



N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université de M'sila
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique des Particules à haute Energie**

Par

Amel KIROUANI

THEME

Nanotubes de carbone : Synthèse, propriétés et applications

Soutenu le : 18/06/2014

Devant le jury composé de :

H. LATELLI	MCA Univ. de M'sila	Président
A. METATLA	MCB Univ. de M'sila	Rapporteur
S. BISKRI	MAA Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2014

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



الى من حملتني وهنا على وهن منبع الجنان و رمز الوفاء امي الحبيبة

الى من ساعدني ان ابغى درجة لم اكن احلم يومها ان اسمو إليها

أبي العزيز

الى كل افراد عائلتي الكريمة

الى اخي فواز و زوجته معلقة و أولادها ربيع و ماريما و عبد الرؤوف

والى اخي بادر و زوجته و أولاده ريتاج و دودو

الى أخي العزيز عمار

و الى أختي الغالية زينة و زوجها والى أختي

سارة و إيناس

والى من كانت سندتي و رافقتني طيلة مشواري الدراسي الى صديقتي و أختي فتي

الله هادي مريم والى كل صديقاتي كل طاقم قسم الفيزياء

الى كل هؤلاء اهدي نتائج عملي هذا .

الطالبة : خيرة واني آمال

Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre I : Méthodes de synthèse.....	2
1- Synthèse par arc électrique.....	3
2- Méthode d'ablation laser.....	5
3- Synthèse par décomposition catalytique.....	7
• La méthode HiPco	10
4- Autres voies de synthèse	11
Chapitre II :Propriétés des nanotubes de carbone	13
1-Propriétés mécaniques	14
2-Propriétés électroniques	16
3-Propriétés thermiques.....	18
4-Propriétés optiques	19
5-Propriétés électriques	19
6-Autres propriétés	21
Chapitre III : Applications des nanotubes de carbone.....	23
1- Applications basant sur les propriétés mécaniques	24
2- Applications basant sur les propriétés électroniques	25
Conclusion.....	29
Références.....	30

INTRODUCTION :

Les nanotubes de carbone sont des feuillets de graphite qui sont formé à partir d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal, et enroulés sur eux-mêmes. Le diamètre d'un nanotube est de l'ordre du nanomètre, sa longueur peut atteindre plusieurs micromètres, et à chacune de ses deux extrémités se trouve une demi-molécule de fullerène.

Avant 1985 le carbone est connu, seulement, sous deux formes, graphite et diamant. Le graphite est la forme la plus abondante du carbone, sa structure est constituée de feuillets hexagonaux non compacts, nommés graphènes.

En 1985, les travaux d'Harold Kroto, Richard Smalley et Robert Curl (Prix Nobel de Chimie en 1997) aboutissent à la découverte d'une nouvelle forme allotropique, les fullerènes (molécule C_{60}). En 1991, Iijima montre la formation de nanotubes de carbone lors de l'élaboration de fullerènes par arc électrique, où il a identifié les nanotubes de carbone multi-parois (MWNT, pour Multi Wall Nano Tube) par microscopie électronique pour la première fois. En 1993, il a identifié également des nanotubes mono-parois (SWNT, pour Single Wall Nano Tube).

Dans ce travail consacré aux nanotubes de carbone, nous allons tout d'abord voir les techniques de synthèse les plus utilisées de ces structures ainsi que leurs mécanismes de croissance, ensuite, dans le deuxième chapitre, nous présenterons également les différentes propriétés des nanotubes de carbone : propriétés mécaniques, électroniques, thermiques,.... Le troisième est dernier chapitre sera consacré aux applications potentielles des nanotubes de carbone. Enfin, ce mémoire sera terminé par une conclusion.

Chapitre I :
Méthodes de synthèse

Les nanotubes de carbone peuvent exister dans l'état normal, mais à l'heure actuelle seulement des nanotubes synthétiques ont été observés, et depuis la découverte originale par Iijima, de nombreux efforts ont été déployés pour améliorer les techniques de synthèse. Il y a plusieurs méthodes de production des nanotubes de carbones, mais trois techniques principales existent : arc électrique et ablation par laser qui sont basés sur le refroidissement du plasma de carbone produit par l'évaporation des sources de carbone pleines, la troisième technique employée couramment est la Chimie Vapeur Catalytique Dépôt (CCVD), où la phase vapeur de la source de carbone est décomposée chimiquement. La synthèse par flamme et à l'aide de l'énergie solaire sont également la solution de rechange pour la production des nanotubes de carbone.

Nous allons présenter ici les processus les plus répandus de la synthèse, où nous faisons exposer les avantages et les inconvénients de chacun de ces processus.

1. Synthèse par arc électrique :

Cette technique est utilisée pour la première fois à la synthèse de fullerènes par Kratschmer et Huffman en 1990, où la découverte des nanotubes de carbone par Iijima en 1991, a été faite dans un sous-produit de cette technique. C'était la première technique pour produire des nanotubes de carbone, elle est basée sur le refroidissement du plasma de carbone évolué par un arc électrique entre deux électrodes en graphite. La cathode est un bâton de graphite de diamètre entre 10 à 20 mm et d'une longueur d'environ 40 mm, d'un autre côté l'anode est de quelques millimètres de largeur et d'une longueur d'environ 100 mm, la distance constante entre les deux électrodes est de quelques mm environ. Les électrodes des réacteurs de ce type sont positionnées dans une chambre sous pression réduite (pression entre 0.1 à 1 MPa) alimentée en gaz inerte, la réaction a lieu lorsqu'une tension est appliquée et que les électrodes sont rapprochées, un arc électrique se produit alors et la température monte localement entre 3000 et

4000°C. Dans ces conditions, l'anode peut se vaporiser pour créer un plasma suivi par la formation des produits carbonés qui se déposent à la cathode.

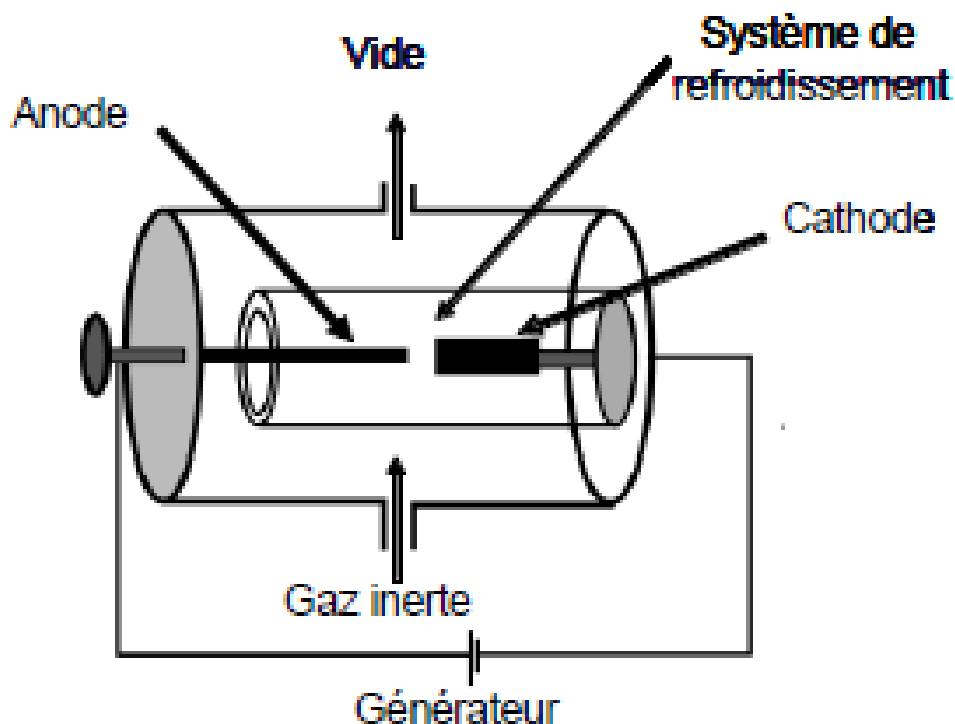


Figure I .1: Schéma simplifié des principales parties d'un réacteur de synthèse à arc électrique.

