences the magnetic response of the investigated films. The formation of Co islands in triangular shapes is found to play a key role in the enhancement of the coercive field comparing to the as deposited film, as qualitatively confirmed from the micromagnetic calculations.

Acknowledgments

We thank C. Porosnicu and A. Anghel for the help in the elaboration of the as deposited Co films. We also acknowledge support from the Laboratory of Excellence SEAM of University Sorbonne Paris Cité (USPC).

References

1. C. Vaz, J. Bland, G. Lauhoff, *Magnetism in ultrathin film structures*, Rep. Prog. Phys **71**, 056501 (2008).
2. B. Engel, M. Wiedmann, R. Van Leeuwen, C. Faclo, Phys.Rev. B **48**, 9894 (1993).
3. R.K. Kawakami, E.J. Escorcia-Aparicol, Z.Q. Qui, Phys. Rev. Lett. **77**, 2570 (1996).
4. B. Heinrich, S.T. Purcell, J.R. Dutcher, K.B. Urquhart, J.F. Cochran, A.S. Arrot., Phys. Rev. B **38**, 12879 (1988).
5. A. Berger, U. Linke, H.P. Open, Phys. Rev. Lett. **68**, 839 (1992).
6. M.O. Aboelfotoh, A.D. Marwick, J.L. Freeouf, Phys. Rev. B **49**, 10753 (1994).
7. J. Derrien, M. De Crescenzi, E. Chainet, C. D'Anterruches, C. Pirri, G. Gewinner, Phys. Rev. B **36**, 6681(1987).
8. J.S. Tsay, C.S. Yang, Y.D. Yao, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 59768 (1998).
9. C.-A. Chang, Appl. Phys. Lett. **57**, 297 (1990).
10. C. P. Lungu, I. Mustata, V. Zaroschi, A. M. Lungu, A. Anghel, P. Chiru, M. Rubel, P. Coad, G. F. Matthews, Phys. Scripta **2007**, T128, 157 (2007).
11. A. Rizzo, R. Rossi, M.A. Signore, E. Piscopiello, L. Capodieci, R.Pentassuglia, T. Dikonimos, R. Giorgi, Diam. Relat. Mater. **17**, 1502 (2008).
12. R. K. Garg, S. S. Kim, D. B. Hash, J. P. Gore, T. S. Fisher, J. Nanos. Nanotec. **8**, 3068 (2008).
13. T.Y. Fu, J.S. Tsay, M.H. Lin, Y.D. Yao, J. Magn. Magn. Mater. **304**, 128 (2006).
14. C.Y. Hsu, C.H.T. Chang, W.H. Chen, J.L. Tsai, J.S. Tsay, J. Alloys Comp. **576**, 393 (2013).
15. S. Hofman, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Roberston, C. Ducati, J. Appl. Phys. **98**, 034308 (2005).

Structural and magnetic properties of cobalt nanostructures on Si(111) obtained by lithography free synthesis

W. Bounour-Bouzamouche^{a,c}, S. M. Chérif^{a,*}, S. Farhat^a, Y. Roussigné^a, A. Tallaire^a, A. Gicquel^a, C.P. Lungu^b and M. Guerioune^c

a LSPM (CNRS-UPR 3407), Université Paris 13, PRES Sorbonne-Paris-Cité, 99 avenue Jean-Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse, France

b NILPR, 409, Magurele, JudIlfov, 077125, Bucharest, Romania

c LEREC, Université d'Annaba, BP12 – 23000, Algeria

article info

Keywords:

Self-assembled cobalt nanostructures

Structural properties
Magnetic properties

abstract

2D architectures of cobalt onto silicon (111) surfaces were elaborated using lithography-free synthesis and patterning of magnetic cobalt in the nanometer scale. A continuous cobalt layer of 1, 3 and 10 nm thickness, respectively, was first deposited by means of thermoionic vacuum arc technique and then, thermally annealed in vacuum at temperatures ranging from 450° C to 800° C. Surface structure was analyzed by atomic force and field emission-scanning electron microscopies. Above 750° C, regular triangular shape cobalt nanostructures are formed with pattern dimensions varying between 10 and 200 nm. Good control of shape and packing density could be achieved by adjusting the initial thickness and the thermal and hydrogen plasma treatments. Magnetic properties were investigated using vibrating sample magnetometer technique. The evolution of the coercive field versus packing density and dimensions of the nanostructures was studied and compared to micromagnetic calculations. The observed nanostructures have been modelled by a series of shapes tending to a fractal curve.

