

THÈSE DE DOCTORAT
de l'Université Louis PASTEUR
– Strasbourg I –

Spécialité :
Sciences des Matériaux

Présentée par
Antoine Senger

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ STRASBOURG I

**FILMS DE NANOTUBES DE CARBONE :
MÉCANISME DE CROISSANCE ET MAGNÉTISME DE FILMS ORIENTÉS**

Soutenue publiquement le 19 décembre 2008
devant le jury composé de :

Annick Loiseau	Présidente de jury
François Garin	Rapporteur interne
Stephen Purcell	Rapporteur externe
Hervé Bulou	Invité
Pham Huu Cuong	Invité
François Le Normand	Directeur de thèse

Table des matières

Remerciements	7
1 Introduction	9
1.1 Historique de la découverte des nanotubes de carbone	9
1.2 Structure	10
1.2.1 Nanotubes de carbone	10
1.2.2 Nanofibres de carbone	12
1.3 Méthodes de synthèse	12
1.3.1 Arc électrique	12
1.3.2 Vaporisation laser	12
1.3.3 Décomposition catalytique	13
1.4 État de l’art au niveau de la croissance des nanotubes et nanofibres de carbone	14
1.4.1 Techniques expérimentales	14
1.4.2 Modèles de croissances	24
1.5 Propriétés et applications	25
1.5.1 Capillarité	25
1.5.2 Mécanique	26
1.5.3 Électronique	26
1.5.4 Transport électronique	27
1.5.5 Effet de champ	28
1.5.6 Transport de spin	28
1.5.7 Magnétisme	29
1.6 Organisation de la thèse	29
2 Modélisation de la croissance	33
2.1 Partie expérimentale	35
2.1.1 Protocole expérimental	35
2.1.2 Résultats expérimentaux	35
2.2 Modèle physique utilisé	40
2.2.1 Décomposition chimique de l’hydrocarbure en carbone suivant un mo- dèle associatif	41
2.2.2 Diffusion dans la particule	44
2.2.3 État de la particule	45
2.2.4 Nucléation et croissance de nanotubes	48
2.2.5 Détermination expérimentales de A et C	50

2.3	Modèle numérique	51
2.3.1	Principe de la méthode des différences finies	52
2.3.2	Application de la méthode des différences finies à notre problème	54
2.3.3	Récapitulatif du modèle numérique	58
2.3.4	Validation du modèle numérique	59
2.4	Résultats	62
2.4.1	Reproduction des résultats expérimentaux	62
2.4.2	Diffusion de surface vs diffusion de volume	63
2.4.3	Influence du rapport d'aspect sur les vitesses v_1 et v_2	64
2.4.4	Étude de la nucléation	66
2.5	Perspectives	68
2.6	Discussion et conclusion	68
3	Méthode MEAM	71
3.1	Limites des modélisations actuelles	72
3.1.1	Potentiels empiriques	72
3.1.2	Méthodes <i>Ab initio</i>	74
3.2	Principe de la méthode MEAM	74
3.3	Validation du modèle numérique	77
3.3.1	Constantes élastiques	78
3.3.2	Énergies de surface	78
3.3.3	Coordination	79
3.4	Premiers résultats	79
3.4.1	Reconstruction de la surface (100) du diamant	79
3.4.2	Énergies d'activation de la diffusion de surface	79
3.4.3	Échange concerté	82
3.5	Conclusion	82
4	Magnétisme	85
4.1	Introduction générale au chapitre sur le magnétisme	85
4.1.1	Principe et limites de l'enregistrement magnétique sur film mince	85
4.1.2	État de l'art – assemblée nanoparticules/nanofils	88
4.2	Rappels de magnétisme	91
4.2.1	Notions de magnétisme de la matière	91
4.2.2	Les différents types de magnétisme	94
4.2.3	Anisotropie magnétique dans les matériaux ferromagnétiques	96
4.2.4	Processus d'aimantation	100
4.2.5	Superparamagnétisme	102
4.3	Résultats expérimentaux	104
4.3.1	Résultats antérieurs	104
4.3.2	Résultats récents	110
4.4	Modélisation	115
4.4.1	Modèle physique	116
4.4.2	Modèle numérique	119
4.5	Résultats	121

4.5.1	Comparaison expérience/simulation	123
4.5.2	Influence du rapport d'aspect	124
4.5.3	Influence de la température sur le champ coercitif	126
4.5.4	Influence de la densité	127
4.6	Discussion et conclusion	129
5	Conclusion	131
A	Algorithme de Monte-Carlo Metropolis	135
A.1	Rappels de physique statistique	135
A.2	Calcul numérique d'une moyenne statistique	135
A.2.1	Algorithme naïf	136
A.2.2	Algorithme de Metropolis	136
A.3	Application aux calculs de courbes d'aimantation	139
A.3.1	États métastables	139
B	Distribution de la distance du premier voisin	141
B.1	Surface finie	141
B.2	Surface infinie	141
B.3	Distance au premier voisin moyenne	142
C	Code de calcul de l'énergie de paires	143
D	In situ monitoring the thermal dependence of the growth of carbon nanotubes by Chemical Vapor Deposition by Tapered Element Oscillating Microbalance	145
	Bibliographie	205

Remerciements

Je remercie Messieurs Drillon et Hirlimann, directeur et directeur-adjoint de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (UMR 7504) de m'avoir accueilli dans leur laboratoire pour y effectuer mon travail de thèse.

Un grand remerciement va à François Le Normand pour avoir encadré ma thèse durant ces trois ans. Je lui dois beaucoup tant sur le plan scientifique où sa culture de la science des matériaux m'a beaucoup apporté que sur le plan humain où sa réelle écoute me fut des plus profitables.

Un grand merci à Hervé Bulou qui m'a plus qu'aidé au cours de ces trois années. D'une grande disponibilité, il a su me faire profiter de ses connaissances en informatique et en physique.

Je remercie également tous les membres de l'équipe avec qui j'ai travaillé pendant ces trois années : Brigitte, Olivier, Ovidiu, Michal, Claudiu et Guillaume.

Mes remerciements vont également à Bernard Muller et Jean-Georges Faullumel pour le soutien technique sur la manip', ainsi qu'à Christine Boeglin pour son aide à Bessy.

Merci à Manu et JB pour les pauses cafés et les « débats d'idées » !

Un grand merci va bien sûr à ma famille qui a su me faire réussir dans la vie. Une mention spéciale à mon père qui m'a appris (et qui m'en apprend toujours) un paquet de physique sur les 50 cm² de Velleda du frigo !

Et pour finir, un infini merci à « celle qui tous les jours partage mon cassoulet », Titi, mon fier petit bonhomme, Émile, et ma petite demoiselle, Léonie, pour leur patience et leur soutien. Grâce à eux, les soucis se transforment en balade dans les Vosges...

Chapitre 1

Introduction

1.1 Historique de la découverte des nanotubes de carbone

Historiquement, les seules formes connues du carbone étaient le diamant et le graphite. Dans le diamant, les atomes de carbone sont hybridés sp^3 et ont un environnement tétraédrique ; la distance carbone-carbone entre plus proches voisins est de 1,54 Å (figure 1.1). Le graphite (figure 1.2) se présente sous la forme de plans parallèles de graphène. Dans chaque feuille de graphène, les atomes de carbone sont disposés selon un maillage hexagonal où la distance carbone-carbone entre plus proches voisins vaut 1,42 Å. La distance inter-planaire est de l'ordre de 3,4 Å et l'interaction entre les carbones de deux plans différents est de type Van der Waals.

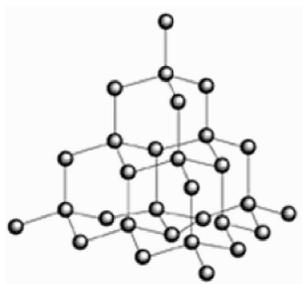


FIG. 1.1 – Représentation du diamant.

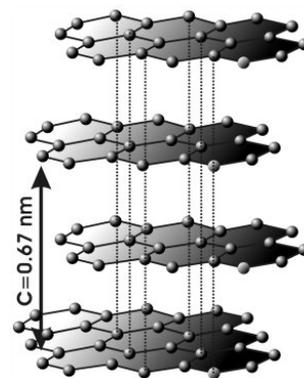


FIG. 1.2 – Représentation du graphite.

En 1985, lors d'une expérience de vaporisation laser, Kroto *et al.* [1] découvrent une nouvelle forme de carbone, les fullerènes. Cette espèce se présente sous la forme d'une structure fermée de 60 atomes de carbone (C_{60}) qui rappelle celle d'un ballon de football (figure 1.3). En 1990, Krätschner *et al.* [2] synthétisent par méthode arc électrique des molécules C_{60} et C_{70} . En 1991, lors de la synthèse de fullerènes par méthode arc électrique, Iijima

[3] découvre dans les suies de son expérience des nanotubes de carbone. Ces nanotubes de carbone peuvent être vus comme des cylindres de carbone dont les extrémités sont fermées par des demi-fullerènes. Les nanotubes découverts par Iijima sont en fait des nanotubes de carbone dits « multiparois » (MWCNT) : ils sont composés de plusieurs cylindres coaxiaux de carbone espacés d'une distance de l'ordre de 3,4 Å (figure 1.4). Il existe également des nanotubes de carbone dits « monoparois » (SWCNT) qui ne sont constitués que d'un seul nanotube (figure 1.5). Ces derniers se rassemblent généralement en fagots. La distance entre deux nanotubes, régie par des interactions de Van der Waals, est de l'ordre de 3,15 Å [4].

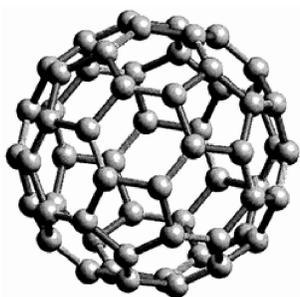


FIG. 1.3 – Molécule de C_{60} .

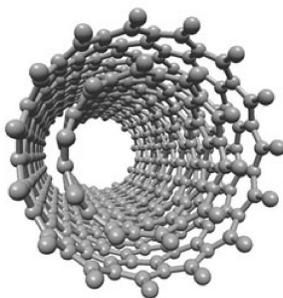


FIG. 1.4 – Nanotube de carbone multiparois.

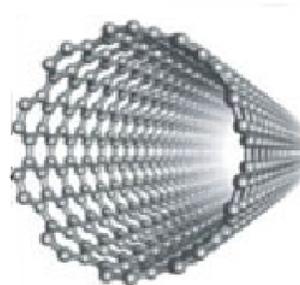


FIG. 1.5 – Nanotube de carbone monoparoi.

Depuis, de nombreuses méthodes de synthèse ont été élaborées. Parallèlement, une grande variété d'études sur les propriétés, la structure et les possibles applications des nanotubes de carbone a été publiée.

1.2 Structure

Dans cette section, nous allons décrire la structure des nanotubes de carbone ainsi que celle des nanofibres de carbone. Il faut savoir que les nanotubes de carbone relèvent d'une structure idéale que très rarement rencontrée. En réalité, on observe plus fréquemment des nanofibres de carbone qui sont en fait des nanotubes de carbone « moins idéaux » en ce sens qu'ils relèvent globalement de la même structure mais en diffèrent par certains aspects.

1.2.1 Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont une forme cylindrique dont les extrémités sont fermées ou non par des demi-sphères. Leur diamètre varie entre 1,4 nm et plusieurs nanomètres et leur longueur de 10 à 100 μm . La vision la plus simple pour se représenter un nanotube de carbone est de s'imaginer une feuille de graphène dans laquelle on découpe un rectangle que l'on enrôle sur lui-même. De la manière dont on découpe le rectangle dans la feuille de graphène dépend la structure finale du nanotube. On définit le couple d'entiers (n,m) , appelés indices d'Hamada [5], comme étant les coordonnées du vecteur $\overrightarrow{AB} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$

dans la base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) définie sur la figure 1.6 (B étant un site équivalent à A). On replie ensuite le rectangle de graphène de manière à faire coïncider les deux lignes en tiretés.

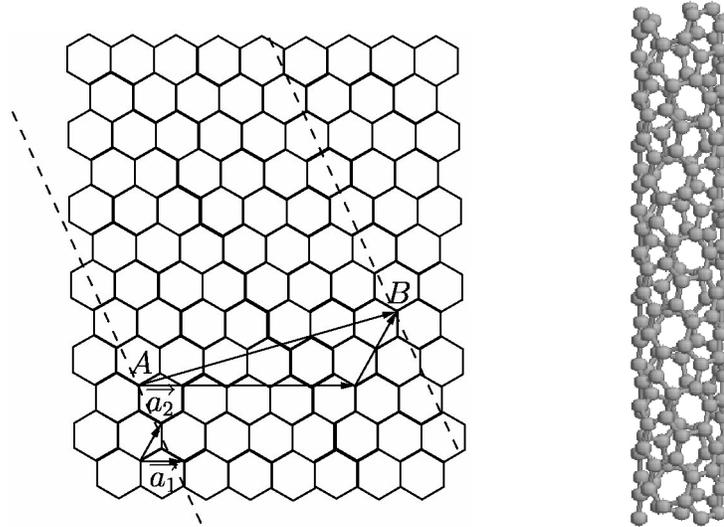


FIG. 1.6 – Construction d'un nanotube à partir d'une feuille de graphène. Ici, un nanotube de type (5,2).

Suivant la valeur du couple (n,m) , le nanotube présente une géométrie différente. Dans le cas (n,n) , le nanotube a une géométrie dite « chaise », dans le cas $(n,0)$ ou $(0,m)$ une géométrie de type « zig-zag », et dans tous les autres cas une géométrie de type chirale (figures 1.7, 1.8 et 1.9).

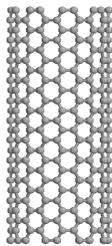


FIG. 1.7 – Nanotube chaise (9,9).

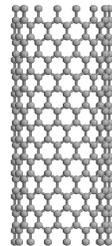


FIG. 1.8 – Nanotube zig-zag (15,0).

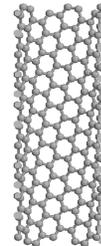


FIG. 1.9 – Nanotube chirale (10,5).

Le rayon r du nanotube a pour expression :

$$r = d_{C-C} \frac{\sqrt{3(m^2 + mn + n^2)}}{2\pi} \quad (1.1)$$

où d_{C-C} est la distance entre deux carbonnes plus proche voisins dans le graphène.

1.2.2 Nanofibres de carbone

La structure des nanofibres de carbone se déduit de celle des nanotubes de carbone. En fait, la grande différence est que l'on n'observe plus de cylindres quasi-infinis mais des structures plus courtes et imbriquées (voir figure 1.10).