Cependant cette technique a comme conséquence, un mélange des composants tels que nanotubes de carbone, particules graphitiques multicouches et fullerènes, suies de carbone et dans certains cas particules de catalyseurs. En raison du pourcentage élevé des impuretés dans le produit, cette méthode exige toujours la purification des nanotubes.

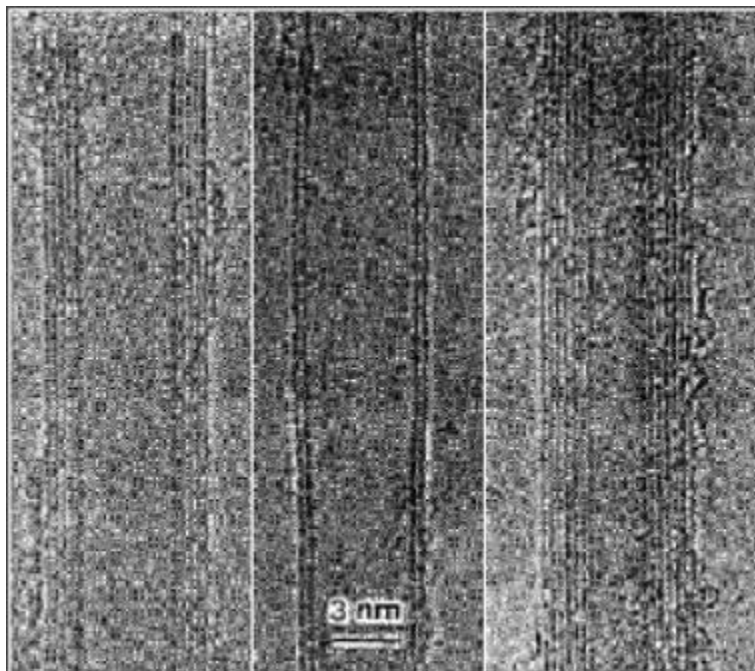


Figure I .2:*Image de nanotubes de carbone obtenus par la technique de synthèse arc électrique.*

2. Méthode d'ablation laser :

La technique de synthèse par ablation laser est la méthode qui a permis à Kroto et Smalley de découvrir les fullerènes en 1985. Cette technique repose sur l'évaporation d'un disque de graphite par irradiation laser, la cible étant placée dans un four à 1200°C. Comme dans le cas de la synthèse par arc électrique, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur métallique mélangé à la cible en graphite pour former des nanotubes monofeuillets.

Généralement le laser est utilisé pour vaporiser la cible de graphite dans le four. Pendant que les composés vaporisés se refroidissent, les atomes de carbone condensent rapidement dans de grands faisceaux. Les commandes de gaz inerte les nanotubes à un collecteur refroidi. Le procédé croissant d'un nanotube continu jusqu'à ce que les particules de catalyseur deviennent trop grandes ou les conditions environnantes se sont refroidies de sorte que le carbone puisse plus ne répandre par la surface des particules de catalyseur.

Cette technique est complexe dans sa mise en œuvre car elle repose sur l'utilisation de deux impulsions lasers successives de fréquences différentes.

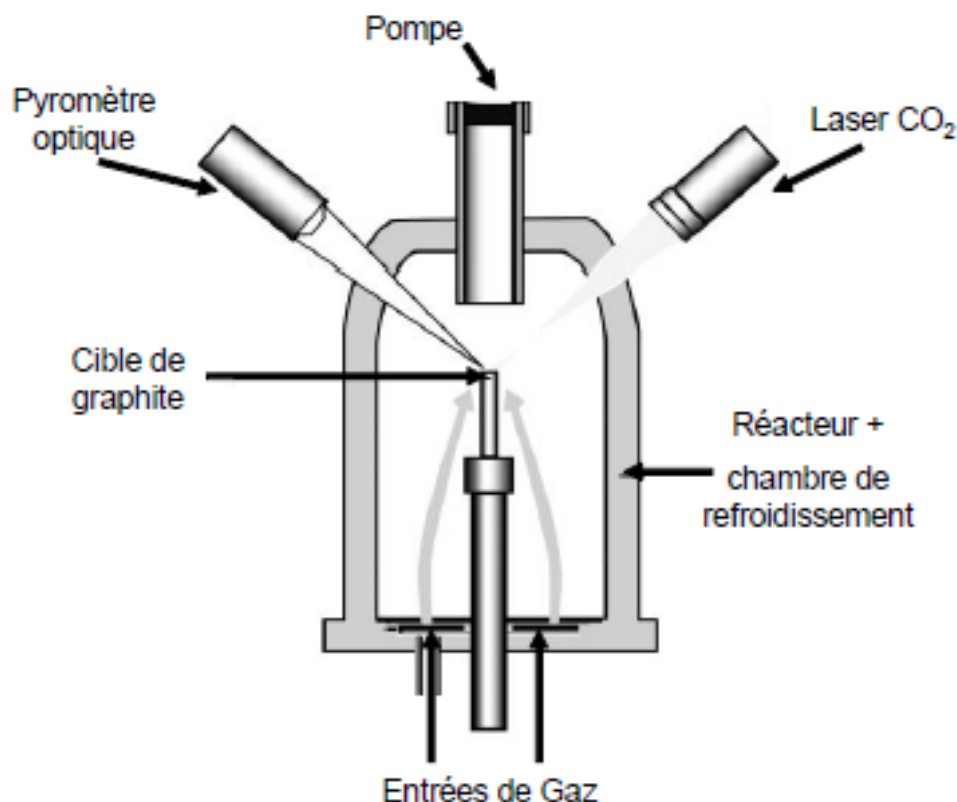


Figure I .3:*Schéma simplifié de principaux types de réacteur de synthèse par ablation laser.*

Une méthode de synthèse par ablation laser plus simple a également été développée et utilise un laser CO₂ continu émettant à 10,6 μm à température ambiante : Cette technique consiste à ablater une cible de graphite avec un rayonnement laser impulsif ou continu de forte énergie. Ce procédé certes plus coûteux que le précédent, produit des nanotubes de carbone avec un très bon rendement, car entre 70 et 90% de la masse de graphite de départ est convertie en nanotubes [5].

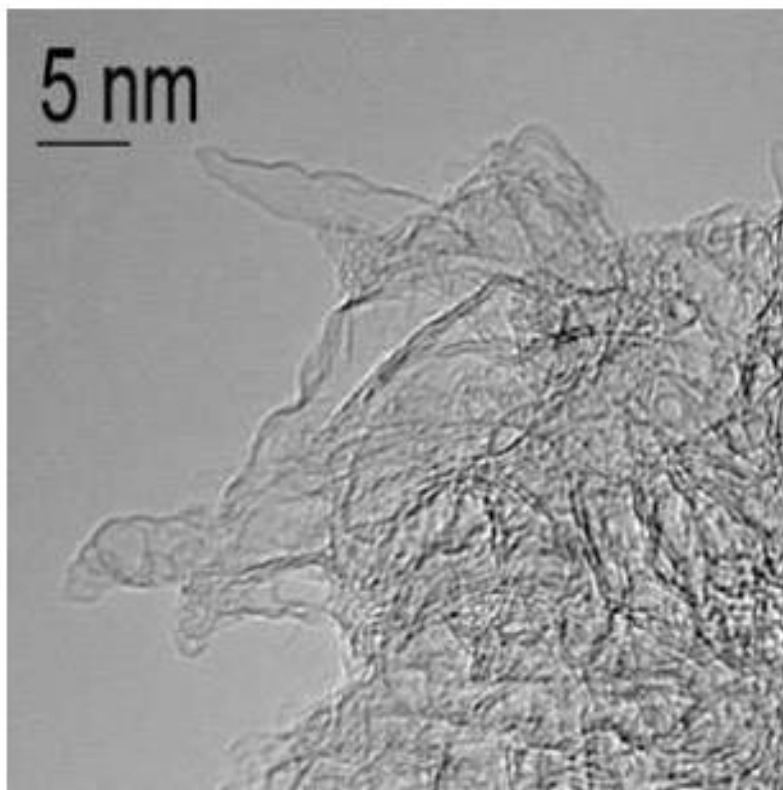


Figure I .4 : *Nanotubes de carbone obtenus par ablation laser.*

3. Synthèse par décomposition catalytique :

Cette approche de synthèse de nanotube fonctionne aux températures modérées. La méthode consiste à faire passer, dans un four sous pression atmosphérique, un flux de précurseurs carbonés gazeux sur un support solide contenant des particules de catalyseur [7]. Cette méthode peut présenter deux gros avantages : Un des avantages de cette méthode est que les nanotubes sont formés sans interruption, et un autre avantage de cette méthode est peut faire pour élever les nanotubes deviennent contenir le catalyseur.