1. Introduction

In modern nanoelectronics, the development of ultrahigh-density magnetic storage materials with good quality of interfaces are needed [1]. The study of magnetic surfaces and interfaces, as well as induced anisotropies, in ferromagnetic films is then of high interest [2-6]. The growth of magnetic materials on semiconductors as Si(100), Si(111), GaAs, MgO, etc... has opened new perspectives for novel magnetic thin film devices [7]. However, it was observed that the reaction of deposited 3d transition metals with silicon substrate hinders the development of magnetic structures in the ultrathin range [8-10]. In the case of cobalt deposition on silicon surfaces, the Co/Si reaction leads to the formation of cobalt silicides at the initial stages with a silicide stoichiometry becoming more silicon rich as the reaction temperature increases. The formation of three types of cobalt silicide layers: Co₂Si, CoSi and CoSi₂ were reported for annealing below 400°C [11, 12]. Such silicides have been extensively studied because of their excellent electrical properties. CoSi₂ is for example widely used in the semiconductor industry [13]. However, the magnetic properties of such silicides are poorly known; they can be magnetic and can induce parasite contribution. For instance, Berling et al. reported that the magnetic moment of iron atoms in iron silicides depends on the chemical composition of iron silicides [14]. In order to avoid such effects, a buffer between the silicon and the magnetic metal is used to prevent the formation of a silicide during the deposition of the metal [15].

The investigation of promising pathway to directly integrate magnetic nanostructures with Si-based electronic devices is an exciting challenge in order to avoid all the heavy steps utilized in the usual lithography processes. Self-organized nanostructures are one of these approaches. Various synthesis approaches based on physical or chemical vapor depositions are employed. For instance, when deposited on annealed rubrene/Si(100), cobalt was found to form islands in triangular shapes [16]. Because of the clustering and pinhole formation for annealed rubrene layer, the formation of a Co/Si(100) interface was found to be crucial for the occurrence of pyramid-like nanostructures with an hcp stacking of the Co layer. Co nanoplatelets with uniform size, height and shape were fabricated by ultrahigh vacuum metal evaporation on the Si(111)-(7×7) surface, using a two-dimensional identical Al cluster array as the template and spacer [17]. In fact, the Si (111) surface is known to be very reactive, with metal [14, 17-21] or gas [22, 23] due to its fascinating temperature-dependant surface reconstructions exhibiting various and numerous dangling bonds, adatoms or stacking-faults.

In this paper, we present the structural and magnetic properties of 2D architectures of cobalt on native Si (111) oxidized surfaces elaborated using lithography-free synthesis and patterning of magnetic cobalt in the nanometer scale. Co thin films (1, 3 and 10 nm-thick) were first deposited on Si(111)/SiO₂ substrates and then, thermally annealed on vacuum at temperatures ranging from 450°C to 800°C. Atomic force microscopy (AFM) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM) were utilized to characterize the surface morphologies. The magnetic properties of the Co samples were analyzed with a vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. For annealed Co/Si(111) films submitted to hydrogen plasma, we observe an enhancement of the coercive field, regarding to the as deposited and annealed films, which could be related to the formation of Co islands in

* Corresponding author. Tel.: +33 149403473; fax: +33 149403938.

E-mail addresses: cherif@univ-paris13.fr (S. M. Chérif).

annealed rubrene/Si(100) [16]; the observed enhancement of the squareness of magnetization curve for Co overlayers was attributed to formation of Co islands in triangular shapes.