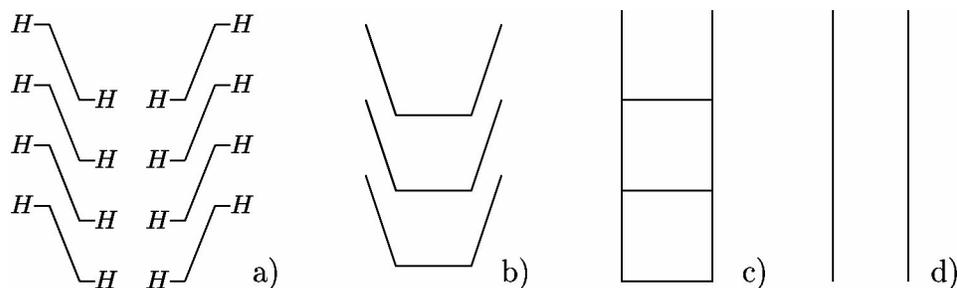


FIG. 1.10 – Trois différents type de nanofibres (chaque segment représente une vue en coupe d'un plan graphitique). a) La stabilité de cette variété est conditionnée par l'apport suffisant d'hydrogène pour saturer les liaisons pendantes. c) Structure dite en « bambou ». d) Nanotube mono-feuillet.

1.3 Méthodes de synthèse

1.3.1 Arc électrique

Les premiers nanotubes observés ont été produits par une technique de décharge en arc électrique [6] qui implique l'utilisation de deux électrodes de graphite entre lesquels se produit une décharge électrique en atmosphère d'hélium. La distance entre anode et cathode est maintenue constante en compensant la consommation des électrodes. Les nanotubes de carbone se forment sur la cathode sous la forme d'un dépôt carboné fibreux contenant beaucoup de carbone amorphe mais aussi des fullerènes et d'autres nanoparticules de carbone. Les nanotubes obtenus sont généralement des multiparois. Pour la synthèse des nanotubes monoparois, les électrodes sont faiblement dopées avec des petites particules métalliques catalytiques (Co, Ni, Fe, Y, ...).

1.3.2 Vaporisation laser

Utilisée initialement pour la synthèse des fullerènes, la technique de l'ablation laser [7] utilise un faisceau laser focalisé pour vaporiser une cible de graphite dans un four à atmosphère contrôlée et à des températures autour de 1500 K. La cible de graphite est dopée avec des nanoparticules catalytiques (Co, Ni) et le matériau produit est condensé, puis collecté sur un collecteur refroidi. Les nanotubes ainsi produits sont des nanotubes monoparois se présentant sous forme des faisceaux ou « bundles ».

1.3.3 Décomposition catalytique

Si les techniques de la décharge d'arc et d'ablation laser ont permis la découverte et les premières études sur les nanotubes de carbone, elles présentent plusieurs limitations :

- Une limitation du volume du matériau produit, en relation directe avec les dimensions de la cible utilisée. La production en masse est donc limitée.
- La nécessité d'une étape de purification du dépôt pour séparer les nanotubes de carbone des autres produits indésirables. Comme il s'agit de séparer des phases aux propriétés assez proches, les étapes du procédé sont longues et délicates.
- Les nanotubes obtenus se présentent sous une forme plus ou moins désordonnée rendant difficile une éventuelle utilisation pour des applications en émission de champ, en magnétisme où des films, de préférence nanostructurés, doivent être utilisés ou en électronique où un contrôle précis du dépôt doit être obtenu.
- Ces méthodes sont des méthodes de production à haute température nécessitant l'apport de beaucoup d'énergie et par conséquent elles sont chères.

Ces limitations ont motivé le développement des techniques de croissance de type phase vapeur (CVD) [8, 9, 10, 11] dans lesquelles les nanotubes de carbone sont formés par la décomposition catalytique d'un précurseur gazeux contenant du carbone et sont obtenus sous forme de films ou de poudres. Ces techniques permettent un processus continu de croissance car la source de carbone et éventuellement le catalyseur sont continuellement renouvelés. De plus, le processus de croissance étant sélectif, la pureté finale peut être très élevée minimisant ainsi les étapes ultérieures de purification. Enfin, une croissance localisée est possible en masquant sélectivement les zones où l'on veut éviter un dépôt.

La plupart des techniques CVD de synthèse utilisent comme source de carbone différents gaz hydrocarbonés (C_2H_2 , CH_4 ,...) pour la production de nanotubes mono ou multiparois. La croissance a lieu par la décomposition des hydrocarbures à la surface de nanoparticules catalytiques (Co, Ni, Fe), processus qui peut se produire même à de basses températures (à partir de 350 °C) [12] permettant ainsi la synthèse sur une large variété de substrats dont des verres qui ont un point de ramollissement autour de 700 °C. Le mécanisme général de croissance par les techniques CVD implique la dissociation des hydrocarbures sur les particules catalytiques suivie par la diffusion du carbone dans ou sur la particule sous l'effet du gradient de température et de concentration, puis finalement sa précipitation sous forme graphitique à la face opposée (méthode dite « VLS » [13]). Les parois des tubes se forment par accumulation successive de carbone alors que la particule de catalyseur se retrouve soit au sommet du nanotube (tip-growth mode) soit à sa base (base-growth mode) suivant la source d'alimentation en carbone par le gaz ou par le support, respectivement (figure 1.11). Le choix des métaux de transition mentionnés réside dans les diagrammes de phase métal-carbone. Dans les domaines de température utilisés (700 – 1200 °C) le carbone a une solubilité finie dans ces métaux, ce qui favorise la formation d'une solution solide métal-carbone, la ségrégation et la précipitation ultérieure.

Ainsi dans le cas du fer, la solubilité du carbone est considérablement augmentée lorsque l'on passe de la phase α -bcc Fe (ferrite) à la phase γ -fcc Fe (austénite) puis aux composés définis dont Fe_3C (25% at) (cémentite) qui forme un eutectique à 1153 °C (voir figure 1.12).

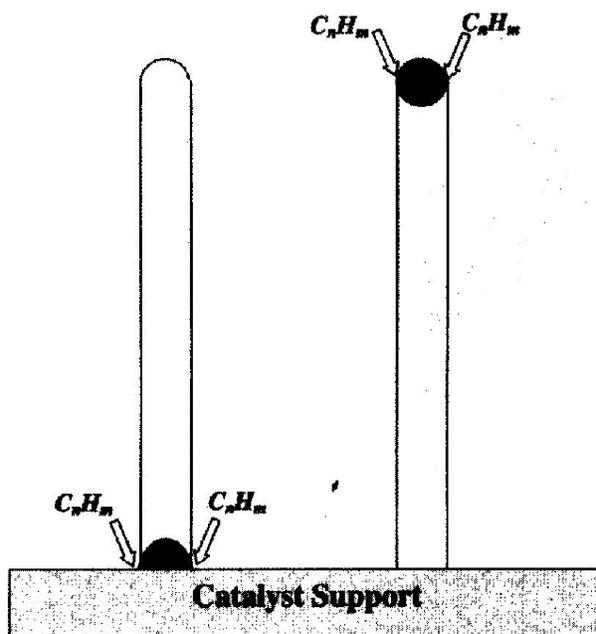


FIG. 1.11 – Principe de la croissance par la base (figure de gauche) et de la croissance par le sommet

Les techniques CVD ont un excellent potentiel pour la production à grande échelle des nanotubes de carbone. Les principaux désavantages sont liés au fait que ces nanotubes sont généralement multiparois et contiennent souvent dans les parois extérieures d'importantes densités de défauts de structure comme des heptagones ou pentagones, des vacances atomiques, des interstitiels, des impuretés, des plans incomplets, ...

Une remarquable caractéristique des procédés CVD est la possibilité de synthétiser des réseaux orientés de nanotubes de carbone avec des diamètres et des longueurs contrôlés. Ce type de croissance a été réalisé sur différents substrats en utilisant ou non des sources d'activation supplémentaires telles que des filaments chauds, des plasmas micro-ondes ou de courant continu.

1.4 État de l'art au niveau de la croissance des nanotubes et nanofibres de carbone

1.4.1 Techniques expérimentales

Dans cette section, nous allons présenter les différentes techniques développées à ce jour pour étudier la croissance des nanotubes de carbone synthétisés par décomposition catalytique en phase vapeur (CCVD). Ces études peuvent être *in situ*, quasi *in situ* ou *ex situ*. L'intérêt des expériences *in situ* est de pouvoir directement mesurer la croissance dans les conditions mêmes de température, pression et atmosphère réactive. Elles sont donc indispensables, notamment parce qu'elles permettent d'étudier directement la croissance et

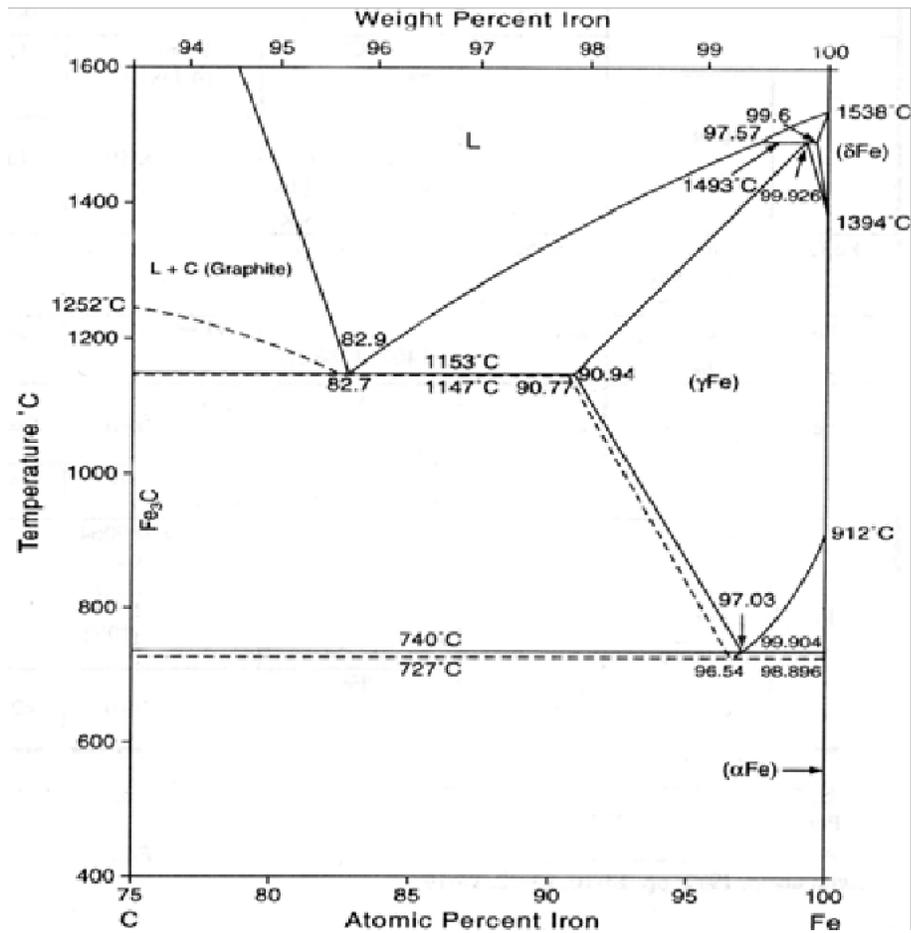


FIG. 1.12 – Diagramme de phase Fer-Carbone.

aussi l'état physique et chimique du catalyseur en cours de croissance dont nous verrons qu'il est susceptible de grandes modifications lors du rétablissement des conditions standards. Cependant un désavantage de ces techniques est qu'elles ne donnent qu'une information globale. Les études « quasi *in situ* » telles que la Microscopie Electronique en Transmission en Environnement Controlé ou la Spectroscopie de Photoémission où l'on se place dans les conditions de croissances apportent des informations parcellaires mais importantes. Enfin, ces données sont souvent complétées par des études *ex situ*, en particulier locales par les techniques de microscopie électronique. Nous présenterons quelques travaux en nous attachant plus particulièrement à leurs apports pour l'effet de la température sur la cinétique de croissance.

Études *in situ*

Microbalance.

Les premières études *in situ* ont été effectuées par microbalance, notamment pour la croissance des nanofibres [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21]. Les effets de la taille [18], de la pression partielle d'hydrogène [15, 17, 18, 19], du précurseur carboné [15, 17], la température

[15, 16, 19, 21, 22, 23] ont été étudiés. Dans les expériences utilisant une microbalance, le substrat est relié à un quartz dont la fréquence de résonance varie en fonction du poids du substrat. Ainsi, lors de la croissance, on peut mesurer en temps réel l'augmentation de poids du substrat due à l'incorporation de carbone dans le catalyseur et due à la formation de nanotube [24]. On accède donc à la masse totale de carbone incorporé dans le substrat, toutes formes confondues : nanotubes de carbone, nanofibres, graphite, carbone amorphe, carbone dissous dans les particules de catalyseur, ... Un des désavantages de cette technique est donc qu'elle n'est pas sélective. Par contre, sa mise en œuvre est relativement simple. Elle peut concerner aussi bien la croissance de carbone à partir de poudres ou de substrats plats [24].

Techniques optiques.

Mis à part l'imagerie directe de la formation du nanotube de carbone, des techniques *in situ* indirectes ont été développées. Geohegan *et al.* [25] rapportent le suivi de la croissance par réflectivité résolue en temps. Leur technique consiste à mesurer les franges d'interférences de Fabry-Pérot et leur atténuation de la réflexion d'un rayon d'un laser HeNe. De cette mesure ils sont capables de déterminer la variation de la hauteur des nanotubes en fonction du temps (figure 1.13). Ils mettent en évidence un processus complexe avec une forte désactivation à hautes températures, et ils ne peuvent extraire une énergie d'activation de leurs données (courbe en cloche).

Diffraction de rayons X.

Dell'Acqua-Bellavitis *et al.* [26] ont eux mis au point une expérience de diffraction *in situ*. Le changement au cours du temps de la figure de diffraction leur permet de calculer l'évolution de la taille des nanotubes en fonction du temps.

Mesures magnétiques.

Des mesures magnétiques *in situ* ont été entreprises. Elles permettent notamment de mettre en évidence la formation du carbure [21, 22].

Spectroscopie de masse couplée par chromatographie en phase gazeuse.

La spectrométrie de masse couplée souvent avec la chromatographie en phase gazeuse ou l'analyse thermique différentielle permet d'apporter des informations sur la cinétique ou l'évolution du catalyseur en cours de croissance. En particulier, Tian *et al.* ont montré que la croissance ne démarre que lorsque le catalyseur de fer est entièrement réduit [27].

Autres études.

Il faut mentionner le travail de Bonard *et al.* qui mesurent *in situ* la vitesse de croissance des nanotubes en cours de croissance. Ils obtiennent des vitesses de croissance très fortes (de l'ordre de $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) [28].

Études quasi *in situ*

Spectroscopie de photoémission.

Les études XPS couplées au réacteur de croissance permettent des études importantes sur l'interaction catalyseur/gaz et catalyseur/substrat et même sur la nature du substrat. Ainsi l'état d'oxydation du métal est fortement dépendant de son interaction avec le substrat [29].