La décomposition chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) (CVD) consiste à décomposer des précurseurs carbonés (hydrocarbures par exemple) sur des particules catalytiques, à des températures variant entre 800 et 1200°C. Ce procédé conduit à l'obtention de *single-walled nanotubes*,

nanotubes de carbone monocouches (SWNTs) et *multi-walled nanotubes*, nanotubes de carbone multicouches (MWNTs). Selon les conditions expérimentales, il est toutefois possible de ne produire qu'un seul des deux types de nanotubes.

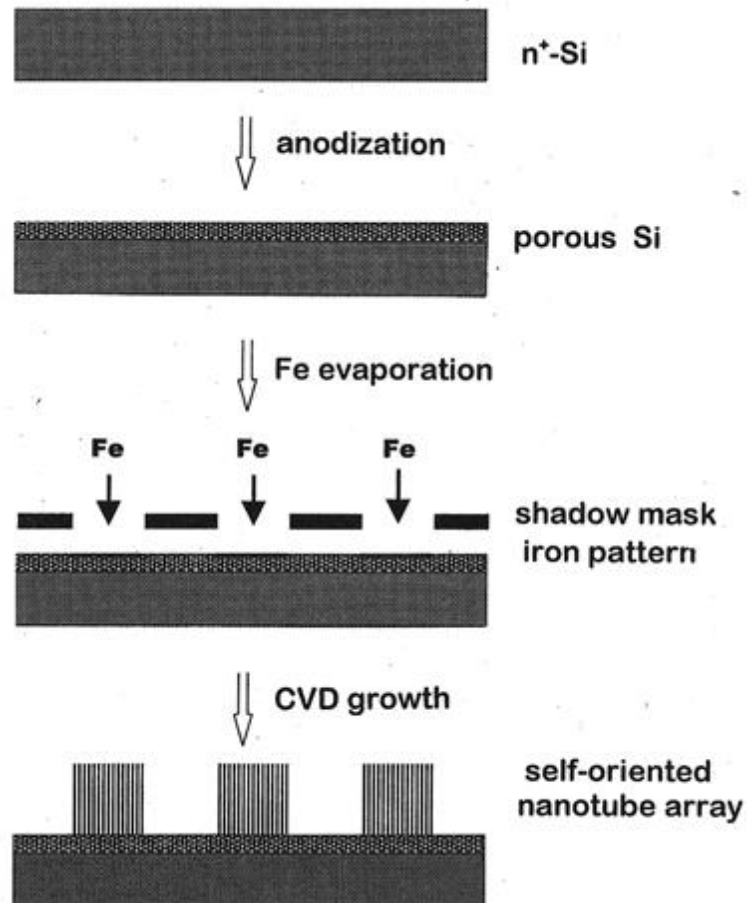


Figure I .5: Méthode de préparation des dépôts de catalyseur.

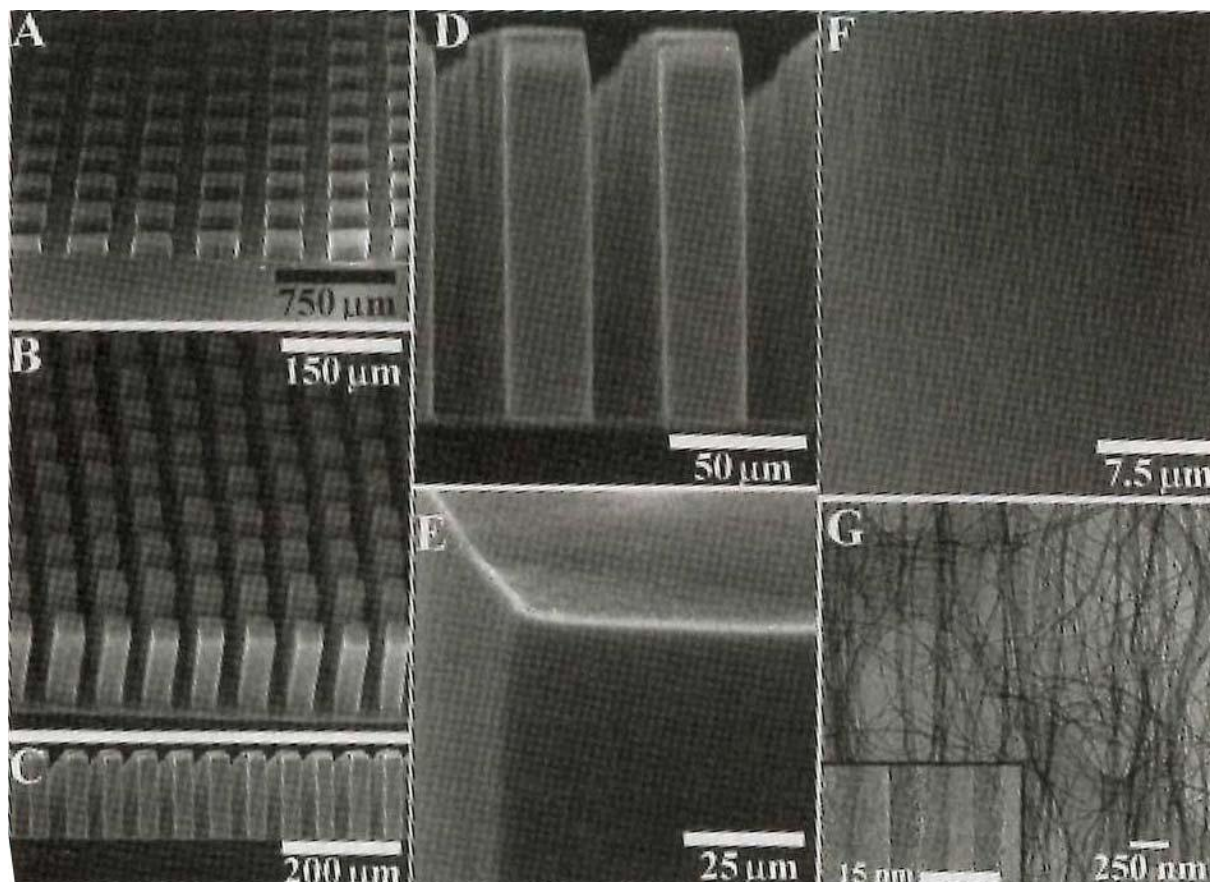


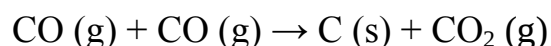
Figure I .6 : *Images MEB des multi-walled nanotubes, nanotubes de carbone multicouches (MWNTs) orientés perpendiculairement à la surface et disposés en un motif périodique.*

Il est même également possible d'obtenir des nanotubes doubles ou triples parois. Un des avantages du procédé CVD réside dans la possibilité d'un apport continu en molécules précurseurs, ce qui autorise des productions de nanotubes à grande échelle. Une des variantes de ce genre de procédé de synthèse est le procédé HiPCO (High Pressure CO (carbonmonoxide)) .