2. Samples and experimental set up

In the present work, three cobalt thin films of thicknesses $t = 1$, 3 and 10 nm respectively were deposited on native Si(111) oxidized substrates, using thermionic vacuum arc (TVA) method [24]. The cobalt deposition rate was maintained at ~ 0.05 nm/s and the film thickness measured during the deposition process using a quartz-balance equipment that insures a precise control of the cobalt thickness. After their synthesis, the cobalt films were first thermally annealed in a vacuum chamber at a pressure of 2×10^{-6} mbar at temperature of 750°C or 800°C (Fig. 1a). Then, the samples were exposed to pure hydrogen plasma with a H_2 flow rate of 90 sccm (standard cubic centimeters per minute) during 10 to 60 minutes. For plasma treatment, we used a 10 cm diameter silica bell jar reactor operating at low pressure 10 mbar and activated by applying an external microwave electric field with a total power of 342 Watts and a total pressure of 10 mbar. The reactor utilizes 1.2 kW SAIREM microwave generator operating at 2.45 GHz (Fig. 1). The electromagnetic waves are generated, guided in a wave guide and applied inside the cavity delimited by Faraday cage. Energy transfer starts from the free electrons, which are accelerated by the electric field and form high-energy electrons. These electrons heat the gas by vibrational and rotational excitation of the molecules. The density of the gas being relatively high, neutral collisions are sufficiently frequent that resulting excited molecules can transfer a part of their energy to the other molecules and to the wall creating a highly reactive atomic hydrogen. A hemispherical active plasma zone exists next to the silicon substrate surface of diameter of 5 cm showed in Fig. 1b. The function of this zone is to optimally create the charged and radical species which then diffuse to the substrate. Heat and plasma treatments are insured by the same reactor and substrate temperature was controlled by infrared pyrometer. A pressure of 10 mbar and a microwave power of 342 Watts.



Fig.1. (Color on line) Plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD Bell jar reactor, (a) during thermal annealing, (b) during hydrogen plasma treatment.

The morphology of the surface of the samples was observed by means of field emission gun scanning electron microscopy (FE-SEM, SUPRA 40VP, ZEISS) and atomic force microscopy (AFM D3100, Nanoscope NS3). The static magnetic properties were studied using vibrating sample magnetometer (VSM). We used a Lake Shore 7404 VSM which shows a high sensitivity (10^{-7} emu) and then enables to record extremely low magnetic signal.

triangular shapes. Similar behavior has been reported for Co deposited on

3. Results and discussion

3.1. Thermal and plasma effects

Samples with continuous films of cobalt with thickness of 1 nm, 3 nm and 10 nm were heated to 750°C.

After heating, the continuous film, it is self-organized on island as evidently shown in AFM images of Fig. 2. This result shows that catalyst film thickness affects the subsequent particle size, as has been previously demonstrated [25].

From Fig. 2, one can notice that the measured roughness mean square (RMS), obtained from AFM images, is well correlated with the original thickness. For the 3 and 10 nm-thick films, thermal annealing increases, slightly the RMS; we can attribute this fact to the agglomeration of the initial particles into higher size domains. We observe clearly that the diameter of the cobalt islets decreases with thickness of the catalyst. The thinnest cobalt film (1 nm) has homogeneous particles and an average roughness about 0.8 nm. For the 3 nm-thick film, we measure an average roughness of about 3.3 nm, while the one determined for the 10 nm-thick one is about 17 nm. Similar correlation between the film thickness and the size of catalyst nanoparticles formed after thermal annealing has already been reported [24, 26-27].

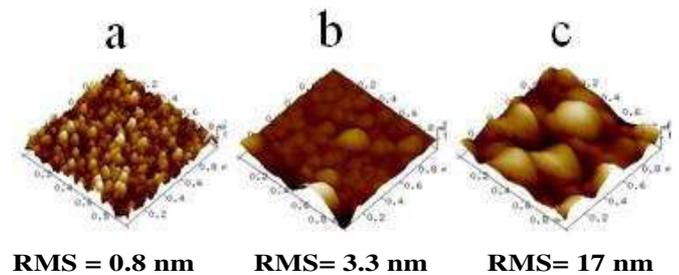


Fig.2. (Color on line) $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ AFM images of the Co/Si(111) films after thermal treatment at 750°C: (a) 1 nm, (b) 3 nm and (c) 10 nm. Measured roughness mean square (RMS) is indicated for each case.