Microscopie environnementale ou en atmosphère contrôlée.

Une technique particulièrement intéressante consiste à suivre la croissance des nanotubes de carbone *in situ* par microscopie électronique.

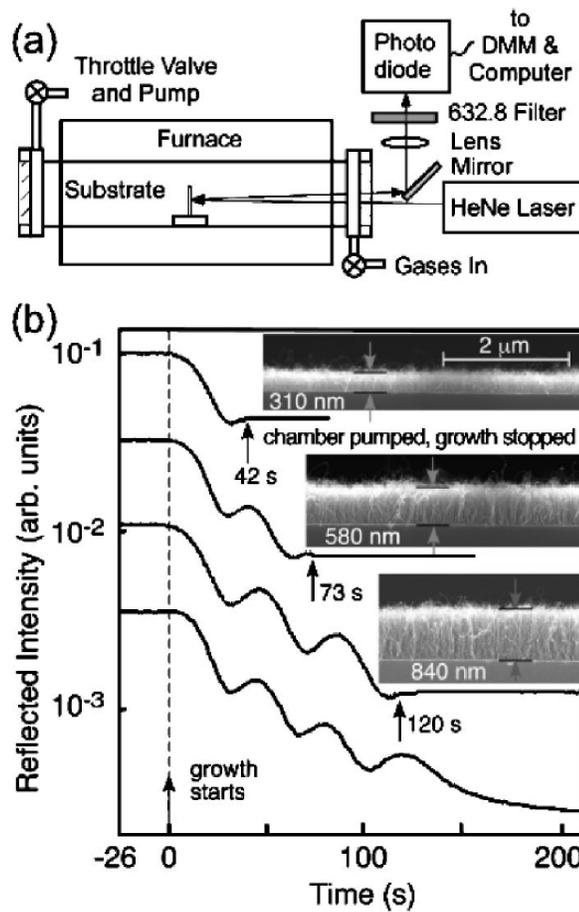


FIG. 1.13 – a) Schéma du dispositif expérimental de mesure de la réflectivité résolue en temps. b) Tensions aux bornes de la photodiode pour 4 expériences à $T = 575 \text{ }^\circ\text{C}$ (d'après Geohegan *et al.* [25]).

Les premières études sur la croissance des fibres ont utilisé le microscope électronique en environnement contrôlé pour suivre la croissance contrôlée des nanofibres, en particulier l'équipe de Baker. De ces études il ressort que la croissance est invariablement contrôlée par la diffusion dans le volume de la particule [30, 31, 32]. Des études plus récentes [33] ont réussi à mettre en évidence la transformation d'une forme solide à une forme quasi-liquide de la particule métallique. Des calculs de DFT complémentaires par Helveg *et al.* concluent que le mécanisme a lieu par diffusion de surface de carbone puis croissance à partir d'un site en bord de terrasse. L'énergie d'activation calculée correspondant à la dissociation du carbone sur un bord de terrasse est de 155 kJ/mole. Des calculs *ab initio* ont été repris par le même groupe [34]. Ils concluent que deux étapes également activées à 136 kJ/mole sont la diffusion de surface et l'incorporation du graphène sur un bord de marche. Ces résultats sont obtenus à des températures de l'ordre de 500 °C, bien plus basses que les températures qui seront considérées ici.

Plus récemment, plusieurs équipes [12, 35, 36, 33] ont réussi à suivre par microscopie électronique en transmission *in situ* la croissance de nanotubes de carbone (figure 1.14).

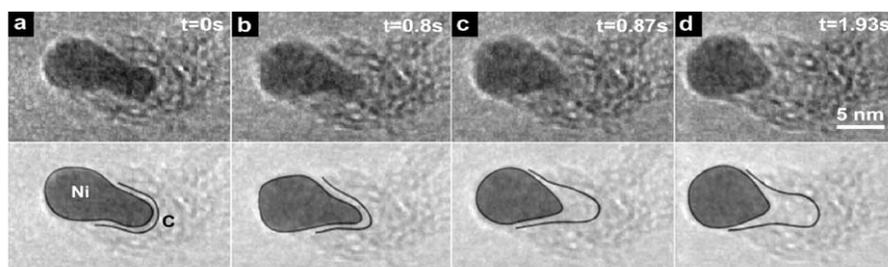


FIG. 1.14 – Séquence d'images de microscopie en transmission de la croissance d'une nanofibre de carbone (d'après Hofmann *et al.*) [35].

Études *ex situ*

Quelques études ont apportées des contributions significatives à la compréhension des mécanismes de croissance du point de vue de la dépendance thermique [37, 38, 39, 40]. Lee *et al.* rapportent une énergie d'activation de 136 kJ/mole en mesurant la longueur de forêts très denses de nanotubes de carbone verticalement alignés sur un substrat plan entre 1073 K et 1373 K [38]. Par ailleurs, Hofmann *et al.* trouvent de bien plus basses énergies d'activation en regardant l'évolution de nanotubes individuels obtenus par CVD activée par plasma [39, 40].

Une autre technique permettant de décrire l'évolution de la taille des nanotubes en fonction du temps est de modifier les conditions expérimentales à intervalles réguliers pendant la croissance. Ceci a pour effet de faire des marques dans les nanotubes ; marques que l'on peut ensuite observer au microscope électronique à balayage. Zhu *et al.* [41] rapportent la formation de strates de nanotubes de carbone provoquées par l'introduction cyclique d'éthylène dans le réacteur CVD (figure 1.15). Liu *et al.* [42] incorporent à intervalles réguliers de

l'argon au cours de la croissance ce qui a pour effet de laisser une marque sur les nanotubes en croissance (figure 1.15).

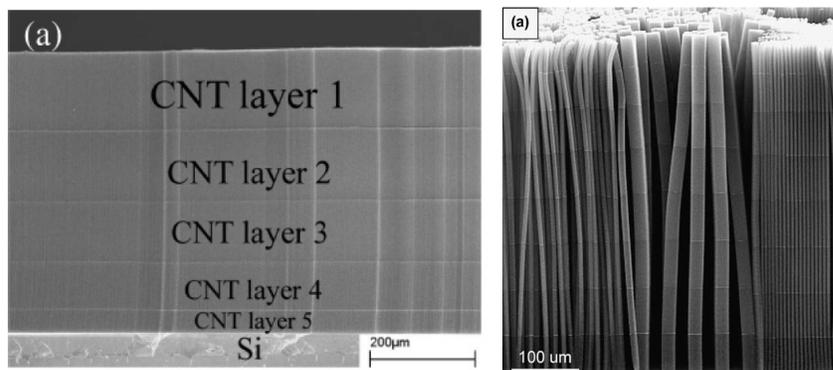


FIG. 1.15 – a : image MEB des strates de nanotubes [41] ; b : image MEB du réseau de nanotubes de carbone [42].

Il faut noter plusieurs remarques concernant ces études (voir tableau récapitulatif 1.1) : les valeurs trouvées des énergies d'activation varient sur une large gamme, mais cela correspond aussi à une large gamme de pression (de 0,1 à 104 mbar), de précurseurs carbonés avec des dilutions très variables, dans lesquels il faut distinguer les hydrocarbures saturés (CH_4), les hydrocarbures insaturés comme C_2H_4 ou C_2H_2 , CO . Il n'y a pas de données à partir de précurseurs alcools, technique mise au point récemment pour la croissance des SWCNTs. La température est également variable entre 380 et 900 °C et on observe en général des nanofibres à plus basse température et des nanotubes à plus haute température. Cependant ceci peut être tempéré par l'adjonction d'hydrogène. En effet, en présence de celui-ci la structure en cône tronqué des couches graphènes est stabilisée sur les bords par l'hydrogène [43].

L'hydrogène joue aussi un rôle souvent signalé : il empêche la désactivation rapide du catalyseur. Il faut donc prendre les résultats de ce tableau avec beaucoup de précautions : en général les vitesses de croissance ont été prises dans des conditions quasi-stationnaires, mais ce n'est pas toujours le cas, soit par manque de données soit parce que les données concernent les vitesses initiales. Le résultat de Cooper et Trimm est de ce point de vue là intéressant. En effet suivant que les monocristaux de fer sont ou non précarbonés, l'énergie d'activation passe de 150 à 100 kJ/mole environ. Par ailleurs, on peut signaler le fait que dans certains cas, c'est la masse totale qui est mesurée (par exemple avec la thermobalance), dans d'autres cas c'est la longueur (par exemple par microscopie électronique en transmission ou à balayage). Or la mesure de masse prend en compte la longueur, mais aussi l'élargissement du nanotube, souvent variable avec la température. D'une manière générale on peut faire quelques remarques sur ce tableau. Les énergies d'activation trouvées varient très fortement de 20 à 160 kJ/mole. Les interprétations données dans la littérature sont également très variables. Le processus cinétique de croissance est contrôlée par la diffusion dans le volume de la particule, par la diffusion à la surface, par l'étape de décomposition de l'hydrocarbure adsorbé (il est difficile de distinguer l'étape d'adsorption des étapes de dé-

composition de surface de l'hydrocarbure dans la littérature quelquefois), la diffusion à une interface metal-carbure. Néanmoins il semble que l'énergie d'activation soit liée à la nature de l'hydrocarbure, et à la dilution par l'hydrogène ou l'ammoniac. En particulier, en présence d'une forte dilution et/ou d'un hydrocarbure saturé l'étape contrôlant cinétiquement la croissance est plutôt l'étape initiale d'adsorption ou de chimisorption réactive.

Référence	Croissance	Produits	ΔT (°C) (technique de mesure)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Étape cinétiquement limitante	Catalyseur	Composition du gaz (composition (%), pression (mbar))
Cooper [16]	-	carbone	400-650 (MB)	153	diffusion de volume	fer monocristallin (100) et polycristallin	C ₃ H ₆ / H ₂ (50/50 - 265)
Cooper [16]	-	carbone	400-650 (MB)	85-90	adsorption du C ₃ H ₆	fer monocristallin (100) et polycristallin	C ₃ H ₆ / H ₂ (50/50, 265)
Snoeck [15]	-	CNF	500-550 (MB)	59	abstraction d'hydrogène (modèle dissociatif)	Ni / K	CH ₄ / H ₂ [87/13 - 11500]
Baker [30, 31]	tip-growth	CNF	350-600 (CATEM)	67	diffusion de volume	Fe α	C ₂ H ₂ [3]
Baker [30, 31]	tip-growth	CNF	350-600 (CATEM)	142	diffusion de volume	Fe γ	C ₂ H ₂ [3]
Baker [30, 31]	tip-growth	CNF	350-600 (CATEM)	138	diffusion de volume	Co	C ₂ H ₂ [3]
Baker [30, 31]	tip-growth	CNF	350-600 (CATEM)	145	diffusion de volume	Ni	C ₂ H ₂ [3]

Ducati [39]	tip-growth	MWCNT	(TEM + DFT)	+	117	abstraction d'hydrogène et/ou diffusion de volume	Ni / SiO ₂	C ₂ H ₂ / NH ₃ [27/73 - 5,3]
Hofmann [40]	tip-growth	MWCNT	120-530 (TEM + DFT)	+	23	diffusion de surface	Ni / SiO ₂	C ₂ H ₂ / NH ₃ [20/80 - 1,5]
Hofmann [40]	tip-growth	MWCNT	150-53 (TEM + DFT)	+	30	diffusion de surface	Co	C ₂ H ₂ / NH ₃ [20/80 - 1,5]
Hofmann [40]	tip-growth	MWCNT	(TEM + DFT)		35	diffusion de surface	Fe	C ₂ H ₂ / NH ₃ [20/80 - 1,5]
Puretzky [23]	base-growth	VA-SWCNT	535-900 (RL)			diffusion de volume	Al / Fe / Mo / Si(100)	C ₂ H ₂ / H ₂ / Ar
Villacampa [17]	-	CNF	550-650 (MB)		60	-	Ni(30 %) / Al ₂ O ₃	CH ₄ / H ₂ [67/33 - 75]
Lee [38]	base-growth	MWCNT	800-1100 (SEM)		126	diffusion de volume	Fe / SiO ₂	C ₂ H ₂ [1000]
Perez-Cabera [19]	-	MWCNT	725-800 (MB)		21	-	Fe (1 %) / SiO ₂	C ₂ H ₂ / N ₂ [7/7/86 - 1000]
Perez-Cabera [19]	-	MWCNT	600-725 (MB)		79	Diffusion du carbone dans le métal	Fe (1 %) / SiO ₂	C ₂ H ₂ / N ₂ [7/7/86 - 1000]
Helveg [33]	tip-growth	CNF	500 (CA-TEM + DFT)	+	155	Formation de phène aux terrasses	Ni / Mg / Al ₂ O ₄	CH ₄ / H ₂ [50/50 - 2]

Abild-Pedersen [34]	tip-growth	CNF	530 (ab initio)	136	diffusion de surface ou formation de graphène aux terrasses	Ni / Mg / Al ₂ O ₄	CH ₄ / H ₂ [50/50 - 2]
Zaikovski	-	CNF	380	96	Formation de Ni ₃ C	Ni(90 %) / Al ₂ O ₃	butadiène
Zaikovski	-	CNF	400-600	130-150	Diffusion de volume	Ni(90 %) / Al ₂ O ₃	butadiène
Kuvshinov [21]	-	CNF	530-590	96	Adsorption dissociative et compétitive de CH ₄ et H ₂	Ni	CH ₄ / H ₂ [85/15]
Lee [37]	-	VA-CNT	750-950	74	-	Fe / SiO ₂	C ₂ H ₂ [1000]

TAB. 1.1: Données de la littérature concernant les énergies d'activation pour la croissance de nanotubes de carbone et des nanofibres de carbone. (DFT : calcul par density functional theory, ab initio : calcul ab initio, SWCNT : nanotubes de carbone mono-feuillet, MWCNT : nanotube de carbone multi-feuillets, VA-CNT : nanotubes de carbone alignés verticalement, CNF : nanofibres de carbone, MB : microbalance, TEM : microscopie électronique en transmission, CATEM : TEM en atmosphère contrôlée, SEM : microscopie à balayage électronique).

1.4.2 Modèles de croissances

Nous allons brièvement présenter les grandes familles de modélisations élaborées jusqu'à présent. Une revue plus générale de la modélisation de la croissance par CVD est aussi disponible dans l'article de Dollet [44]. Un point important est de souligner que les modèles à l'échelle atomique, prenant en compte la position exacte des atomes au cours de la croissance, sont les seuls à pouvoir rendre compte de manière précise de la structure des objets carbonés réalisés ; ils peuvent en l'occurrence faire la différence entre nanofibres et nanotubes de carbone. Au contraire, les modèles thermodynamiques et cinétiques ne peuvent pas différencier les nanotubes des nanofibres.

Modèles à l'échelle atomique

Un premier type de modèle concernent les modèles à l'échelle atomique de la croissance de nanotubes de carbone, c'est à dire, où l'on tient compte des atomes de carbone et des atomes de catalyseur et de leurs interactions.