- **La méthode HiPCO :**

Le procédé fait partie de la famille des procédés de décomposition catalytique à moyenne température en présence de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Elle fait suite à de nombreuses études sur la production, en flux continu et en phase gazeuse de fibres de carbone ou de nanotubes de carbone. De telles méthodes de synthèse peuvent en effet produire de larges quantités de nanotubes en introduisant en continu à la fois la source de carbone et le catalyseur. Les particules catalytique sont formées in situ par l'introduction d'espèces organométalliques dans le flux et leur condensation en clusters de taille appropriée [4]. Le procédé HiPCO consiste en la décomposition de CO à haute pression, le $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est injecté dans un courant de CO à hautes température et pression.

Les produits de la décomposition thermique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ réagissent pour former des cluster de fer en phase gazeuse, ces derniers agissent comme de sites de nucléation pour la croissance de nanotubes monocouches, le carbone solide étant produit par la réaction de Boudouard (catalysée à la surface des particules de fer) :



Cette réaction donne naissance à des dépôts noirs sur les parois du tube de quartz à l'extérieur du four, ils consistent essentiellement en des nanotubes monocouche et des nanoparticules d'oxyde de fer recouvertes de feuillets graphitique. Le précurseur forme des particules de fer à partir desquelles des faisceaux de SWNTs croissent. Cette méthode a comme avantage de produire une suie exempte d'impuretés carbonées et dans laquelle les particules catalytiques (fer) peuvent être relativement facilement éliminées [7].

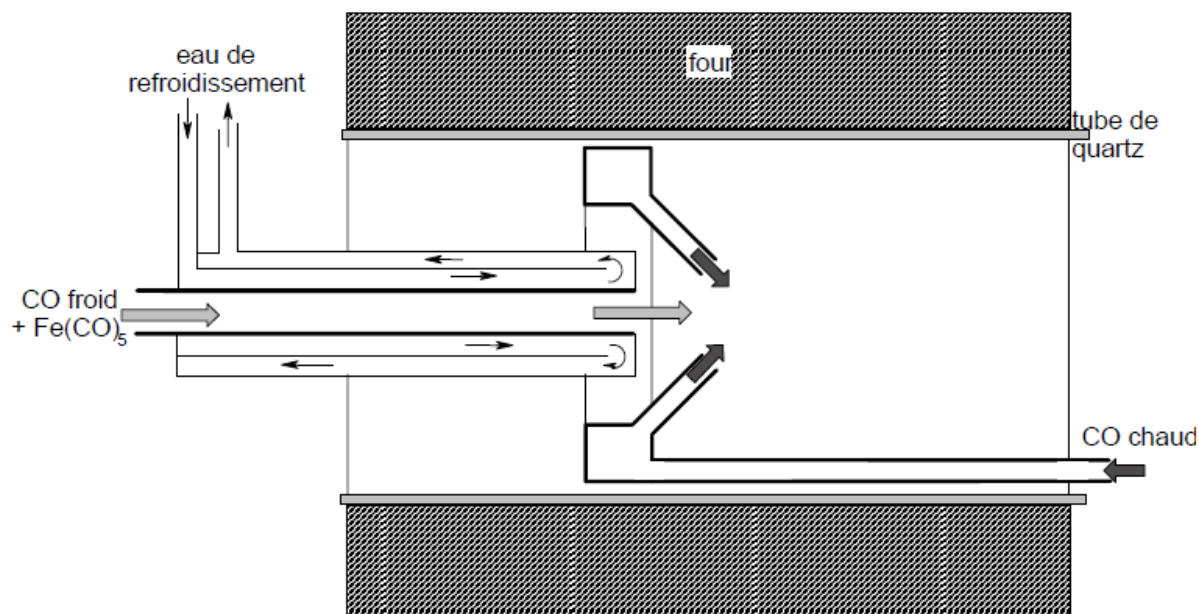


Figure I .7: Schéma du réacteur *HiPCO*.

4. Autres voies de synthèse :

Parmi les autres techniques de synthèse on a celle qui utilise l'énergie solaire, qui est comparable à l'ablation laser, qui consiste à concentrer le rayonnement solaire sur un creuset rempli de poudre de graphite et de catalyseur métallique, et ce dans une enceinte en Pyrex sous atmosphère inerte. Après sublimation du carbone, les vapeurs produites sont entraînées par un flux d'hélium ou d'argon et se condensent dans une zone refroidie du réacteur. Au four solaire, la lumière solaire est collectée par un miroir plat pour être réfléchi vers un miroir parabolique qui focalise le rayonnement directement sur la cible [7]. Elle peut, dans de bonnes conditions, atteindre une température de 3000 K. Les diamètres des SWNTs produits sont autour de 1,3 nm.

Citons enfin deux méthodes de production de nanotubes multicouches :

1. La synthèse électrochimique de MWNTs a été réalisée en faisant passer un courant dans un sel fondu (600°C) entre deux électrodes de graphite.
2. Une synthèse hydrothermale de MWNTs a été récemment décrite [7], elle recourt à un mélange eau/polyéthylène en présence de Ni à 700-800°C et sous hautes pressions.

Chapitre II :
Propriétés des nanotubes de
carbone

Généralement les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physiques exceptionnelles, nous allons présenter ici quelques propriétés mécaniques, électroniques, thermiques, optiques et électriques de ces nano systèmes.

1. Propriétés mécaniques :

La force des liaisons C—C dans le graphite confère aux nanotubes de carbone des propriétés mécanique exceptionnelles, où l'énergie nécessaire pour dissocier cette liaison est très importante, elle est estimée à 348 KJ/mol [2]. Donc ces liaisons entre les atomes sont fortes, où il existe de nombreux calculs théoriques qui donnent une valeur pour le module d'Young pour les nanotubes de carbone proche de celle de celui du diamant.

Historiquement, les premières valeurs expérimentales du module d'Young ont été estimées sur des nanotubes multicouches isolés, via la mesure de leurs vibrations intrinsèques thermiques par microscopie électronique, parmi les travaux théorique entrepris sur le module d'Young des nanotubes de carbone ceux de Jakobson et son équipe montrent un module d'Young d'une valeur de l'ordre de 1 TPa pour une feuille de graphène, qui est une valeur très élevée [2].

De plus, concernant les tests de flexibilité, les nanotubes de carbone montrent qu'ils peuvent être soumis à d'importantes contraintes sans montrer de signe de déformation plastique, donc le nanotube de carbone possède ainsi une grande facilité à se courber ou se tordre selon son axe.