In order to study the effect of the annealing temperature and plasma treatment on the surface morphology, we compared sample behavior for as deposited film (S1) annealed at 450°C (S2) and 650°C (S3) and treated by hydrogen plasma (S4). Fig. 3 shows the evolution of the surface morphology in the case of the 3 nm-thick cobalt film.

As deposited film shows a succession of dark patches attributed to the silicon substrate and bright fractal like islands attributed to cobalt. When annealed at 450°C, the bright domains transform to small clusters of average size of 100 nm, as exhibited in the corresponding histogram deduced from an image analysis. The Co clusters seem to be uniform. This morphology changes with annealing time and treatment, probably due to the observed fractal like structure. This behavior is in accord with the results reported by Fu et al. [11]. Increasing the annealing temperature to 650°C increases the size of these triangles to an average value of 200 nm (resulting from image analysis) suggesting a diffusion control process of cobalt atoms at the surface of the substrate as illustrated schematically in the Fig. 4. When the plasma is applied, highly reactive hydrogen ion and neutral species arriving from the plasma, reach the substrate. The ions move directionally, in response to the electric field, and the neutral species move with the normal Maxwellian distribution. As a result etching and deposition of cobalt leads to the complex fractal-like structures of Fig. 3 (S4).

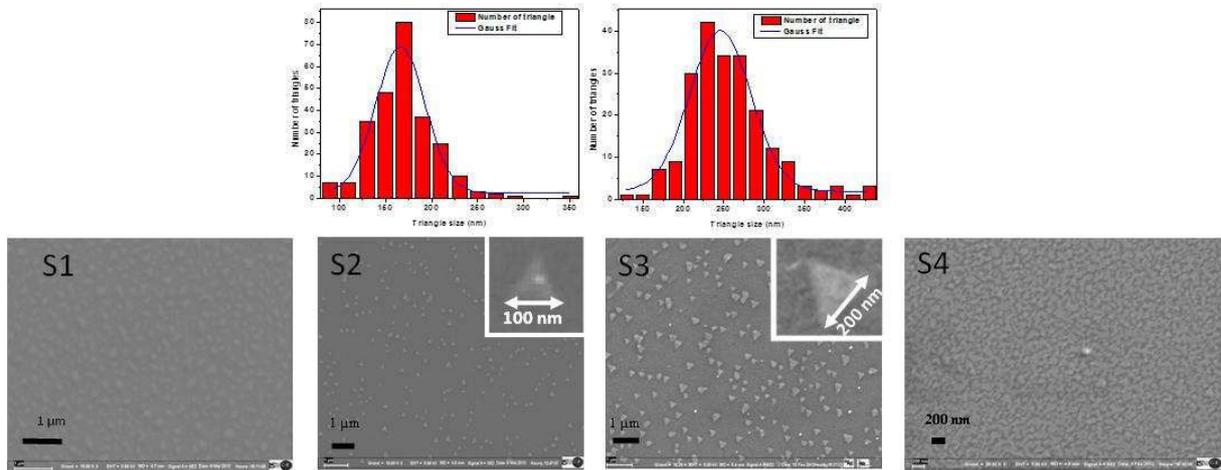


Fig.3. FE-SEM images of the 3 nm cobalt film (S1) without thermal annealing, (S2) annealed at 450° C and (S3) annealed at 650° C. The size of the triangles increases with annealing temperature. (S4) the 3 nm cobalt annealed at 650° C after H₂ plasma treatment during 20 minutes.