Amara *et al.* [45, 46] ont développé un code de calcul Monte-Carlo Grand Canonique dans le cadre des liaisons fortes pour modéliser la croissance des nanotubes de carbone en fonction de la température et du potentiel chimique du carbone. Étant donnée la taille typique des catalyseurs (1 nm – 10 nm) et la vitesse typique de croissance (1 nm.s^{-1} – $1 \mu\text{m.s}^{-1}$) et compte-tenu des capacités informatiques actuelles, seules les premières étapes de la croissance des nanotubes peuvent être calculées. Ils montrent qu'il existe un intervalle de valeurs pour le potentiel chimique permettant la nucléation d'une calotte de graphène dont la courbure est la même que celle de la particule de catalyseur ainsi que le fait que la nucléation ne démarre qu'à la condition que la concentration en carbone adsorbé en surface dépasse les 30 %.

Des méthodes DFT – *Ab-initio* [34, 47, 48] ont également été développées. Abild-Pedersen *et al.* [34] ont étudié la nucléation de nanotubes de carbone sur nickel. Ils ont montré que la migration du C depuis le site de dépôt sur la surface libre du Ni jusqu'à la périphérie de la couche de graphène se faisait préférentiellement en surface et en sub-surface. Hoffman *et al.* [47] ont étudié la dépendance en température de la vitesse de croissance de nanofibres de carbone par PE-CVD sur Fe, Co et Ni. Ils calculent une énergie d'activation comprise entre 0,23 eV et 0,40 eV plus faible que dans le cas d'une croissance thermique. Ils ont également pu déterminer une énergie d'activation associée à la diffusion du C sur des plans (111) de Ni et de Co de l'ordre de 0,4 eV, valeur bien inférieure à celle correspondante pour la diffusion en volume. Ils affirment enfin que l'étape limitante de la croissance de nanofibres de carbone est la diffusion du C sur la surface du catalyseur. Raty *et al.* [48], ont étudié la formation de la calotte de graphène se formant autour de la particule catalytique. Ils calculent que l'adhésion entre cette calotte et la particule est relativement faible entraînant une sorte de « flottaison » de la calotte sur la particule. Leurs calculs montrent également une faible tendance des atomes de carbone à pénétrer à l'intérieur du catalyseur.

Une troisième méthode employée est la dynamique moléculaire avec potentiels semi-empiriques [49, 50]. Ding *et al.* [49, 50] ont pu montrer par le calcul que la diffusion du carbone depuis son site de dépôt jusqu'au nanotube de carbone était soit surfacique dans le cas d'un catalyseur solide soit volumique dans le cas d'un catalyseur liquide. Ils ont pu

également sonder l'influence de la température sur le produit de la synthèse : pour des températures inférieures à 600 K seules des feuilles de graphène se forment, entre 600 K et 1400 K ils observent une croissance de nanotubes de carbone à partir de particules formées de carbure de fer, au-delà de 1400 K ils observent la synthèse de structure de type suies.

Une dernière approche utilisée est la méthode de Monte-Carlo cinétique [51]. Grujicic *et al.* [51] ont pu s'intéresser en détail à la synthèse catalytique de nanotubes de carbone à l'échelle atomique.

Modèles thermodynamiques

Un deuxième type de modélisation consiste à traiter le problème d'un point de vue purement thermodynamique en tenant compte de considérations sur l'enthalpie libre des divers processus. Ce type de méthode décrit à la fois la croissance des nanotubes de carbone et des nanofibres de carbone. Ainsi Kuznetsov *et al.* [52] ont proposé une explication de l'étape de nucléation. Klinke *et al.* [53] déduisent de leur modélisation que la croissance est contrôlée par un gradient de concentration de carbone dans la particule plutôt que par un gradient de température.

Modèles cinétiques

Le principe général de la modélisation cinétique est de se placer à l'échelle du catalyseur (et non à l'échelle atomique), de construire un modèle de décomposition chimique du gaz carboné sur la face catalytique, de traiter la diffusion puis l'étape de nucléation/croissance [54, 44, 55]. Toutes ces étapes sont modélisées par des équations différentielles où interviennent les concentrations des différentes espèces chimiques. Certains auteurs proposent une solution analytique pour la vitesse de croissance de nanotubes de carbone [56, 23, 57, 15, 58]. D'autres articles présentent, quant à eux, une méthode d'intégration numérique de ces équations différentielles permettant de prendre en compte des effets de géométrie de la particule par exemple [59, 60, 61, 62, 63]. Toutes ces méthodes traitent aussi bien la croissance de nanofibres que de nanotubes de carbone, car cette particularité n'intervient pas dans le calcul.

1.5 Propriétés et applications

La structure unique des nanotubes leur confère des propriétés inégalables dans plusieurs domaines : mécanique, capillarité, magnétisme, effet de champ, transport, ... Nous nous arrêterons essentiellement sur les trois dernières car elles seront le plus en lien avec nos problématiques. Des informations sur le magnétisme des nanotubes de carbone et surtout sur les structures composite métal-nanotube se trouvent au chapitre 4.

1.5.1 Capillarité

Les faibles dimensions des nanotubes de carbone sont associées à de grandes surfaces spécifiques, de l'ordre de 10^2 à 10^3 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ils possèdent donc de fortes capacités d'adsorption. Ils ont, par exemple, été envisagés pour le stockage d'hydrogène dans les piles à

combustion [64, 65]. On peut également les remplir de divers matériaux (fullerènes, métaux, ...). Ce sont alors des nanoréacteurs.

1.5.2 Mécanique

La liaison carbone-carbone dans le graphite étant l'une des plus fortes observées dans la nature, les nanotubes de carbone devraient faire partie des matériaux les plus résistants jamais synthétisés. Un nanotube de carbone possède un module d'Young de l'ordre de 1 TPa et une résistance à la traction de 10 à 50 GPa, soit théoriquement cent fois plus que l'acier [66, 67]. C'est pourquoi ils sont considérés comme de bons candidats pour le renforcement des matériaux composites [68].

1.5.3 Électronique

On peut montrer que selon la valeur des coefficients d'Hamada n et m (figure 1.6), un nanotube de carbone a un comportement soit métallique, soit semi-conducteur [5].

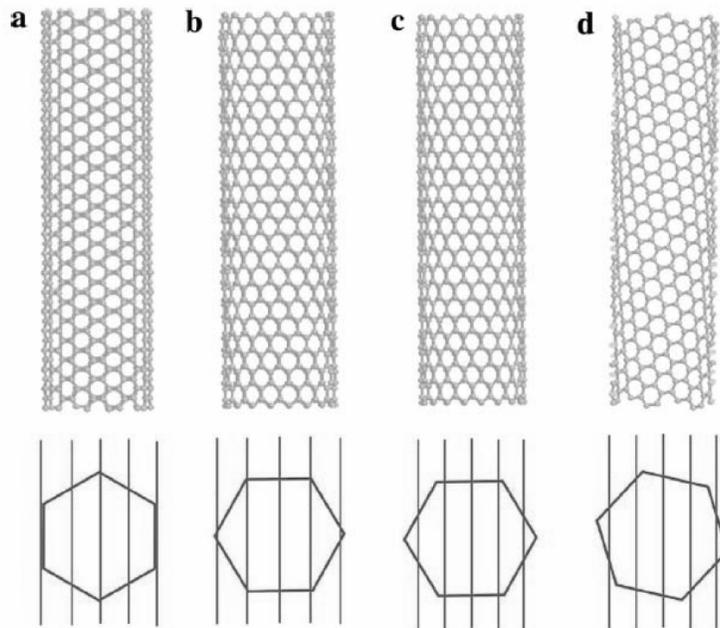


FIG. 1.16 – Représentation schématisée des différents types de nanotubes monoparois et de l'influence sur les propriétés électroniques : (a) nanotube armchair (10,10) ; en bas représentation de la première zone de Brillouin du plan graphène dans l'espace réciproque. Les lignes verticales représentent les états électroniques du nanotube et les lignes du centre interceptent deux coins de l'hexagone. Il en résulte un nanotube métallique. (b) nanotube zigzag (12,0) dont les états électroniques interceptent les coins de l'hexagone mais un gap peut se développer due à la courbure du tube. (c) Le nanotube zigzag (14,0) est semi-conducteur car les états électronique n'interceptent pas les coins de l'hexagone, de même pour (d) un nanotube (7,16). [69].

Deux types de structures sont possibles, possédant des plans de symétrie et qui sont achirales : l'une nommée « armchair » dont les vecteurs d'enroulement sont de type (n,n) et la deuxième, nommée « zigzag » dont les vecteurs d'enroulement sont de type $(n,0)$ [69]. Tous les autres nanotubes dont les paramètres (n,m) sont indépendants ont une structure chirale avec des hexagones en spirale le long des axes du tube. Les propriétés électroniques des nanotubes sont déterminées à la fois par leur chiralité et leur diamètre. Généralement la structure de bande des nanotubes est dérivée de celle d'un plan graphitique dans lequel seuls sont possibles les moments discrets et perpendiculaires à l'axe du tube. Pour une feuille de graphène les bandes de conduction et de valence se touchent dans les six coins de la première zone de Brillouin. Ces états sont remplis par des électrons ayant l'énergie de Fermi et donc la feuille graphène est un semi métal avec un gap nul. Dans l'espace réciproque, les états électroniques d'un nanotube infiniment long sont des lignes parallèles le long de l'axe du tube et quantifiés le long de la circonférence. Pour les nanotubes armchair, il existe toujours des états qui interceptent les coins de la première zone de Brillouin suggérant que les nanotubes armchair doivent être métalliques. Pour les nanotubes (n,m) dont $n - m$ est différent d'un multiple de 3, cette intersection ne se produit plus et les nanotubes sont des semi-conducteurs. Le gap varie en $1/d$, où d est le diamètre du tube, et est de l'ordre de 0,5 eV pour un SWNT de 1,4 nm de diamètre. Pour les tubes dont $n - m$ est un multiple de 3 certains des états électroniques peuvent intercepter les coins de la zone du Brillouin et les tubes seront des semi-métaux avec un très faible gap qui varie en $1/d^2$ qui est de l'ordre de 10 meV pour $d = 1,4$ nm. On voit donc qu'une très petite modification de la chiralité peut transformer un nanotube d'un état métallique à un état semi-conducteur à grand gap. Ce comportement électronique unique se produit seulement pour les nanotubes de très faible diamètre (SWCNT). Quand le diamètre augmente le gap tend vers zéro et le nanotube devient électroniquement équivalent à un plan graphène.

Pour les nanotubes multifeuillets (MWNT), constitués des plusieurs plans graphitiques, la structure électronique du plus petit plan graphitique interne est surimposée par les plans extérieurs plus larges et ce type de nanotubes a généralement un comportement métallique.

Les applications envisagées dans le domaine de l'électronique sont très nombreuses : les transistors à effet de champ, les jonctions de nanotubes, les portes logiques [70]... Leur rapport d'aspect important en font également de très bon candidats pour l'émission de champ.

1.5.4 Transport électronique

Le fait qu'un nanotube de carbone soit un objet unidimensionnel, conjugué avec les propriétés électroniques si particulières vues précédemment, lui confère des propriétés de transport remarquables. Ceci est particulièrement important dans l'optique d'une électronique où la taille des dispositifs doit être de plus en plus réduite.

Le régime de conduction est dit ballistique si la conductance mesurée ne dépend pas de la longueur du conducteur mais plutôt du nombre de canaux quantiques disponibles pour une énergie donnée. Dans le cas contraire, on a un régime de type ohmique où la conductance est inversement proportionnelle à la longueur du conducteur [71]. En 1997, Tans *et al.* [72] ont mené les premières mesures de transport sur des nanotubes de carbone monofeuillets individuels et ont démontré que la conduction électrique se faisait via des états électroniques

bien définis (des canaux) qui sont cohérents quantiquement sur de longues distances [73] démontrant par là-même l'existence d'un régime ballistique de conduction (figure 1.17).

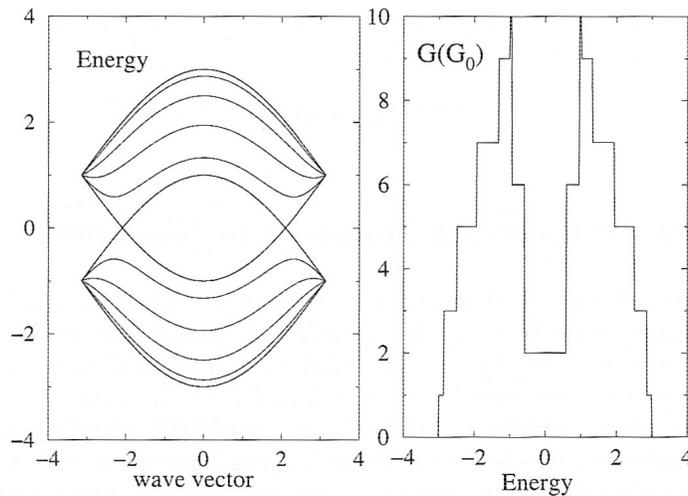


FIG. 1.17 – Gauche : bandes d'énergie en fonction du vecteur d'onde pour un nanotube métallique (5,5). Droite : conductance de ce même nanotube en fonction de l'énergie

1.5.5 Effet de champ

L'effet de champ est la propriété de certains matériaux soumis à un champ électrique d'émettre des électrons. Deux voies principales sont envisagées : l'émission thermoionique dite « chaude » et l'émission par effet tunnel dite « froide » [74]. L'intérêt de l'émission « froide » est la possibilité de miniaturisation et le rapport d'aspect de l'émetteur. Les nanotubes de carbone sont de très bons candidats de par leur faible travail de sortie de l'ordre de 5 eV, et leur fort rapport d'aspect (rapport hauteur sur diamètre) pouvant atteindre des valeurs de plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'unités. De plus certains résultats montrent que des dispositifs à base de nanotubes de carbone fournissent un courant d'électrons extrêmement stable sur plusieurs heures [75, 76]. Des densités aussi importantes qu' 1 A.cm^{-2} ont été rapportées dans la littérature [77].

1.5.6 Transport de spin

La possibilité d'utiliser les nanotubes de carbone dans des expériences de transport polarisé en spin est étudiée à l'heure actuelle [78, 79, 80]. Schneider *et al.* [81] ont observé un effet de magnéto-résistance de l'ordre de 10 % à 4,2 K. Cet effet est attribué au courant tunnel dépendant en spin passant à travers une barrière isolante entre un nanotube de carbone et l'électrode. Ils montrent également que les nanotubes peuvent être utilisés comme électrodes magnétiques dans de futurs dispositifs d'électronique de spin moléculaire.