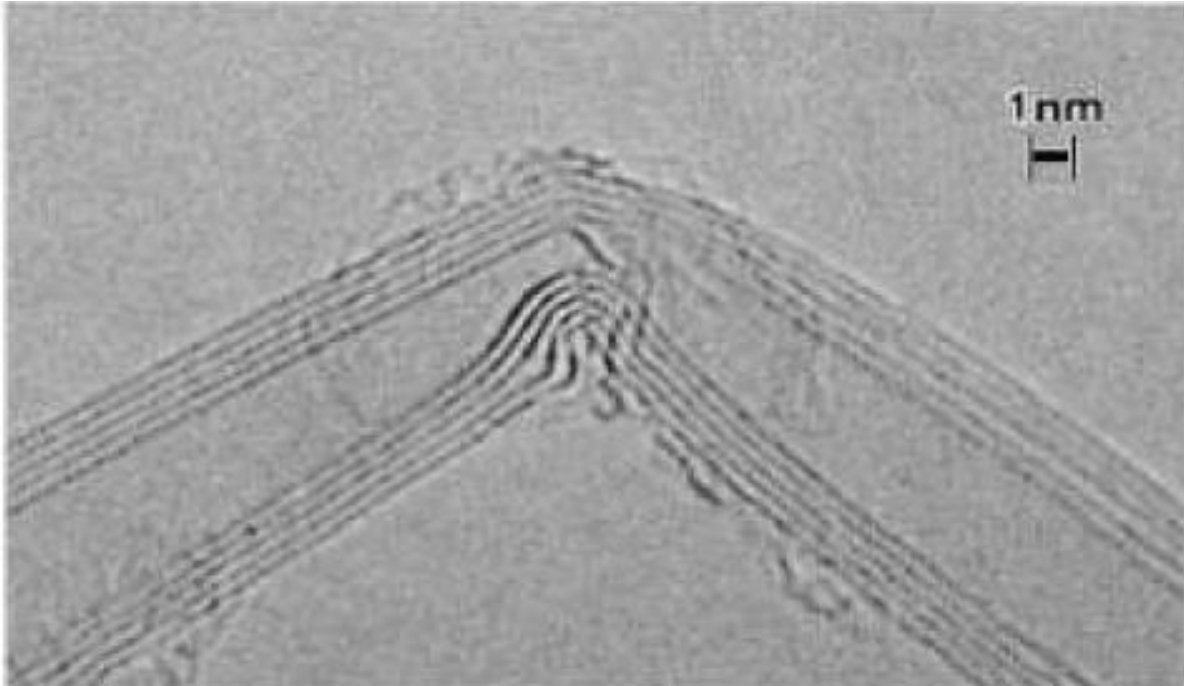


Figure II .1 : *Nanotube fléchi à cause d'une contrainte mécanique.*

Comme des mesures expérimentales ont confirmé des modules d'Young, ce qui est environ 25 % plus élevé et des meilleures fibres de carbone produites à ce jour, les nanotubes possèdent, par rapport l'acier comme exemple, une faible densité, six fois plus faible que celle de l'acier, ainsi qu'une grande résistance à la flexion de la contrainte à la rupture des nanotubes, c'est à dire la force nécessaire pour induire leur rupture, est comprise entre 30 et 50 GP[6].

Puisque les nanotubes vibrent sous l'effet du mouvement brownien, donc l'étude de leur vibrations nous permis de remonter à leur module d'Young.

La forte capacité des nanotubes à subir des déformations est due à la flexibilité du feuillet graphène, où dans le cas de nanotubes monocouches la réduction du volume est exceptionnellement grande, en plus elle est réversible, et l'application d'une pression augmente rapidement la densité jusqu'à approcher celle du graphite, cette densité retrouve facilement sa valeur initiale après l'arrêt de l'application de la pression. Cette capacité des nanotubes de carbone monocouches (SWNTs) à absorber d'une façon réversible de l'énergie

mécanique a été attribuée à un changement de forme réversible de la section transversale des nanotubes.

2. Propriétés électroniques :

La structure électronique d'un nanotube de carbone est une conséquence directe de la structure hexagonale d'un mono-feuillet de graphite dont la surface de Fermi se trouve être réduite à six points, et une des caractéristiques importantes des nanotubes de carbone est le lien étroit existant entre leur structure spatiale et leurs propriétés électroniques.

Les nanotubes de carbone peuvent être conducteurs ou semi-conducteurs.

Prenons comme exemple les nanotubes monocouches, leurs propriétés électroniques sont principalement liées aux deux nombres entiers n et m (avec n et m entiers), un nanotube est de type métallique si le nombre $2n + m$ est un multiple de 3, ou de manière équivalente, si $n - m$ est un multiple de 3, dans le cas contraire, ils sont de type semi-conducteur. La Figure II -2 résume ces résultats [8].

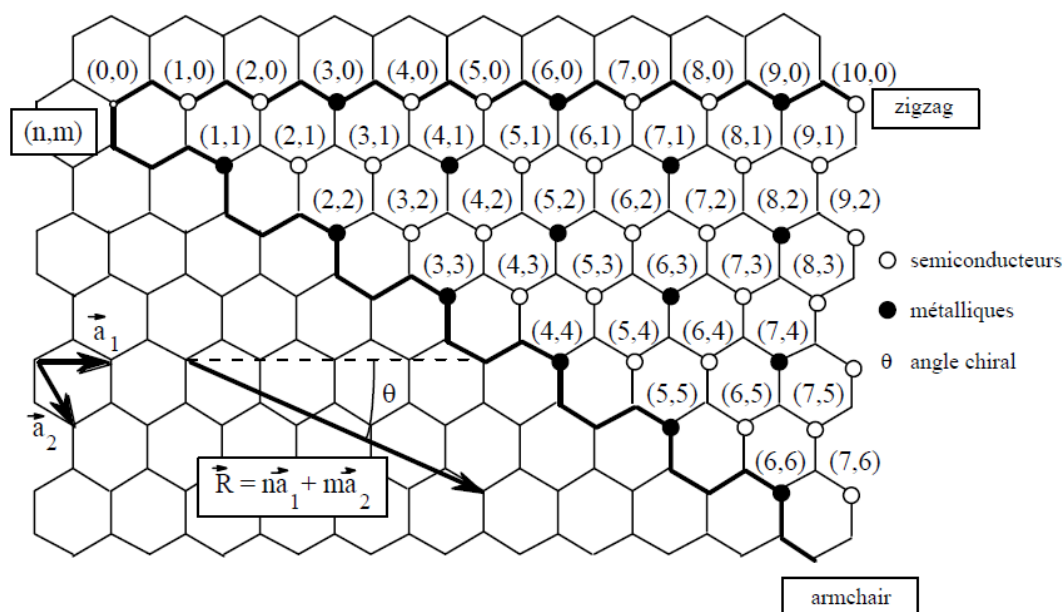


Figure II .2 : Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouches en fonction de la paire des entiers (n,m) .

La structure des nanotubes de carbone est déduite de la structure d'un feuillet de graphène qui a été enroulé jusqu'à la forme d'un cylindre. Le vecteur chiral de la structure est donné par :

$$\vec{R} = n.\vec{a}_1 + m.\vec{a}_2, \text{ avec } n, m \text{ des entiers}$$

Les nanotubes peuvent être classés en trois familles différentes :

Si : $\theta = 0^\circ (n = 0 \text{ ou } m = 0)$: Le nanotube est non chiral, de type zigzag.

Si : $\theta = 30^\circ (n = m)$: Le nanotube est non chiral, de type chaise.

Si : $\theta \neq 0^\circ \text{ et } \theta \neq 30^\circ$: Le nanotube est chiral.

Il existe un certain nombre de relations permettant de calculer le diamètre à partir de la seule connaissance du couple (n,m) : Le diamètre d du tube, l'angle chiral θ et le vecteur $\vec{T}$ définissant la cellule d'unité sont donnés :

$$d = \frac{1}{\pi} \|\vec{R}\| = \frac{\sqrt{3}}{\pi} a_0 \sqrt{(m^2 + nm + n^2)}$$

Où a_0 est le paramètre de maille de la feuille de graphène.

$$\theta = \text{Arctan} \left(\frac{\sqrt{3}m}{m+2n} \right)$$

$$\vec{T} = \frac{(2m+n)\vec{a}_1 - (2n+m)\vec{a}_2}{d_r}$$

Avec :

$$d_r = \begin{cases} \text{GCD}(n, m), & \text{si } (m - n) \text{ ne pas multiple de } 3 \\ 3 \times \text{GCD}(n, m), & \text{si } (m - n) \text{ multiple de } 3 \end{cases}$$

(GCD dénote le plus grand diviseur commun) [1].

Le nanotube mono-feuillet est soit semi-conducteur avec une bande d'énergie interdite de quelques milli électronvolts, soit conducteur avec seulement deux états électroniques au niveau de Fermi.

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés très attrayantes, ceux qui ont un comportement d'un conducteur peuvent porter des densités de courant très grandes, elle est de l'ordre 10^9 A.cm^{-2} , qui est une valeur extrêmement élevée par comparaison à celle d'un métal usuel 10^6 A.cm^{-2} [3].