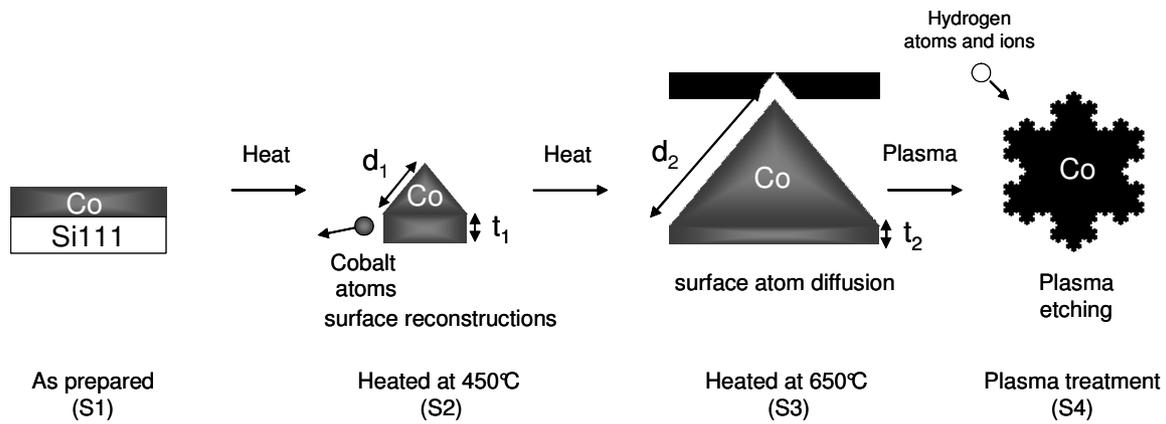


Fig.4. Schematic of surface reconstruction by thermal and plasma treatments.

3.2. Magnetic properties

Hysteresis loops have been recorded at room temperature for all the samples. We report below the results for the 3 nm-thick as deposited film, the annealed one at 650°C (S3) and the one submitted to a H₂ plasma treatment (S4) (Fig. 5), with an external field applied in the plane of the samples. The as deposited film (not shown) exhibits a low coercive field H_c . After annealing treatment at 650°C, sparse Co nanometer sized triangles are formed on the surface of the sample (S3). The corresponding loop exhibits a higher coercive field of about 7 mT (70 Oe) (Fig. 5a). When submitted to a H₂ plasma treatment, the surface shows a more complex morphology with close islands and clusters covering the surface as shown in Figure 4 (S4). We observe a very large increase of H_c up to 150 mT (1500 Oe) (Fig. 5b). An enhancement of the squareness is noticed after hydrogen plasma treatment. The observed curvature of the hysteresis loops can be due to the distribution of triangle dimensions, inhomogeneities, dipolar interactions between islets and to the structural defects. Thus, the magnetization reversal does not occur exactly at the coercive field value but there is a switching field distribution. The formation of Co islands in triangular shapes was found to play an important role on the enhancement of the squareness of magnetization curve of Co deposited on annealed rubrene/Si(100) [16].

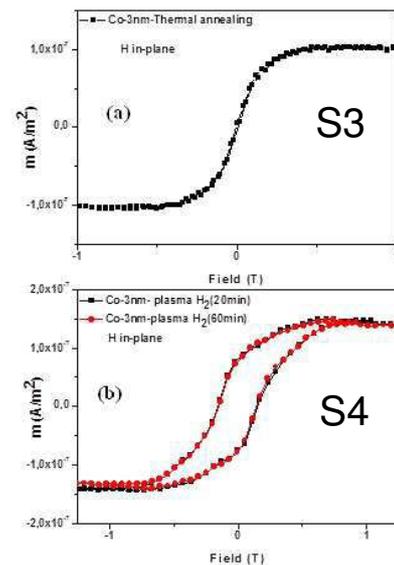


Fig.5. (Color on line) In-plane hysteresis loops for (a) annealed sample at 650° C, (b) sample submitted to H₂ plasma treatment for two different times: 20 minutes (black symbols) and 60 minutes (red symbols). Higher coercive field is observed for the sample under H₂ plasma treatment

In order to qualitatively analyze the magnetic measurements; we have performed numerical calculations on model patterns (Fig. 6). The large triangle simulates the continuous film; its size is 436 nm, corresponding to an area of $0.082 \mu\text{m}^2$, and its thickness is 3 nm; the size of the large triangle was chosen in order to allow multi-domain magnetization configuration as in a continuous layer. The three small triangles simulate the annealed film at 650°C (S3) with a triangle size of 145 nm, corresponding to a total area of $0.027 \mu\text{m}^2$. Their thickness is 9 nm in order to keep the total volume as assumed in section 3.2. The Koch's star simulates the complex structure obtained after H_2 plasma treatment (S4); the star is generated from a triangle of size 218 nm; on each side, a triangle with a three times smaller size is added; this procedure is applied four times; the total area is $0.032 \mu\text{m}^2$; the star thickness is thus 7.6 nm also in order to keep constant the total volume. The magnetic field was applied in the direction of one side of the large triangle.