Plus récemment, Hueso *et al.* [82] ont mesuré des effets de magnétorésistance géante (70 % à 5 K) pour un nanotube multiparois entre deux électrodes épitaxiées fortement polarisées en spin de manganite $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Dans tous les cas, le faible couplage spin-orbite du carbone qui induit un long temps de vie du spin, la grande vélocité de Fermi du nanotube qui permet que le temps de résidence du porteur n'excède pas trop la durée de vie du spin et enfin une barrière interfaciale appropriée entre électrodes et le nanotube font de ces objets des candidats très prometteurs pour une électronique de spin.

1.5.7 Magnétisme

Nous présenterons succinctement les propriétés magnétiques des différentes formes du carbone seules. Nous reviendrons plus spécifiquement sur les propriétés magnétiques des particules ferromagnétiques encapsulées dans les nanotubes dans le chapitre 4.

Le diamant ne possédant pas d'électrons libres ne présente qu'une très faible réponse à un champ magnétique extérieur appliqué. De ce fait c'est un diamagnétique de faible susceptibilité magnétique. Le graphite, en revanche, possède des électrons π libres de se déplacer. Ainsi, il se crée des anneaux de courants d'électrons le long des hexagones induisant un champ magnétique opposé au champ extérieur appliqué. On observe une susceptibilité magnétique pour le graphite dix fois supérieure à celle du diamant.

Les feuilles de graphène, quant à elles, ont été étudiées d'un point de vue théorique [83]. Il a été montré qu'elles présentaient également un comportement diamagnétique avec l'apparition d'anneaux de courant d'électrons le long des hexagones.

La susceptibilité des nanotubes de carbone est supérieure à celle des feuilles de graphène car, dans ce cas, les électrons peuvent également se mouvoir sur des anneaux le long du périmètre des nanotubes.

1.6 Organisation de la thèse

Une compréhension de la croissance et de la nucléation des nanostructures carbonées obtenu par CVD est indispensable pour une future utilisation, car il y a une relation comme nous l'avons vu précédemment particulièrement étroite entre la structure géométrique des nanotubes (diamètre, rapport d'aspect, présence de défauts structuraux comme les défauts de Stone-Wales, incorporation d'impuretés, défauts à longue portée tels que la compartimentation (bamboo-like CNTs), la déorientation des couches de graphène enroulant le tube (empilement en arêtes de poisson, en coupe, en cône, ...)) et leurs propriétés (électrique, mécanique, optique,...). Il y a encore bien des questions qui sont en débat dans le cadre général du mécanisme Vapor-Liquid-Solid (ou Vapor-Solid-Solid) adapté à la croissance des nanotubes ou des nanofibres. En particulier, comment le carbone diffuse-t'il depuis la surface d'adsorption active du catalyseur vers la surface de croissance? Il a été proposé que cette étape avait lieu par le volume ou à la surface de la particule catalytique. De plus, quels sont les états physiques et chimiques du catalyseurs en cours de croissance : liquide ou solide, métal, carbure ou oxyde? Ces questions ne sont pas sans rapport avec la précédente. En effet, la diffusion du carbone dans une particule est très sensible à l'état physique de

celle-ci. L'activité catalytique (chimisorption, déshydrogénation des hydrocarbures) est très sensible à l'état chimique du catalyseur. De plus, deux mécanismes VLS essentiellement différents ont été décrits impliquant un mécanisme par le sommet et un autre par la racine. Nous avons vu que des études *in situ* ont été entreprises, surtout pour la croissance des nanofibres, mais ces études ont souvent utilisé des conditions non comparables. De plus, elles sont assez délicates à mettre en œuvre (hautes températures, environnement gazeux spécial).

La première partie de la thèse traite de la croissance des nanotubes à partir d'un catalyseur par synthèse CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition).

Le procédé le plus utilisé à l'échelle industrielle pour la synthèse de nanotubes de carbone est le procédé CVD (Chemical Vapour Deposition). Récemment, il a été montré que la synthèse par CVD de nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) peut-être suivie par micro-balance à quartz. La dépendance en température de la croissance des MWCNT a été étudiée à l'aide d'une telle micro-balance à oscillations (TEOM) [24].

À partir d'une analyse des prises de masse, un modèle cinétique est élaboré à l'échelle de la particule pour comprendre le mécanisme de la nucléation et de la croissance et plus particulièrement pour déterminer quelles en sont les étapes cinétiquement déterminantes. Nous avons développé une étude des différentes étapes du procédé CCVD incluant une décomposition associative de l'hydrocarbure sur la face catalytique du catalyseur, la diffusion de surface et/ou de volume du carbone, la nucléation et la croissance du nanotube, tout en prenant en compte la taille et le rapport d'aspect de la particule résolus par une méthode de différences finies.

Notre modèle numérique permet d'obtenir des résultats en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux, ce qui valide les principales hypothèses faites quant aux processus intervenant dans la croissance de nanotube de carbone. Nos résultats indiquent aussi très clairement que les processus de surface sont cinétiquement déterminants.

Il s'agit d'une première approche globale complétée dans **une deuxième partie, par une étude plus particulière des toutes premières étapes de la croissance des nanotubes à l'échelle atomique à l'aide d'un code basé sur la méthode MEAM (Modified Embedded Atom Method).**

La non-prise en compte des phénomènes à l'échelle atomique ne nous permet pas de prédire quelles sont les structures carbonées qui se forment pendant l'étape de nucléation ou de déterminer avec précision le chemin parcouru par un atome de carbone depuis la face catalytique jusqu'à son insertion dans le nanotube de carbone (diffusion de volume, de sub-surface, de surface, au niveau des marches du cristal, ...).

Il nous faut donc développer un modèle opérant à l'échelle atomique. Il faut pouvoir décrire précisément l'interaction carbone-carbone, métal-métal et surtout carbone-métal. Pour cela, nous avons décidé d'utiliser la méthode MEAM (Modified Embedded Atom Method) qui décrit correctement ces interactions et est compatible au niveau temps de calcul avec la taille des systèmes que nous voulons étudier [84].

Nous avons entrepris d'étudier la migration d'un atome de carbone depuis la surface du catalyseur jusqu'au plan graphitique constituant le nanotube de carbone afin d'étudier les différents processus en jeu : migration de surface, sub-surface ou diffusion de volume.

Le dernier point abordé présente l'élaboration d'un modèle numérique visant

à comprendre les propriétés magnétiques d'une assemblée de nanoparticules magnétiques encapsulées dans des nanotubes de carbone.

La nouvelle génération de matériaux pour le stockage d'information nécessite la conception de réseaux réguliers ultra-denses de nanoparticules ferromagnétiques. Cette haute densité se traduit par une baisse dramatique de l'énergie de barrière KV (K : constante d'anisotropie, V : volume de la nanoparticule) pouvant rendre ces nanoparticules superparamagnétiques à température ambiante, les rendant ainsi impropres au stockage d'information. Une solution consiste à augmenter K en fabriquant un réseau de nanoparticules orientées verticalement et à forte anisotropie géométrique par la synthèse de nanotubes de carbone par méthode PE-CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Avec une telle méthode, on obtient une forêt de nanotubes de carbone alignés verticalement encapsulant chacun en leur sommet une particule ferromagnétique (ayant servi à la catalyse de la croissance) fortement allongée dans le sens vertical.

Des simulations Monte-Carlo ont été effectuées pour comprendre les cycles d'aimantation obtenus expérimentalement (montrant très clairement que l'axe vertical est un axe de facile aimantation) et pour sonder l'effet sur ces cycles d'une augmentation de l'anisotropie des particules et/ou de la densité sur les capacités de stockage. Notre modèle tient compte de l'interaction avec le champ magnétique appliqué, l'interaction magnéto-cristalline, les effets d'anisotropie géométrique et l'interaction dipolaire entre particules.

Nos résultats (en accord avec l'expérience) montrent qu'un rapport d'aspect supérieur à 4 ne change pas fondamentalement les propriétés magnétiques de notre système. En revanche, on prévoit qu'avec de tels systèmes on puisse atteindre des capacités de stockage dans le domaine $10^{12} - 10^{13}/\text{inch}^2$ ce qui dépasserait environ d'un facteur 20 les meilleures performances actuelles.

Chapitre 2

Modélisation de la croissance de nanotubes de carbone

Il est nécessaire d'avoir une compréhension globale de la croissance et de la nucléation des nanotubes de carbone obtenus par CVD en raison du lien étroit qui existe entre les arrangements morphologiques (diamètre, rapport d'aspect, hélicité, défauts, impuretés, ...) et les propriétés (électrique, mécanique, optique, thermique et chimique) des nanotubes de carbone.

Le schéma général de croissance est le suivant [71] :

1. diffusion dans la phase gazeuse des espèces réactives carbonées (CO ou C_nH_m) vers la surface catalytique ;
2. processus gaz-solide : adsorption de surface suivie par des réactions entre espèces adsorbées ou entre une espèce adsorbée et une molécule gazeuse, toutes deux aboutissant à la formation de carbone atomique ;
3. diffusion du carbone à travers la particule catalytique (solide ou liquide) ;
4. ségrégation et assemblage des atomes de carbone en couches de carbone.

Ce mécanisme est illustré par le modèle dit « VLS », pour « Vapeur-Liquide-Solide » [13] (figure 2.1).

Dans le cadre du modèle VLS, le rôle primordial du catalyseur (un métal de transition), adsorber fortement puis décomposer l'hydrocarbure en carbone, est souligné. Il reste cependant un bon nombre de questions en débat au niveau du détail de chaque étape. Ainsi, comment le carbone diffuse-t-il depuis la face catalytique jusqu'aux faces de croissance, par le volume ou par la surface ? De plus, quel est l'état de la nanoparticule durant la croissance (solide, liquide ou partiellement fondu) ? Quelle est la composition de la particule durant la croissance (métallique avec du carbone inséré, transformée en carbure) ? Quelle est l'étape cinétiquement limitante ?

Deux processus aboutissent à la formation de nanotubes de carbone. Le premier se déroule avec la particule catalytique logée en haut du nanotube de carbone (« tip-growth ») ; dans le second processus, la particule catalytique reste sur la surface du substrat (« root-growth ») [85, 71, 31, 86].

En dépit de l'importance de répondre à ces questions par des études *in situ*, seul un petit nombre d'études de ce type ont été réalisées à ce jour en raison des difficultés expérimentales

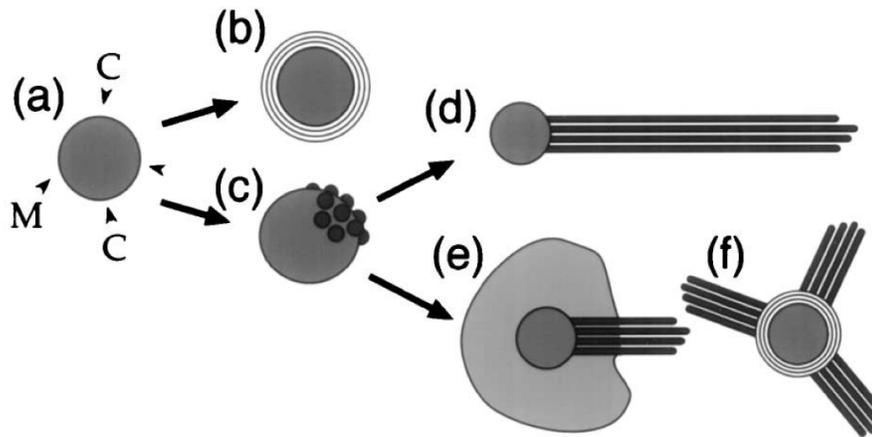


FIG. 2.1 – Scénario inspiré du modèle VLS pour la nucléation et la croissance de nanotubes de carbone.

(haute température, environnement gazeux particulier). En revanche, un grand nombre d'études *post-mortem* ont été menées avec l'inconvénient que le fait de baisser la température et le changement de la composition du gaz altèrent les données.

A contrario, la littérature est plus abondante en ce qui concerne la croissance de nanofibres de carbone, à la fois sur le plan thermodynamique que cinétique. Des mesures de CE-TEM (Controlled-environment E-Transmission Electron Microscopy) [30, 32, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 33], de microbalance [14, 93, 15, 94, 95, 96, 97, 98, 17, 18, 19, 20] et de magnétisme ont été rapportées. Ainsi, Baker *et al.* ont conclu que la croissance de nanofibres de carbone est limitée par la diffusion en volume du carbone dans la particule de catalyseur [30]. Des études plus récentes ont pourtant montré que la croissance se faisait par diffusion de surface [33]. Ces résultats sont obtenus à des températures généralement plus basses ($T < 873$ K) que celles requises pour la croissance de nanotubes de carbone.

En ce qui concerne la croissance de nanotubes proprement dite, Poretzky *et al.* [23] ont utilisé la réflectivité d'un rayon laser pour étudier la dépendance en température de la croissance par CCVD. Ils en ont conclu à un processus complexe avec forte désactivation à hautes températures. Les études *post-mortem* de la dépendance en température sont plutôt contradictoires [99, 37, 38, 39, 40]. Lee *et al.* obtiennent une énergie d'activation d'au moins 126 kJ.mol^{-1} lors de la croissance de nanotubes de carbones alignés verticalement dans un domaine de température de 1073 K à 1373 K [38]. Parallèlement à cela, Hofmann *et al.* obtiennent une énergie d'activation plus faible à plus faible température [39, 40]. Il apparaît donc que la dépendance en température de la croissance de nanotubes de carbone est extrêmement dépendante des paramètres de la croissance CCVD ainsi que de la nature du catalyseur.

Švrček *et al.* ont récemment montré [24] que la cinétique de croissance par CCVD de nanotubes de carbone par décomposition d'éthane peut être suivie *in situ* relativement facilement, soit sur des poudres ou sur des substrats à base de silicium (100), par microbalance. Ce dispositif unique permet d'enregistrer de petites variations de masse à hautes

températures sous différentes atmosphères et permet également d'étudier le taux de prise de masse au cours de toute la croissance. Quel que soit le type de substrat (nanoparticules métalliques déposées soit sur des poudres de type alumine, des zéolites ou des substrats plans de SiO₂/Si(100)), il a été montré que la cinétique de la croissance initiale suivait une loi du premier ordre par rapport au rapport de concentration molaire (C/H). La croissance de nanotube de carbone est donc contrôlée par un processus de surface (adsorption d'hydrocarbure) et non par la diffusion du gaz à travers les grains de poudre ou la diffusion du gaz à travers les pores du substrat catalytique.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une modélisation de la croissance de nanotubes par CCVD appuyée par les résultats expérimentaux récents obtenus par Švrček *et al.* [24] dans le cadre d'une collaboration avec l'ECPM (École de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg).

2.1 Partie expérimentale

2.1.1 Protocole expérimental

Les expériences sur lesquelles nous nous appuyons pour construire notre modèle de calcul consistent en la croissance de nanotubes de carbone par CVD sur des poudres contenant des particules de fer dispersées (figure 2.2) suivie par microbalance à oscillations. Les résultats sont obtenus sous la forme d'images MEB (figure 2.3) et surtout par des mesures de prise de masse en fonction du temps réalisées sur une microbalance à oscillations (figure 2.4). Le détail des conditions expérimentales se trouve en annexe D.