3. Propriétés thermiques :

Dans l'industrie, les matériaux carbonés et les fibres de graphite, sont très utilisés dans l'amélioration de la conductivité thermique, où aux alentours de la température ambiante, le diamant et le graphite présentent les plus hautes conductivités thermique jamais mesurées, à titre d'exemple, la conductivité thermique tangentielle du graphite est entre 1000 et 2600 W/mK [2].

Dès la découverte en 1991, les propriétés structurales des nanotubes, qui diffèrent de celles du diamant et du graphite, à rapidement conduit à prédire pour cette nouvelle forme allotropique unidimensionnelle de carbone une conductivité thermique égale ou supérieure à celle du diamant ou du graphite [1].

Les mesures montrent que les valeurs de conductivité thermique longitudinale allant de 1800 à 6000 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour un fagot isolé et à température ambiante, où ces valeurs très élevées sont dues à un libre parcours moyen particulièrement élevé pour les phonons [7].

La structure particulière des nanotubes permet de penser que leur conductivité doit également être importante le long de l'axe du nanotube. Cependant il ya quelques études expérimentales qui ont mesuré la conductivité thermique de nanotubes multi feuillets, mais ces mesures indiquent qu'elle est significativement plus faible que celle du graphite, la chute de conductivité thermique dans les nanotubes multi couches, apparemment associée à

l'augmentation du nombre de contacts entre les nanotubes regroupés en faisceaux [6].

4. Propriétés optiques :

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés optiques intéressantes : Limitation optique dans une large gamme de longueurs d'onde, depuis le visible jusqu'au proche infrarouge, seuils faibles de non linéarité, grandes densités optiques ont été obtenues lors de l'étude de dispersions aqueuses de nanotubes monocouches,...

De plus la photo-physique indique que les nanotubes sont un matériau potentiellement prometteur pour la conception d'une nouvelle famille de détecteurs infrarouge, ceci s'explique par le fait que les nanotubes se comportent comme un semi-conducteur à gap direct, dont la valeur varie typiquement entre 0,1 eV et 1 eV, en fonction du diamètre et selon leur géométrie spatiale ou leur composition, donc les nanotubes présentent des propriétés d'absorption intéressantes dans le spectre de l'infrarouge [2].

5. Propriétés électriques :

Les nanotubes présentent en général différentes conformations à l'issue de la synthèse, on peut ainsi dans un premier temps distinguer deux types de nanotubes : nanotubes chiraux et nanotubes achiraux.

Un nanotube de carbone achiral est un nanotube dont l'image miroir est identique à l'original [6], cependant il n'existe que deux cas de nanotubes achiraux : Nanotubes armchair (configuration chaise) et nanotubes zigzag, représentés respectivement aux figures **a** et **b** ci-dessous.

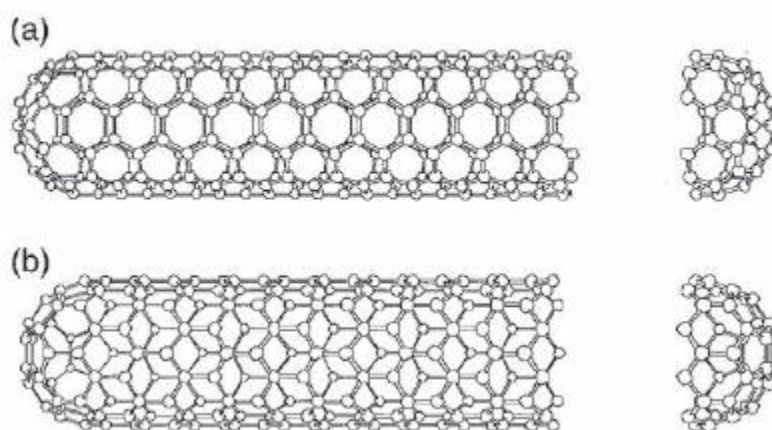


Figure II .3 :*Classification des nanotubes de différentes conformations.*

(a) armchair, (b) zigzag.

Ces conformations ont une forte influence sur les propriétés électriques des nanotubes, puisqu'ils peuvent avoir un comportement métallique selon leur diamètre et leur hélicité. S'il y a des calculs théoriques qui montrent que les nanotubes de type armchair sont exclusivement métalliques, ceux des nanotubes chiraux ou de type zigzag montrent qu'ils peuvent être métalliques ou semi-conducteurs selon le mode d'enroulement de leur feuillet de graphène. Notons que la détermination du caractère chiral ou achiral des nanotubes se fait par l'observation de leur hélicité, ce qui est possible par des techniques de microscopie à effet tunnel.

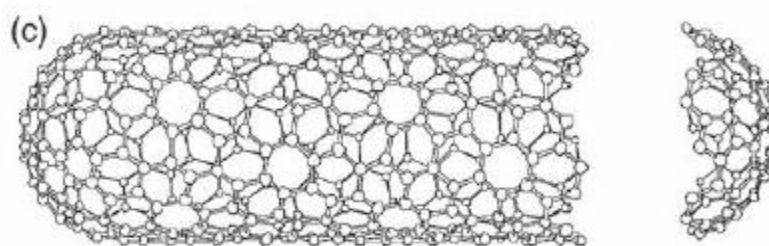


Figure II.4 :*Classification des nanotubes de différentes conformations :*

(c) chiral.

La résistivité électrique des nanotubes de carbone est relativement faible, ce qui les rend très utiles dans l'amélioration de la conductivité de matériaux composites. En plus, à cause de leur grande surface spécifique, cette dernière propriété peut être combinée avec la conductivité et pourrait avoir un intérêt pour le développement de microélectrodes.

Une des applications qui pourrait aussi voir le jour concerne les matériaux antistatiques[6]. De tels matériaux sont fabriqués à l'heure actuelle en mélangeant des noirs de carbone, c'est à dire des particules sphériques micrométriques ou sub-micrométriques de carbone. L'avantage des nanotubes réside dans leur grande anisométrie qui pourrait être utile pour faire diminuer le taux de percolation nécessaire et atteindre les conductivités requises. Ceci n'est bien entendu envisageable que si le prix des nanotubes devient suffisamment attractif.

6. Autres propriétés :

Parmi les propriétés des nanotubes de carbone qui sont très étudiées, l'émission de champ ou émissives dans les nanotubes qui est remarquable, des écrans à émission de champ dont sont constituées de nanotubes de carbone sont bien connus.

D'un autre côté, la forte densité de courant que peuvent supporter les nanotubes, ainsi que les faibles tensions auxquelles ils pourraient opérer intéressent chercheurs et industrielles [2]. Cette émission est extrêmement localisée à l'extrémité du nanotube, et peut servir à envoyer des électrons sur un endroit bien précis.

Par ailleurs, l'intérêt pour les nanotubes de carbone ne se limite pas dans les domaines des applications qui ont un lien direct avec la physique, mais ils ont d'autres application dans les domaines de la chimie ou dans des applications à l'interface avec la biologie, citons à titre d'exemple le greffage moléculaire [6].

Une autre application des nanotubes de carbone, est l'utilisation comme pointe dans le microscope à effet tunnel, où ils sont capables d'émettre des électrons par effet tunnel via leur pointe lorsqu'ils sont placés parallèlement aux lignes d'un champ électrique, et avec des tensions relativement faibles, il est possible de créer à leurs extrémités des champs électriques importants qui sont capables d'arracher les électrons de la matière et de les émettre vers les circuits récepteurs des dispositifs.

Les nanotubes de carbone (NTC) sont insolubles dans les solvants organiques et dans l'eau, et par le procédé de greffage moléculaire, il est possible d'obtenir des nanotubes avec des molécules greffées à la surface et auto-organisés, ce qui permet plusieurs possibilités de fonctionnalisation de nanotube de carbone [5]. En plus, un tel assemblage organique constitue une méthode simple et efficace pour rendre fonctionnel des nanotubes par des réactifs chimiques.