The simulations were performed using the 2D solver of OOMMF software with the following parameters corresponding to bulk cobalt: $M = 1400 \times 10^3 \text{ A/m}$ ($= 1400 \text{ emu/cm}^3$), $A = 13 \times 10^{-12} \text{ J/m}$ ($= 13 \times 10^{-7} \text{ erg/cm}$) and a cell size of 2 nm inferior to the exchange length. The calculation domain is a $640 \text{ nm} \times 480 \text{ nm}$ rectangle, in the three cases, in order to keep the same calculation bias. The magnetic area is defined from a mask. The calculated hysteresis loops are displayed on figure 6.

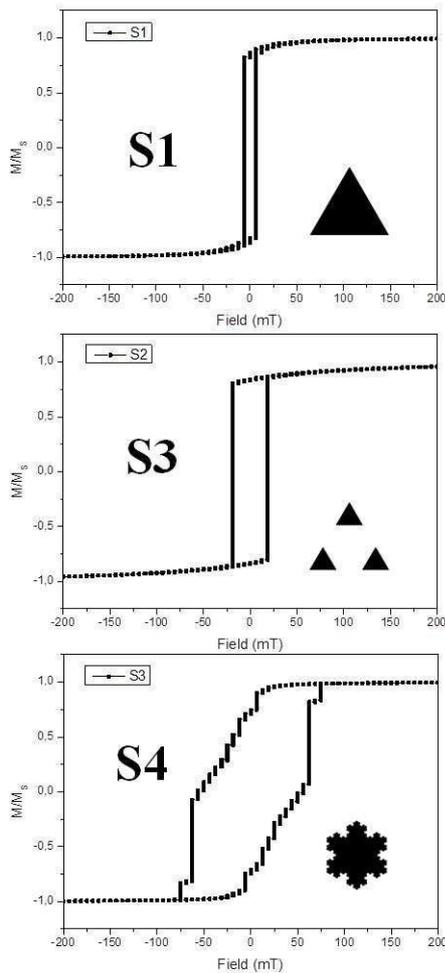


Fig.6. Calculated in-plane hysteresis loops for a large triangle simulating the continuous film (a), three small triangles simulating the annealed film at 650°C (b) and Koch's star simulating the complex structure obtained after H_2 plasma treatment (c).

As expected the coercive field of the large triangle is very small as observed in the continuous film. In fact, in a large triangle a multi-domain

magnetization structure is allowed thus facilitating the magnetization reversal initiated near the edges. The size diminution yields an increase of the coercive field: the reversal of the magnetization is hindered by the field generated by the magnetic charges on the triangle's sides: a multi-domain configuration hardly occurs and the demagnetizing field increases since the size is reduced. In the case of the Koch's star, the perimeter largely increases yielding a drastic increase of the coercive field as observed on the complex structure S4: as in the case of small triangles, the Koch's star size prevents from multi-domain configuration and the enhancement of the magnetic charge yields a larger demagnetizing field.

The simulations qualitatively reproduce the experimental trends, however to get more insights about the magnetization behavior of the cobalt/Si(111) films submitted to annealing and hydrogen plasma treatment, one has to consider more complex shapes tending to a real fractal curve and to take into account the possible effects of structural and composition changes. This work is under investigation.

5. Conclusion

As a conclusion, we demonstrate in this paper that heat and plasma treatments of ultra thin cobalt films deposited on Si(111) are powerful in creating highly auto-organized structures with high magnetic response. Indeed, a direct correlation between the film thickness and the size of the nanoparticles formed after thermal annealing is pointed out. The modification of the surface morphology after annealing and plasma treatment strongly influences the magnetic response of the investigated films. The formation of Co islands in triangular shapes is found to play a key role in the enhancement of the coercive field comparing to the as deposited film, as qualitatively confirmed from the micromagnetic calculations.