Principe de la mesure de prise de masse par TEOM. La mesure de masse au TEOM se fait *via* l'intermédiaire d'une balance à oscillations. L'élément vibrant en forme de creuset possède une fréquence de résonance à vide notée f_0 . On peut modéliser ce système par un ressort de raideur k en série avec une masse notée m . À vide la masse vaut m_0 . Ainsi on a $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}}$. Lorsqu'un dépôt est effectué la masse m_0 change de valeur. Ainsi la fréquence de résonance du système va varier et on a donc $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$. De la mesure de f et de la connaissance de f_0 , on peut déduire $\Delta m = m - m_0$, la masse du dépôt effectué par la relation

$$\Delta m = \frac{k}{4\pi^2} \left(\frac{1}{f^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) \quad (2.1)$$

2.1.2 Résultats expérimentaux

À 873 K, une prise de masse initiale rapide est observée (figure 2.4) avec un taux noté v_1 (mg.min⁻¹). Sachant que les observations faites au MEB (figure 2.3) ne révèlent la présence d'aucun nanotube de carbone, on peut supposer que la prise de masse initiale est due à l'adsorption du carbone plus ou moins amorphe qui recouvre toute la surface catalytique,

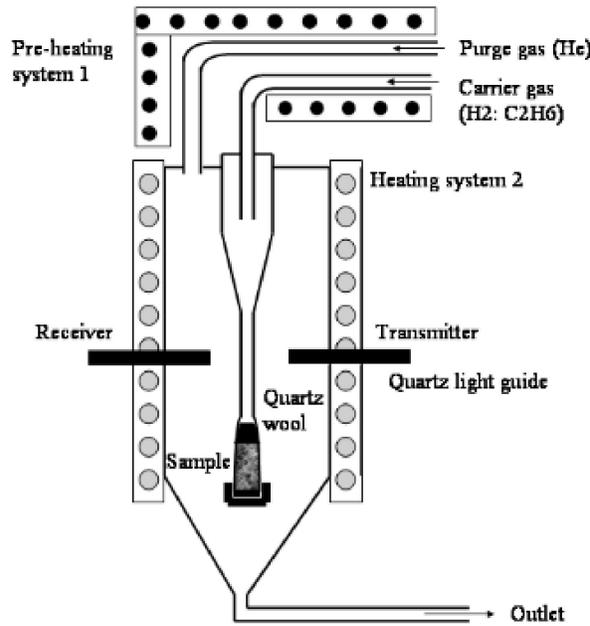


FIG. 2.2 – Dispositif expérimental du « Tapered Element Oscillating Microbalance » (TEOM).

aboutissant à un empoisonnement total de cette surface. L'absence de prise de masse ultérieure est due à l'établissement d'un équilibre entre adsorption et désorption de carbone sur la surface de ce carbone amorphe. La légère baisse de masse observée peut être expliquée par une réduction incomplète et résiduelle du fer. À 903 K, les observations réalisées au MEB (figure 2.3) indiquent la présence de MWCNTs. Ceci correspond à l'apparition d'une prise de masse positive et linéaire à la suite de la prise de masse initiale (figure 2.4). Il faut noter que cette prise de masse linéaire ne se produit qu'après un temps d'incubation de l'ordre de 1 min. Cette prise de masse constante est quantifiée par un taux noté v_2 ($\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$) et correspond à la formation de MWCNTs. Entre 903 K et 1083 K, on peut déterminer graphiquement v_1 et v_2 ; alors que le temps d'incubation n'est clairement visible qu'à 903 K (figure 2.4). À 1113 K, une forte saturation intervient après 3 min de dépôt tandis que v_1 et v_2 ne peuvent plus être distingués (figure 2.4). Cette saturation peut être attribuée à un empoisonnement de la surface catalytique par du carbone amorphe.

Les taux de variation v_1 et v_2 , définis comme le taux initial de prise de masse de carbone (à $t = 0$) et le taux de prise de masse linéaire suivant la prise de masse initiale sont supposés être de la forme

$$v_{1,2} = A_{1,2} \exp\left(-\frac{E_{a_{1,2}}}{RT}\right) \quad (2.2)$$

où $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, T (K) la température, $E_{a_{1,2}}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) les énergies d'activation des processus 1 et 2, respectivement, et $A_{1,2}$ ($\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$) des constantes cinétiques. Ils ont été tracés dans un diagramme de type Arrhénius sur la figure 2.5. Différents régimes peuvent être définis à partir de ce graphique, mis en évidence par les ruptures de pente observées sur les représentations graphiques de v_1 et v_2 . Le taux de prise de masse initial v_1 montre d'importantes variations de l'énergie d'activation. En revanche, l'énergie

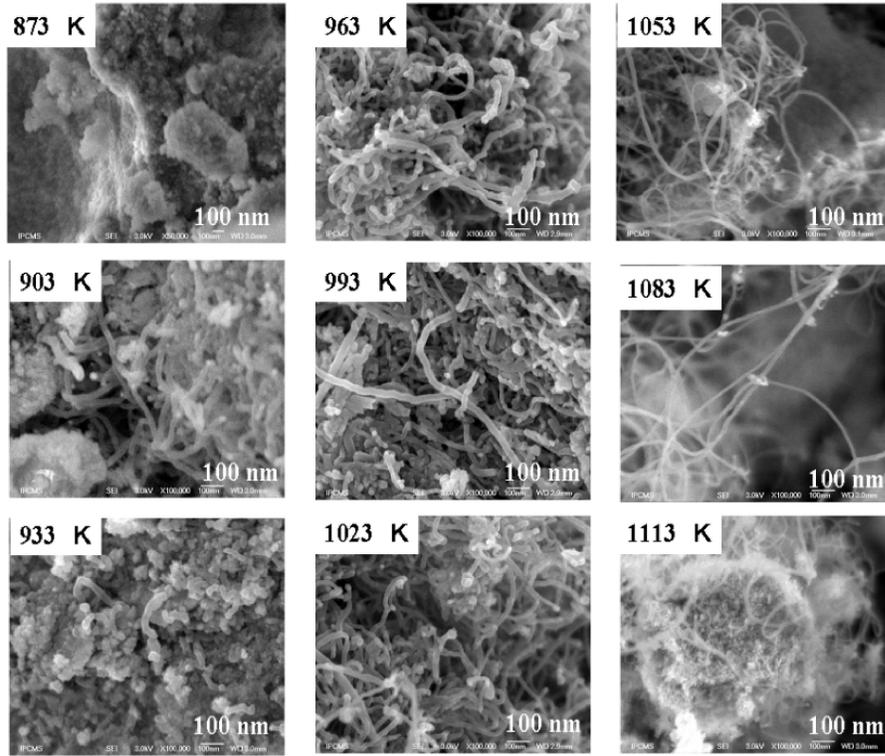


FIG. 2.3 – Images MEB des échantillons obtenus pour différentes températures après 5 min de croissance à partir d'un mélange gazeux d'éthane et d'hydrogène $C_2H_6 : H_2$ de ratio molaire 1 : 2 et à un débit de 60 sccm. v_1 et v_2 sont indiqués sur la figure e.

d'activation liée à v_2 ne subit pas de variations, elle est égale à 100 kJ.mol^{-1} . L'ensemble des données est reproduit dans le tableau 2.1.

T (K)	E_{a_1} (kJ.mol^{-1})	E_{a_2} (kJ.mol^{-1})
903–993	16	101
993–1023	-	101
1023–1083	0	101
1083–1113	–	101

TAB. 2.1 – Variation des énergies d'activation E_{a_1} et E_{a_2} associées aux taux de croissance v_1 et v_2 en fonction de la température

La détermination d'une première étape d'incorporation de carbone suivie d'une prise de masse linéaire permet d'estimer le ratio molaire de carbone par rapport au fer, noté $(C/Fe)_{\text{mol}}$, inclus dans la particule. Il s'estime comme la prise de masse à l'intersection des vitesses v_1 et v_2 . En effet, à la fin de la première étape la quantité de carbone incluse dans la particule de fer est constante, on atteint un équilibre entre la quantité de carbone entrant par la face catalytique et la quantité de carbone sortant et participant à la création de

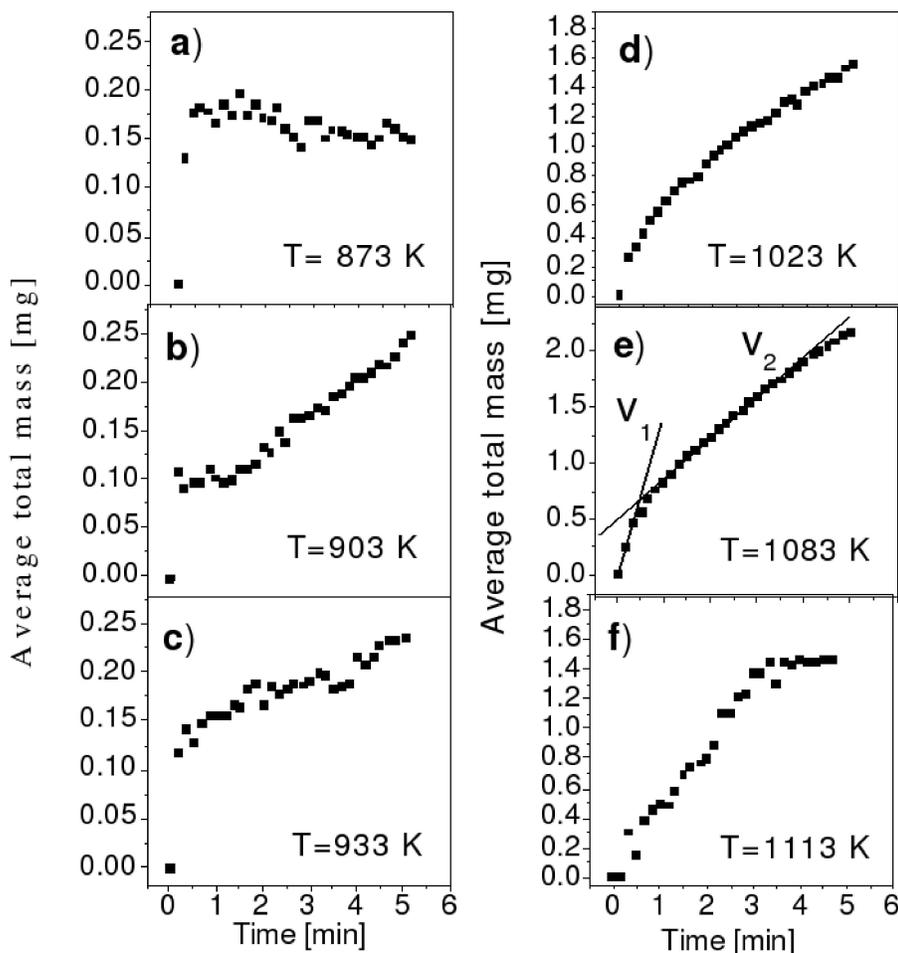
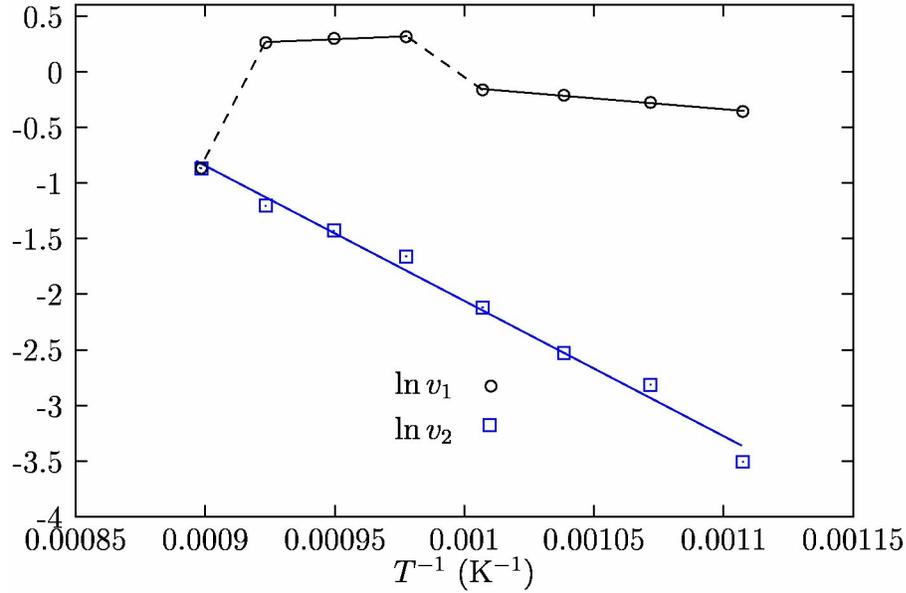


FIG. 2.4 – Dépendance en temps de la prise de masse mesurée au TEOM pour différentes températures à partir d'un mélange gazeux d'éthane et d'hydrogène $C_2H_6 : H_2$ de ratio molaire 1 : 2 et à un débit de 60 sccm

nanotubes. Ainsi, pour chacune des expériences réalisées, on peut déduire des courbes de prise de masse la masse de carbone, notée Δm , incluse dans la particule à l'état final, à la fois en surface et en volume. Il suffit de soustraire à chaque courbe la contribution linéaire observée extrapolée à $t = 0$ (Δm). On obtient donc pour le ratio molaire :

$$(C/Fe)_{\text{mol}} = \frac{\Delta m M_{Fe}}{S m_{\text{cat}} M_C} \quad (2.3)$$

où m_{cat} est la masse initiale de catalyseur (10 mg), S est le pourcentage massique de fer dans le catalyseur (20 %), M_{Fe} et M_C les masses molaires du fer et du carbone. Les résultats sont consignés dans le tableau 2.2. En comparant avec le diagramme de phase Fe – C, nous avons associé l'incorporation de carbone à la transformation des particules de fer en des particules d'un composé supposé $Fe_x C_y$. Il faut noter que ces composés n'ont pu être observés *ex situ* car ils se décomposent dès le retour à température ambiante. De même, dans la littérature, leur observation est rapportée comme étant rare et difficile [100]. Par contre

FIG. 2.5 – Graphique d'Arrhenius de v_1 (disques) et v_2 (carrés)

cela est possible par des mesures *in situ* (microscopie électronique en atmosphère contrôlée, mesures magnétiques). On voit donc qu'à basses températures on forme préférentiellement Fe_3C , ce qui est prévu par le diagramme de phase. La forte augmentation de $(\text{C}/\text{Fe})_{\text{mol}}$ à partir de 993 K correspondrait à la formation de phases plus riches en carbone telles que Fe_7C_3 , FeC ou Fe_2C . Les espèces supposées sont reportées dans le tableau 2.2 pour chaque température. Bien entendu, étant données les imprécisions expérimentales et l'hypothèse un peu abrupte de considérer que le carbone est totalement incorporé à la particule de fer, il réside une incertitude non négligeable sur ces conclusions.