La structure ainsi obtenue permet d'envisager plusieurs applications dans le domaine des nano biotechnologies (détecteurs moléculaires pour le dosage des molécules dans l'organisme).

En ce qui concerne la fonctionnalisation chimique de ces matériaux, même si les nanotubes sont chimiquement des structures inertes, les défauts structuraux et les extrémités sont autant de sites de réactivité potentiels permettant d'envisager toute une chimie de surface pour façonner et fonctionnaliser leurs propriétés pratiquement à façon, sans modifier la structure du matériau.

Chapitre III :
Applications des nanotubes de
carbone

Les applications des nanotubes de carbone sont nombreuses puisqu'ils ont plusieurs propriétés exceptionnelles qui mènent à de nombreuses perspectives. De nombreux efforts de recherche sont menés visant au développement et à l'optimisation de nombreuses applications potentielles. Nous allons ici présenter quelques-unes de ces applications.

1. Applications basant sur les propriétés mécaniques :

Nous avons indiqués que les nanotubes de carbone ont des propriétés mécaniques excellentes, et vu leur faible densité, il a été évident de penser aux nanotubes de carbone comme fibres de renfort dans des matériaux composites de hautes performances, où ils présentent en effet une forte résistance à la traction, en plus, ils ont un rapport longueur / diamètre très élevé (typiquement quelques milliers), tout en étant suffisamment courts pour être coulés à travers les équipements classiques de mise en forme des polymères, autorisant ainsi des formes complexes.

Une autre application intéressante des nanotubes de carbone qui est basée sur la grande élasticité et la forme effilée de ces derniers, trouve place dans la microscopie à champ proche, où les nanotubes sont utilisés comme pointes. Idéalement, une pointe devrait être aussi précisément définie que l'objet sondé et devrait conserver son intégrité malgré un usage répété, que ce soit sous vide, dans l'eau ou l'air. L'utilisation de nanotubes en tant que pointe de microscope à force atomique permet d'accroître la résolution latérale et d'augmenter la durée de vie de la pointe. La figure III.1, ainsi que la figure III.2, sont consacrées à un exemple d'utilisation d'un nanotube multicouche comme pointe AFM [7].

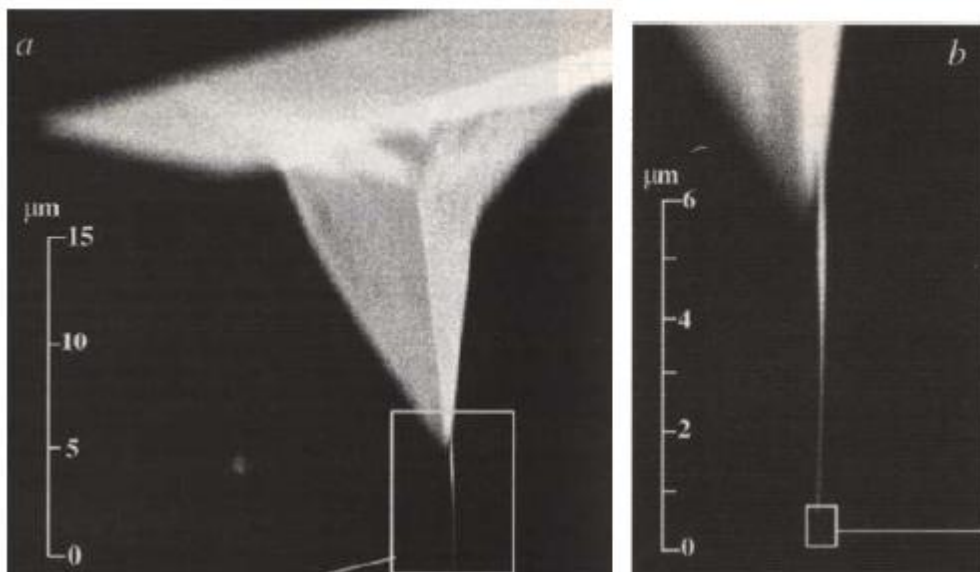


Figure III.1 : Utilisation d'un nanotube multicouche comme pointe AFM. La figure (a) représente l'image MEB d'une pointe classique (en Si_3N_4), de forme pyramidale, à l'extrémité de laquelle a été collé un fagot de 5-10 nanotubes multicouches. La figure (b) est un agrandissement de l'encadré de la figure (a).

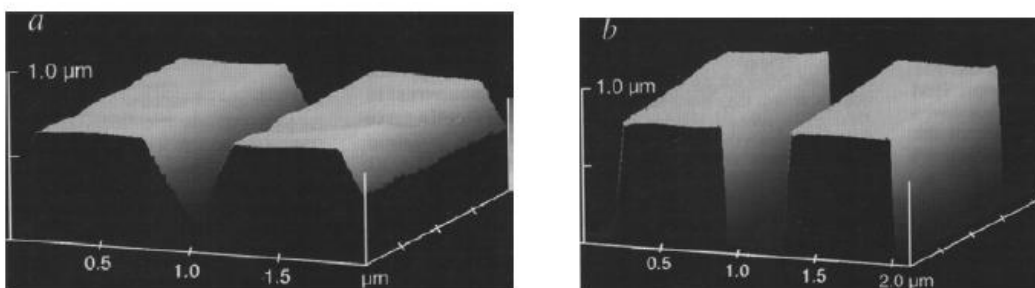


Figure III.2 : Images AFM en mode tapping d'une tranchée de 400 nm de large et de 800 nm de profondeur. La figure (a) représente l'image obtenue avec une pointe nue de Si_3N_4 . La forme de la tranchée est triangulaire. La figure (b) indique l'image prise avec un MWNT attaché à ce même type de pointe.

2. Applications basant sur les propriétés électroniques

A cause de leurs propriétés électroniques d'émission de champ, les nanotubes sont prometteurs dans plusieurs domaines, notamment dans ceux où ils seront utilisés comme sources d'électrons, il y a déjà des industriels comme Samsung

et Motorola qui ont présenté des prototypes d'écrans à base de nanotubes de carbone [4]. Les nanotubes utilisés comme émetteurs d'électrons semblent être les candidats idéaux pour la nouvelle génération d'écrans plats à effet de champ, en effet les nanotubes peuvent avoir des qualités émissives exceptionnelles à bas champ d'extraction, il s'agit de celui décrit par Kim et *coll.* [8].

Un avenir intéressant est également promis aux SWCNT en électronique moléculaire, surtout dans la conception de fils, de mémoires et de transistors nanométriques. Cependant, il y a plusieurs obstacles technologiques qui freinent ces applications prometteuses, tels que le contrôle de l'hélicité, de l'ultra-pureté nécessaire et de la maîtrise de la croissance localisée ou du positionnement des nanotubes.

Des détecteurs chimiques basés sur des nanotubes monocouches individuels sont au stade de l'étude, et on a montré que la résistance de SWNTs semi-conducteurs variait fortement après exposition à des gaz.

Des études commencent à porter également sur l'utilisation de nanotubes comme détecteur infrarouge [8].

D'un autre côté, les nanotubes sont très sensibles à leur environnement électrique, notamment celui des molécules adsorbées qui engendrent des variations importantes de la valeur du gap de conduction dans ce matériau semi-conducteur, et donc de la conductivité électrique. Cette haute sensibilité peut être avantageusement utilisée pour l'élaboration de capteurs chimiques ou biologiques. Beaucoup de travaux sont menés pour le développement de capteurs de gaz à base de ces nanotubes. Les résultats des premiers tests sont prometteurs et montrent que les nanotubes présentent une sensibilité accrue et des temps de réponse très courts [4].

Les nanotubes sont aussi prometteurs dans le transport électrique où récemment Yao et *coll.* [4] ont effectué des mesures de transport électrique sur

des jonctions de type intramoléculaires, ils ont montré qu'une jonction métal-semi-conducteur avait des caractéristiques fortement asymétriques et se comportait ainsi comme une diode rectificatrice (figure III.3).