Acknowledgments

We thank C. Porosnicu and A. Anghel for the help in the elaboration of the as deposited Co films and F. Mazaleyrat for the help in VSM measurements. ANR (Agence Nationale de la Recherche) and CGI (Commissariat à l'Investissement d'Avenir) are gratefully acknowledged for their financial support of this work through Labex SEAM (Science and Engineering for Advanced Materials and devices.)

References

- [1] C. Vaz, J. Bland, G. Lauhoff, Rep. Prog. Phys. 71, 056501 (2008).
- [2] B. Engel, M. Wiedmann, R. Van Leeuwen, C. Faclò, Phys. Rev. B 48, 9894 (1993).
- [3] R.K. Kawakami, E.J. Escorcia-Aparicol, Z.Q. Qui, Phys. Rev. Lett. 77, 2570 (1996).
- [4] B. Heinrich, S.T. Purcell, J.R. Dutcher, K.B. Urquhart, J.F. Cochran, A.S. Arrot, Phys. Rev. B 38, 12879 (1988).
- [5] A. Berger, U. Linke, H.P. Open, Phys. Rev. Lett. 68, 839 (1992).
- [6] B. Ghebouli, S.M. Chérif, A. Layadi, B. Helifa, M. Boudissa, J. Mag. Mag. Mat. 312, 194 (2007)
- [7] M.O. Aboelfotoh, A.D. Marwick, J.L. Freeouf, Phys. Rev. B 49, 10753 (1994).
- [8] J. Derrien, M. De Crescenzi, E. Chainet, C. D'Anteruches, C. Pirri, G. Gewinner, Phys. Rev. B 36, 6681 (1987).
- [9] J.S. Tsay, C.S. Yang, Y.D. Yao, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 59768 (1998).
- [10] C.-A. Chang, Appl. Phys. Lett. 57, 297 (1990).
- [11] T.Y. Fu, J.S. Tsay, M.H. Lin, Y.D. Yao, J. Magn. Magn. Mater. 304, 128 (2006).
- [12] G.J. van Gorp and C. Langereis, Journal of Applied Physics, Vol. 46, 4301 (1975).
- [13] T. Kikkawa, K. Inoue, and K. Imai, in Silicide Technology for Integrated Circuits, edited by L.J. Chen (London, IEE, 2004), p. 77 – 94.
- [14] D. Berling, G. Gewinner, M. Hanf, K. Hricovini, S. Hong, B. Loegel, A. Mehdaoui, C. Pirri, M. Tuilier, P. Wetzel J. Magn. Magn. Mater. 191, 331 (1999).
- [15] M. Sussiau, Thèse de l'Université Paris VII (1997).
- [16] C.Y. Hsu, C.H.T. Chang, W.H. Chen, J.L. Tsai, J.S. Tsay, J. Alloys Comp. 576, 393 (2013).
- [17] K. He, M.-H. Pan, J.-Z. Wang, H. Liu, J.-F. Jia and Q.-K. Xue, Surf. Interf. Anal. 38, 1028 (2006).
- [18] M.A.K. Zilani, L. Liu, H. Xu, Y.P. Feng, X.-S. Wang, A.T.S. Wee, J. Phys.: Condens. Matter 18, 6987 (2006).
- [19] P.A. Bennett, M. Copel, D. Cahill, J. Falta, R.M. Tromp, Phys. Rev. Lett. 69, 1224 (1992)
- [20] J. Alvarez, A.L.V. de Parga, J.J. Hinarejos, J. de la Figuera, E.G. Michel, C. Ocal, R. Miranda Phys. Rev. B, 4716048 (1993)
- [21] P.A. Bennett and H. von Kanel, J. Phys. D: Appl. Phys. 32R71 (1999)
- [22] S.M. Chérif, J.P. Lacharme, C.A. Sebenne, Surf. Sci. 243, 113 (1991).
- [23] S.M. Chérif, J.P. Lacharme, C.A. Sebenne, Appl. Surf. Sci. 56, 777 (1992).
- [24] C.P. Lungu, I. Mustata, V. Zaroschi, A.M. Lungu, A. Anghel, P. Chiru, M. Rubel, P. Coad, G. F. Matthews, Phys. Scripta 2007, T128, 157 (2007).