T (K)	Δm_1 (mg)	$(\text{C}/\text{Fe})_{\text{mol}}$	phases Fe_xC_y supposées
873	0,18	0,42	Fe_3C , Fe_5C_2 , Fe_7C_3
903	0,12	0,28	Fe_3C , Fe_5C_2
933	0,14	0,31	Fe_3C , Fe_5C_2
963	0,17	0,38	Fe_3C , Fe_5C_2 , Fe_7C_3
993	0,17	0,42	Fe_3C , Fe_5C_2 , Fe_7C_3
1023	0,52	1,2	FeC
1053	0,54	1,3	FeC
1083	0,56	1,3	FeC
1113	0,30	0,70	Fe_2C_3

TAB. 2.2 – Composition supposée Fe_xC_y de la particule catalytique déduite de la prise de masse initiale. Les phases Fe_xC_y sont en général données par défaut car on suppose la présence de carbone en surface.

Forts de ces résultats expérimentaux, nous avons décidé de réaliser un modèle numérique

visant à rendre compte des résultats observés dans ces expériences.

2.2 Modèle physique utilisé

Par soucis de traiter la croissance au niveau globale, c'est à dire, de rendre compte de toutes les étapes de la croissance nous avons développé notre propre modèle cinétique. Les différents processus que nous modélisons sont issus des observations faites sur les résultats expérimentaux obtenus par thermobalance ainsi que sur ceux issus de la littérature. Nous avons donc inclus dans le modèle (figure 2.6) les différents processus successifs :

- décomposition chimique de l'hydrocarbure en carbone suivant un modèle associatif et adsorption/désorption de carbone sur la face catalytique de la particule (section 2.2.1) ;
- diffusion en surface et en volume du carbone dans la particule (section 2.2.2) ;
- état de la particule : liquide/solide (section 2.2.3) ;
- nucléation et croissance de nanotubes de carbone (section 2.2.4) ;

Par soucis de clarté nous allons, ici définir les conventions utilisées par la suite :

- u_v représente la concentration volumique en carbone dans la particule (at.m^{-3})
- $u_s = u_v^{2/3}$ représente la concentration surfacique en carbone (at.m^{-2})

Nous précisons également que nous faisons tous les calculs en supposant toutes les particules catalytiques identiques. Ceci nous permet de réduire le calcul à une particule puis à simplement extrapoler ce calcul pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Nous allons, à présent, détailler chacun des processus sus-cités.

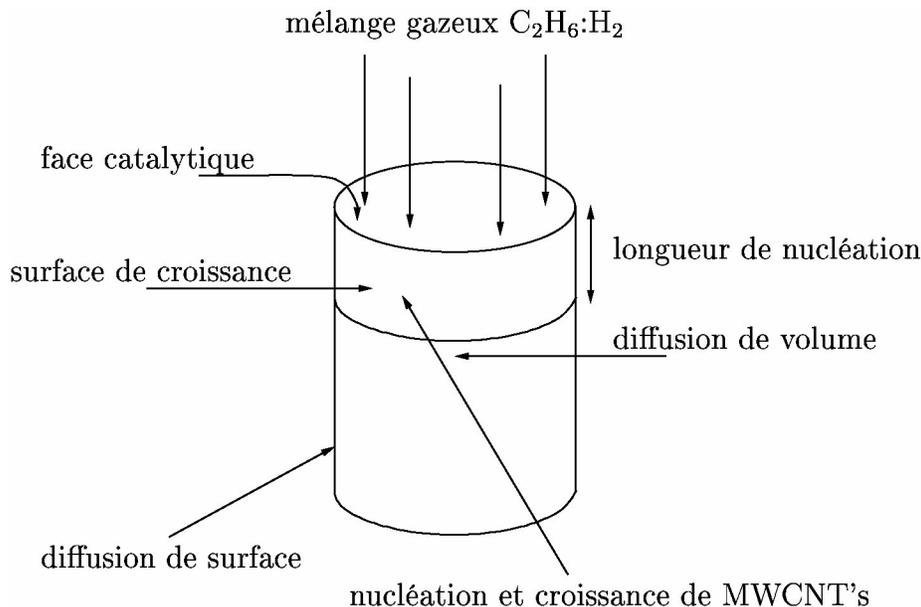


FIG. 2.6 – Schéma de principe du modèle physique développé.

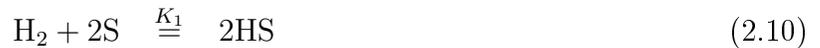
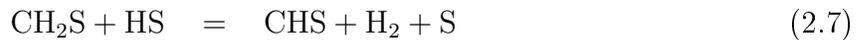
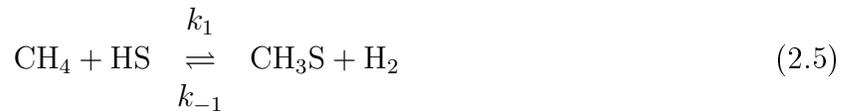
2.2.1 Décomposition chimique de l'hydrocarbure en carbone suivant un modèle associatif

De manière générale, dans la littérature on utilise un modèle dissociatif pour rendre compte de la décomposition de l'hydrocarbure en carbone. Cette hypothèse n'est justifiée que lorsque l'hydrocarbure est en large excès par rapport à l'hydrogène. Pour le méthane, on a donc la réaction suivante :



Nous allons, ici, supposer qu'un modèle associatif est plus approprié pour décrire correctement la décomposition de l'hydrocarbure en carbone. En effet, les manipulations ont été effectuées dans des conditions où l'hydrogène était en large excès par rapport à l'hydrocarbure. Les différences entre les deux modèles d'adsorption/désorption d'un mélange hydrocarbure/hydrogène peuvent être significatives [101].

Les équations suivantes décrivent ce modèle (inspiré du modèle développé par Snoeck *et al.* [15])



$$[\text{CH}_3\text{S}] + [\text{CH}_2\text{S}] + [\text{CHS}] + [\text{CS}] + [\text{HS}] + [\text{S}] = [\text{S}]_0 \quad (2.11)$$

où S représente les sites libres sur lesquels peuvent s'adsorber les différentes molécules. Nous avons fait l'hypothèse très simplificatrice que toutes les molécules occupaient le même nombre de sites. La réaction 2.5 est considérée comme étant l'étape limitante où k_1 et k_{-1} représentent les constantes cinétiques de cette équation. Les réactions 2.6–2.8 sont considérées comme étant à l'équilibre. On peut donc fusionner ces équations



On définit K_1 et K_2 comme étant les constantes d'équilibre des réactions 2.10 et 2.12.

$$K_1 = \frac{[\text{HS}]^2}{p_{\text{H}_2}[\text{S}]^2} \quad (2.13)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CS}][\text{S}]^3 p_{\text{H}_2}^3}{[\text{CH}_3\text{S}][\text{HS}]^3} \quad (2.14)$$

L'équation 2.9 représente l'équilibre entre le carbone adsorbé en surface CS et le carbone dissous en subsurface C_d [102]. La constante K_d de cet équilibre se définit donc de la manière

suivante

$$K_d = \frac{[C_d][S]}{[CS]} \quad (2.15)$$

L'équation 2.11 rend compte de la conservation de sites d'adsorption, où $[S]_0$ est la concentration totale en sites.

On cherche à déterminer $r_1(t)$ ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) (usuellement exprimé en kg de carbone par kg de catalyseur par seconde), le taux massique d'incorporation globale de carbone dans la particule, que l'on définit par

$$r_1(t) = M_C N_{\text{cat}} \iint_{S_{\text{cat}}} \frac{d[C_d]}{dt} dS_{\text{cat}} \quad (2.16)$$

où S_{cat} est la surface catalytique, N_{cat} le nombre de particules catalytiques, M_C la masse d'un atome de carbone. On a d'après l'équation 2.15

$$[C_d] = K_d \frac{[CS]}{[S]} \quad (2.17)$$

donc

$$\frac{d[C_d]}{dt} = K_d \left(\frac{1}{[S]} \frac{d[CS]}{dt} - \frac{[CS]}{[S]^2} \frac{d[S]}{dt} \right) \quad (2.18)$$

Les équations 2.6–2.8 étant équilibrées on peut négliger dans l'équation de conservation de site (équation 2.11) $[\text{CH}_3\text{S}]$, $[\text{CH}_2\text{S}]$ et $[\text{CHS}]$, il reste donc

$$[CS] + [HS] + [S] = [S]_0 \quad (2.19)$$

que l'on transforme à l'aide de l'équation 2.13 en

$$[CS] + \left(1 + \sqrt{p_{\text{H}_2} K_1}\right) [S] = [S]_0 \quad (2.20)$$

On en déduit que

$$\frac{d[S]}{dt} = - \frac{1}{1 + \sqrt{p_{\text{H}_2} K_1}} \frac{d[CS]}{dt} \quad (2.21)$$

On réinjecte cette dernière relation dans l'équation 2.18 combinée à l'équation 2.17 pour obtenir

$$\frac{d[C_d]}{dt} = \frac{K_d}{[S]} \left(1 + \frac{1}{1 + \sqrt{p_{\text{H}_2} K_1}} \frac{[C_d]}{K_d} \right) \frac{d[CS]}{dt} \quad (2.22)$$

Or, d'après les équations 2.13 et 2.14, on a

$$[HS] = \sqrt{K_1 p_{\text{H}_2}} [S] \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} [CS] &= \frac{K_2 [\text{CH}_3\text{S}] [HS]^3}{p_{\text{H}_2}^3 [S]^3} \\ &= \frac{K_1^{3/2} K_2 [\text{CH}_3\text{S}]}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Donc

$$\frac{d[\text{CS}]}{dt} = \frac{K_1^{3/2} K_2}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} \frac{d[\text{CH}_3\text{S}]}{dt} \quad (2.25)$$

D'après l'équation 2.5, on a donc

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CS}]}{dt} &= \frac{K_1^{3/2} K_2}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} (k_1 p_{\text{CH}_4} [\text{HS}] - k_{-1} [\text{CH}_3\text{S}] p_{\text{H}_2}) \\ &= k_1 K_1^2 K_2 \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}} [\text{S}] - k_{-1} p_{\text{H}_2} [\text{CS}] \end{aligned} \quad (2.26)$$

On combine, à présent, les équations 2.22 et 2.26, pour obtenir

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_d]}{dt} &= \frac{K_d}{[\text{S}]} \left(1 + \frac{1}{1 + \sqrt{p_{\text{H}_2} K_1}} \frac{[\text{C}_d]}{K_d} \right) \left(k_1 K_1^2 K_2 \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}} [\text{S}] - k_{-1} p_{\text{H}_2} [\text{CS}] \right) \\ &= \left(1 + \frac{1}{1 + \sqrt{p_{\text{H}_2} K_1}} \frac{[\text{C}_d]}{K_d} \right) \left(k_1 K_1^2 K_2 K_d \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}} - k_{-1} p_{\text{H}_2} [\text{C}_d] \right) \end{aligned} \quad (2.27)$$

On obtient au final d'après 2.16

$$\begin{aligned} r_1(t) &= \iint_{S_{\text{cat}}} N_{\text{cat}} M_C \left[k_1 K_1^2 K_2 K_d \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}} - \left(k_{-1} p_{\text{H}_2} - \frac{k_1 K_1^2 K_2}{1 + \sqrt{K_1 p_{\text{H}_2}}} \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}} \right) [\text{C}_d] \right. \\ &\quad \left. - \frac{k_{-1} p_{\text{H}_2}}{K_d (1 + \sqrt{K_1 p_{\text{H}_2}})} [\text{C}_d]^2 \right] dS \end{aligned} \quad (2.28)$$

Ce résultat a été obtenu en faisant l'unique approximation de négliger dans l'équation de conservation de site (2.11) les termes $[\text{CH}_3\text{S}]$, $[\text{CH}_2\text{S}]$ et $[\text{CHS}]$. On va montrer maintenant que l'on peut négliger le terme d'ordre 2 dans l'équation 2.28. Calculons le rapport entre le terme d'ordre 2 et le premier terme du terme d'ordre 1

$$\begin{aligned} \frac{\frac{k_{-1} p_{\text{H}_2}}{K_d (1 + \sqrt{K_1 p_{\text{H}_2}})} [\text{C}_d]^2}{k_{-1} p_{\text{H}_2} [\text{C}_d]} &= \frac{1}{1 + \sqrt{K_1 p_{\text{H}_2}}} \frac{[\text{C}_d]}{K_d} \\ &= \frac{[\text{CS}]}{[\text{S}]} \frac{1}{1 + [\text{HS}]/[\text{S}]} \\ &= \frac{[\text{CS}]}{[\text{HS}]} \frac{1}{1 + [\text{S}]/[\text{HS}]} \end{aligned}$$

Expérimentalement, on travaille en excès d'hydrogène par rapport à l'hydrocarbure, on peut donc supposer que l'on a $[\text{HS}] \gg ([\text{S}], [\text{CS}])$ ce qui se traduit par $\sqrt{K_1 p_{\text{H}_2}} \gg 1$. Ainsi, on

déduit que le membre de droite de la dernière équation est très inférieur à 1. On peut donc simplifier l'équation 2.28 en

$$r_1(t) = N_{\text{cat}} M_C \iint_{S_{\text{cat}}} \left[k_1 K_1^2 K_2 K_d \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}} - \left(k_{-1} p_{\text{H}_2} - k_1 K_1^{3/2} K_2 \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} \right) [\text{C}_d] \right] dS \quad (2.29)$$

Par la suite, pour alléger l'écriture, on pose $A = k_1 K_1^2 K_2 K_d \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}}$ et $C = k_{-1} p_{\text{H}_2} - k_1 K_1^{3/2} K_2 \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}}$, ce qui donne

$$r_1(t) = N_{\text{cat}} M_C \iint_{S_{\text{cat}}} [A - C[\text{C}_d](t)] dS \quad (2.30)$$

On peut donc se ramener à un système du premier ordre pour la description de la décomposition catalytique de l'hydrocarbure en carbone adsorbé et son inclusion en subsurface, uniquement dans le cas où l'hydrogène est en excès.

2.2.2 Diffusion dans la particule

Les processus de diffusion, qu'ils soient volumiques ou surfaciques, sont décrits par la même équation

$$\frac{\partial u_{v,s}}{\partial t} = D_{v,s} \Delta u_{v,s} \quad (2.31)$$

avec u_v la concentration volumique, u_s la concentration surfacique qui s'identifie à $[\text{C}_d]$ sur la face catalytique et $D_{v,s}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) les coefficients de diffusion volumique ou surfacique.