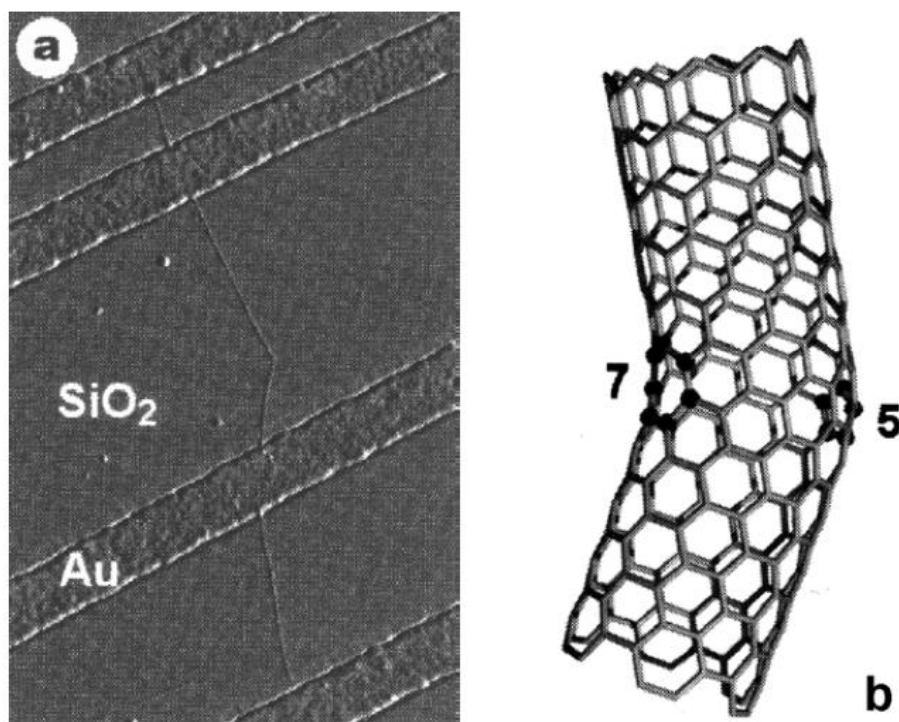


Figure III .3 :*Exemple d'une jonction intramoléculaire de type métal-semiconducteur. (a) Image AFM en mode tapping d'un SWNT présentant un coude de 36°. (b) Illustration de la structure du coude, où 5 indique un pentagone et 7 un heptagone. Il relie une section de type armchair (métallique) à une section de type zigzag (semi conductrice).*

Autres domaines des applications des nanotubes sont ceux de la conversion directe de l'énergie électrique en énergie mécanique et conduction thermique, où ils font preuve de propriétés intéressantes dans ces domaines. Les nanotubes pourraient accroître fortement la conductivité thermique de composites à fibres discontinues, ces derniers pourraient bénéficier en outre des propriétés mécaniques des tubes.

Le développement des sources laser intenses a entraîné la nécessité de concevoir des systèmes de protection pour l'œil et les détecteurs optiques. Les systèmes de protection actifs sont appelés limiteurs optiques, où les nanotubes sont utilisés. Idéalement, ils transmettent la lumière pour de faibles flux lumineux tandis que pour de forts flux ils limitent la transmission, de manière à maintenir l'intensité en dessous du seuil de dommage du détecteur [8].

Un autre domaine des applications des nanotubes de carbone et celui de la microélectronique : l'intégration de nanotubes de carbone en microélectronique a débuté en 1998 avec la réalisation des premiers transistors à base de NTC [5]. Le NTC mono-feuillet pouvant être semi-conducteur, s'intègre en tant que canal dans ce genre de dispositif, ce sont des structures CNTFET (pour Carbone NanoTube Field Effect Transistor).

Notons que l'une des premières applications des nanotubes comme élément actif en microélectronique est une diode constituée d'un nanotube métallique et d'un nanotube semi-conducteur.

CONCLUSION :

La découverte des nanotubes de carbone, nanomatériaux carbonés constitués d'un ou de plusieurs tubes concentriques, a fait ouvrir un nouveau axe dans la recherche dans le domaine des nanosciences et nanotechnologies. Ceci est justifié compte tenu de leurs multiples propriétés et applications potentielles très intéressantes, que ce soit dans l'électronique, ou la physique et la chimie des matériaux.

En parallèle à l'étude des propriétés et de la mise au point des applications de ces matériaux, les efforts au stade de la recherche qui concernent l'optimisation, le contrôle et la compréhension de la synthèse se sont eux aussi logiquement accentués. A ce jour, deux grandes familles de procédés de synthèse existent : Les procédés hautes températures comprenant les méthodes de synthèse par laser, arc électrique ou four solaire, et les procédés moyennes températures comprenant les procédés catalytiques de CVD homogène et de CVD hétérogène.

Dans le cas des nanotubes mono-paroi, il existe déjà un procédé de synthèse à grande échelle par CCVD en phase homogène, c'est le procédé HiPCO. Dans le cas des nanotubes multi-parois et des nanofibres, les procédés hétérogènes sont les plus prometteurs pour l'obtention de synthèses contrôlées et reproductibles à grande échelle et avec un coût modéré.

Vu leurs propriétés structurales et électroniques, les nanotubes de carbone ont des applications potentielles dans plusieurs domaines des nanotechnologies, où ils sont un élément clé dans les nouvelles technologies.

REFERENCES:

- 1- *Nanotechnologies and Nanophysic* , C. Dupas P. Houdy M. Lahmani, Springer2006.
- 2- *Elaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procédé CVD assiste par plasma microonde*, Sandra RIZK, thèse de doctorat de l'Université HENRI POINCARÉ, Nov. 2009.
- 3- *Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules*, Charlotte BERNARD, thèse de doctorat de l'Université BORDEAUX1, Octobre 2007
- 4- *Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois par dépôt chimique en phase vapeur catalytique en lit fluidise*, Régis PHILIPPE, thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de TOULOUSE, novembre 2006.
- 5- *Synthèse de nanotubes de carbone pour l'obtention de vais d'interconnexions électriques et de drains thermiques*, Hermene MBITSI, thèse de doctorat de l'Université D'ORLÉANS, décembre2010.
- 6- *Structure et propriétés de fibres de nanotubes de carbone à haute énergie de rupture*, Pierre MIAUDET, thèse de doctorat de l'Université BORDEAUX I, Octobre 2007.
- 7- *Chapitre 1 : Les nanotubes de carbone (PDF).Site internet* .
- 8- *Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant*, thèse de doctorat de université d'ANGERS, juin 2002.
- 9- *Carbone Nanotubes*, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, Livre .
- 10- *synthesis, characterization and macroscopic manipulation of carbonnanotubes*, École Polytechnique Fédérale de LAUSANNE 2005.



ملخص:

تطرقنا في هذه المذكرة الى الانابيب النانومترية للكربون حيث ذكرنا طرق تاليفها و مختلف خواصها : الميكانيكية ،الالكترونية، الحرارية الضوئية و الكهربائية ، كما قمنا باظهار مختلف تطبيقات الانابيب النانومترية للكربون خاصة في التقنيات الحديثة او بعبارة اخرى في التقنيات النامتريّة.

Résumé :

Nous avons abordé dans ce mémoire le sujet des nanotubes de carbone, nous avons montré les méthodes de synthèse, nous avons indiqué leurs différentes propriétés : mécaniques, électroniques, thermiques, optiques et électriques. Nous avons aussi mentionné les applications potentielles des nanotubes de carbone surtout dans les nouvelles technologies.

Abstract:

We tackled in this memory the subject of the carbon nanotubes, we showed the methods of synthesis, we indicated their various properties: mechanics, electronic, thermal, optical and electric. We also mentioned the potential applications of the carbon nanotubes especially in new technologies.