- [25] S. Hofman, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Roberston, C. Ducati, *J. Appl. Phys.* 98, 034308 (2005).
- [26] A. Rizzo, R. Rossi, M.A. Signore, E. Piscopiello, L. Capodieci, R. Pentassuglia, T. Dikonimos, R. Giorgi, *Diam. Relat. Mater.* 17, 1502 (2008).
- [27] R.K. Garg, S.S. Kim, D.B. Hash, J.P. Gore, T.S. Fisher, *J. Nanos. Nanotec.* 8, 3068 (2008).

RÉSUMÉ

Matériaux Hybrides Nanotubes de Carbone/Ferromagnétiques : Elaboration et Propriétés Magnétiques Statiques

Les matériaux hybrides à base de nanotubes de carbone remplis par des matériaux ferromagnétiques (NTC-FM) présentent un fort potentiel pour des applications en électronique de spin. Leurs propriétés magnétiques dépendent fortement de la qualité de leur synthèse : densité, orientation et efficacité de remplissage. Deux méthodes d'élaboration des (NTC-FM) ont été utilisées : i) synthèse *ex-situ* après ouverture mécanique des nanotubes élaborés par **arc électrique** et *in-situ* pendant la synthèse **par arc électrique**, ii) synthèse par dépôt vapeur chimique assisté par plasma (**PECVD**) en présence de catalyseurs Co et Co/Pd. Les deux approches de confinement des nanotubes de carbone avec des métaux ferromagnétiques ont été comparées. La première méthode de synthèse des nanotubes hybrides a montré que l'approche par arc électrique *in-situ* est plus efficace surtout par l'ajout d'un promoteur comme l'yttrium (Y) et le soufre (S). Les différentes proportions catalytiques au cours de la synthèse ont été variées et leur influence sur la production des nanotubes hybrides étudiée. La qualité et la quantité des nanotubes obtenus ainsi que les rendements disponibles au cours de la synthèse ont été améliorés. La réponse magnétique est également meilleure. La synthèse des nanotubes hybrides par PECVD a révélé que l'adjonction d'une mince couche de palladium (~6 nm) comme catalyseur avec le cobalt conduit à une nette amélioration de la densité, du remplissage et de l'alignement des nanotubes. Les mesures magnétiques ont mis en évidence la contribution d'une anisotropie de forme que l'on peut associer à une meilleure orientation géométrique des nanotubes par rapport au substrat.

Mots Clés

Nanotubes, Hybrides, Arc électrique, PECVD, Cobalt, Nanofils, Magnétiques.

Hybrid Carbon Nanotubes-Ferromagnetic based-Materials: Elaboration and Static Magnetic Properties

Hybrid materials as carbon nanotubes filled with ferromagnetic materials (FMCNT) have great potential for spintronic applications. Their magnetic properties strongly depend on their density, orientation and filling efficiency. Two preparation methods of (FMNTC) were used: i) *ex-situ* synthesis where mechanical opening of the nanotubes produced by electrical arc is first achieved and *in-situ* during the synthesis by electrical arc discharge, ii) synthesis by chemical vapor deposition enhanced by plasma (PECVD) in the presence of cobalt Co and Co / Pd catalysts. Our results showed that the arc *in-situ* approach is more effective especially with the addition of a filling promoter such as yttrium (Y) and sulfur (S). Different proportions of catalyst were varied and their influence on the yield of hybrid nanotubes studied. The quality and quantity of obtained nanotubes as well as their yields and magnetic properties were improved. The PECVD synthesis revealed that the addition of a thin layer of palladium (~6 nm) as a co catalyst with the cobalt leads to a significant improvement in the density of the filler and the alignment of the nanotubes. Magnetic measurements thereby demonstrated the contribution of a shape anisotropy that can be associated with a better geometric orientation of the nanotubes to the substrate.

Keywords:

Nanotubes, Hybrids, electrical arc, PECVD, cobalt, nanowires, magnetic