Quelque soit le coefficient de diffusion considéré, sa variation avec la température suit une loi d'Arrhenius

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.32)$$

Nous avons considéré quatre coefficients de diffusion distincts du carbone : dans le fer solide fcc (phase γ), dans le fer liquide, dans le carbure de fer Fe_3C (cémentite) et sur la surface du fer. Les données expérimentales concernant les coefficients de diffusion sont regroupées dans le tableau 2.3 et sont tracées sur la figure 2.7.

milieu	D_0 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	E ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	référence
Fe (solide)	$3 \cdot 10^{-5}$	137 – 153	[103]
Fe (liquide)	$3 \cdot 10^{-9}$	~ 0	[103]
Fe (surface)	$4 \cdot 10^{-7}$	12,5	[103]
Fe_3C (solide)	10^{-7}	163	[104]

TAB. 2.3 – Paramètre des différents coefficients de diffusion du carbone.

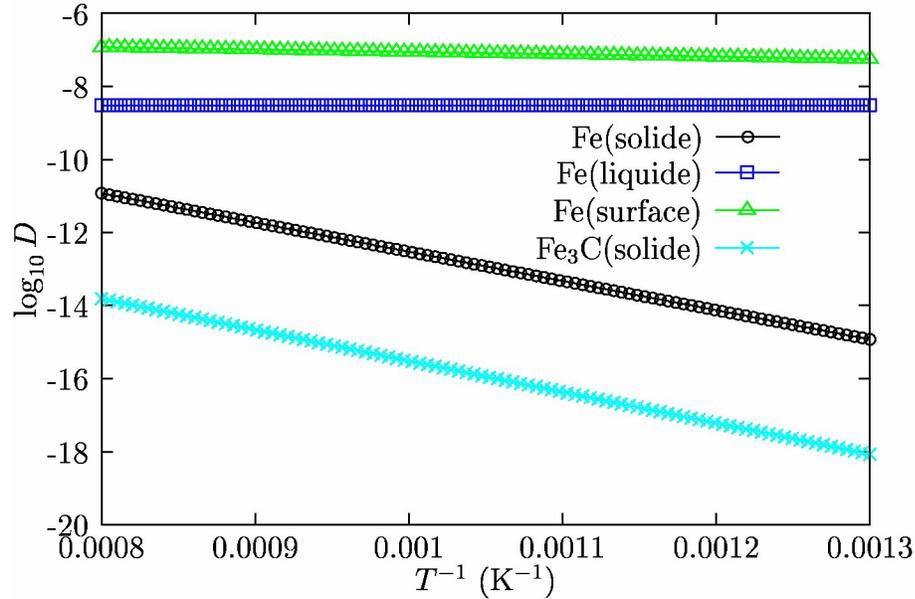


FIG. 2.7 – Évolution avec la température des différents coefficients de diffusion.

2.2.3 État de la particule

On observe sur la courbe expérimentale de v_1 en fonction de la température une brisure de pente aux alentours de 1000 K (figure 2.5). Cette brisure de pente ne peut s'expliquer que par un changement majeur dans l'état du système. Nous faisons l'hypothèse, que nous allons justifier par la suite, que la particule catalytique passe de l'état solide à un état « liquide » aux alentours de cette température. L'incorporation de carbone dans la particule est ainsi facilitée ce qui expliquerait la brutale augmentation de la vitesse initiale v_1 et la baisse de l'énergie d'activation liée à v_1 .

On observe expérimentalement que la température de fusion d'un échantillon de métal décroît avec sa taille. En effet, les atomes situés en surface de l'échantillon ont environ deux fois moins de liaisons que ceux situés dans le cœur de l'échantillon (précisément cela dépend du type de surface : [100], [110], [111], ...). Ainsi il faudra fournir deux fois moins d'énergie pour faire fondre les atomes de surface que ceux de cœur. Pour fixer les choses, considérons un échantillon sphérique contenant N atomes. Il y a donc $N^{2/3}$ atomes en surface et $N - N^{2/3}$ atomes dans le volume. Notons $T_f(N)$ la température de fusion en fonction de N , et $T_f^* = T_f(\infty)$ la température de fusion de l'échantillon massif. Il faut donc fournir une énergie proportionnelle à T_f^* pour faire fondre un atome de cœur tandis que pour un atome de surface il ne faudra qu'une énergie proportionnelle à $T_f^*/2$. Ainsi, on a

$$NT_f(N) = \frac{1}{2}N^{2/3}T_f^* + (N - N^{2/3})T_f^* \quad (2.33)$$

soit au final

$$T_f(N) = \left(1 - \frac{1}{2}N^{-1/3}\right)T_f^* \quad (2.34)$$

Cette dépendance de la température en $N^{-1/3}$ a été également retrouvée par des calculs de dynamique moléculaire effectués sur des petits amas de Fe et de $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$ (voir figure 2.8) [105].

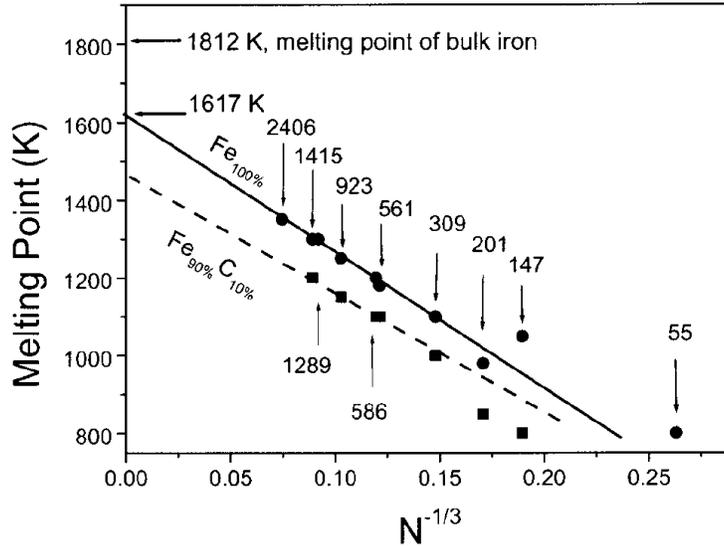


FIG. 2.8 – Température de fusion d'amas de Fe_N (disques) et de $\text{Fe}_{0.9}\text{C}_{0.1}$ (carrés) en fonction de N le nombre d'atomes. Les lignes pleines et pointillées sont des régressions linéaires pour $N > 300$. [105]

Exprimons à présent N en fonction du rayon R de la particule et de sa densité atomique ρ_a

$$N = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_a \quad (2.35)$$

En introduisant $r^* = \left(\frac{4}{3}\pi\rho_a\right)^{1/3}$ le rayon associé au volume propre de chaque atome, on peut réexprimer la température de fusion de la particule en fonction de son rayon

$$T_f(R) = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r^*}{R}\right) T_f^* \quad (2.36)$$

Cette fonction est bien sûr définie pour $N > 1$, soit $R > r^*$. À l'aide d'un modèle plus élaboré Qi *et al.* [106] ont démontré que pour une particule sphérique sans interaction, la température de fusion de la particule varie comme

$$T_f(R) = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{4r^*}{R}\right) T_f^* \quad (2.37)$$

pour $R > 4r^*$.

Prenons à présent l'exemple du fer. La température de fusion du fer massif vaut $T_f^*(\text{Fe}) = 1812$ K. Sa densité massique vaut $\rho_m(\text{Fe}) = 7800$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ soit une densité volumique de

$\rho_a(\text{Fe}) = 8,4 \cdot 10^{28} \text{ at.m}^{-3}$. On en déduit $r^*(\text{Fe}) = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. On a tracé sur la figure 2.9 l'évolution de la température avec le rayon de la particule donnée par le modèle de Qi (équation 2.37) et le « modèle simple » (équation 2.36).

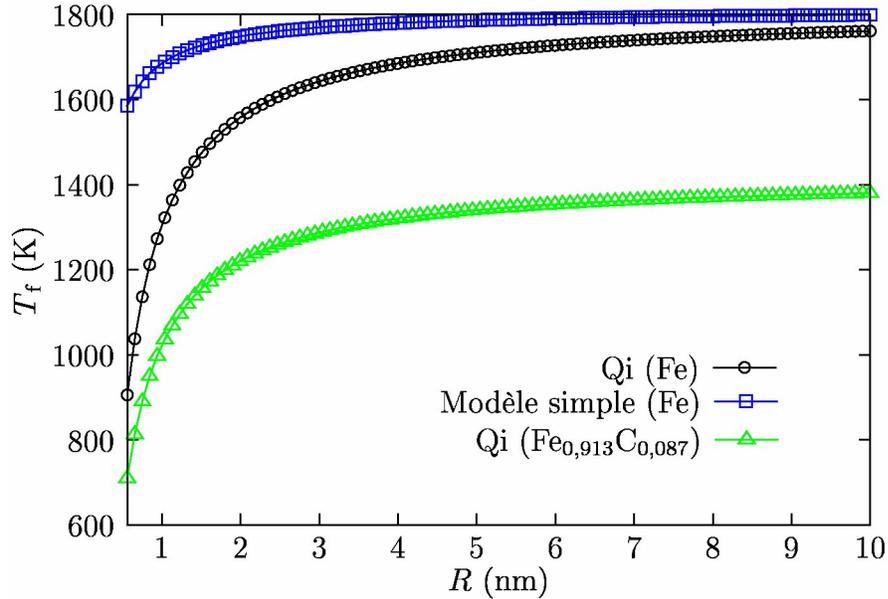


FIG. 2.9 – Température de fusion de particules sphériques de Fe et de $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$ en fonction du rayon R (nm) selon le « modèle simple » ou le modèle de Qi.

On peut maintenant s'intéresser à l'influence de la présence de carbone dans la particule sur sa température de fusion. Sur le diagramme de phase Fe – C (figure 2.10), on constate une forte diminution de la température de fusion lorsque l'on passe de Fe à Fe_3C avec une diminution de la concentration de l'eutectique. On constate donc à l'aide de ces quelques données (figure 2.9) que pour des particules relativement petites ($R \sim 1 \text{ nm}$) la température de fusion peut chuter à 1000 K. Mais cela n'est pas suffisant pour expliquer une température de fusion de l'ordre de 1000 K pour des particules de rayon environ 5 nm. Un effet supplémentaire à prendre en compte est le chauffage par exothermicité de certaines réactions en surface : décomposition de l'hydrogène ainsi que le passage de carbone surfacique en nanotubes de carbone au niveau des faces catalytiques. Une étude approfondie de ce type de phénomène est menée dans l'article de Louchev *et al.* [62]. Un autre effet à prendre en considération est l'adhésion de la particule sur un substrat [108].

L'abaissement tout à fait remarquable de la température de fusion a pour origine trois effets : la taille des nanoparticules, l'absorption de carbone et la réactivité chimique et l'adhésion au substrat. Enfin il faut entendre ce que signifie fusion : dans notre cas il est possible que seules quelques couches proches de la surface pour une particule de 5 à 10 nm sont en fusion. On est alors dans un état mixte en fusion partielle. Ce changement d'état est suffisant cependant pour profondément modifier les caractéristiques de la diffusion du carbone.

Nous considérerons par la suite que la température de fusion des nanoparticules de fer peut descendre jusqu'à 1000 K.

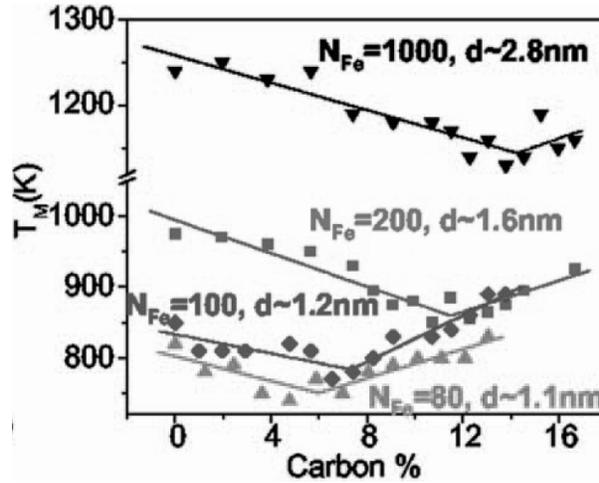


FIG. 2.10 – Diagramme de phase. Température de fusion (T_m) en fonction de la concentration atomique en carbone (%) pour des particules de nombres d'atomes de fer $N_{Fe} = 80, 100, 200, 1000$ atomes [107].

2.2.4 Nucléation et croissance de nanotubes

Par diffusion, une partie du carbone se trouve sur les faces latérales de la particule, où il commence à s'accumuler. Intervient alors l'étape dite de « nucléation » : le carbone en surface s'autoorganise en entités stables. Lorsque la concentration surfacique en carbone atteint une concentration limite notée n_c^* (à déterminer), on peut considérer que le carbone organisé en surface passe sous la forme de nanotubes selon la réaction



où k_g (s^{-1}) est la constante de vitesse associée à cette réaction. Le carbone quitte donc la surface de la particule. Ceci crée un gradient de concentration au niveau de la surface entraînant l'arrivée de carbone en surface provenant de l'intérieur de la particule. La croissance de nanotubes se produit sur une longueur que nous appelons longueur de nucléation, notée l_c , que l'on identifiera à la longueur caractéristique d'un cycle à 6 carbones. Ceci définit donc une surface de croissance (figure 2.6). On définit ainsi le taux $r_2(t)$ de croissance de nanotubes par

$$r_2(t) = M_C N_{\text{cat}} \iint_{S_{\text{cr}}} k_g u_s(t) dS \quad (2.39)$$

où S_{cr} est la surface de croissance et vaut $2\pi R l_c$, u_s est la concentration de carbone sur la surface de croissance et R le rayon du cylindre modélisant la nanoparticule.

Calcul de l_c

En assimilant le cycle à 6 carbones à un disque de même surface, on peut considérer que la longueur de nucléation s'identifie au diamètre de ce cercle, on trouve

$$l_c = \sqrt{\frac{6\sqrt{3}}{\pi}}d \simeq 0,25 \text{ nm} \quad (2.40)$$

Calcul de k_g

En ce qui concerne la valeur numérique de k_g , il existe peu de données dans la littérature sur le mécanisme d'incorporation de carbone dans des films de graphène. De récents calculs de DFT (Density Functionnal Theory [34]) sur l'incorporation de carbone soit au niveau de terrasses soit au niveau de marches indiquent une valeur pour l'énergie d'activation E_g de l'ordre de 135 kJ.mol^{-1} [33, 34] et ce, à basse température, de l'ordre de 500 à 600 K. Ainsi, on suppose

$$k_g = A_g \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right) \quad (2.41)$$

où A_g est le facteur de fréquence. Pour déterminer les valeurs de A_g et de E_g nous avons utilisé les résultats concernant la vitesse expérimentale v_2 . On peut, en effet, déduire k_g de v_2 moyennant quelques approximations. En effet, $v_2 = r_2(\infty)$ où $r_2(\infty)$ représente la valeur de r_2 en régime permanent et $u_s(\infty)$ est supposé homogène sur S_{cr} . Donc

$$k_g = \frac{v_2}{2\pi R l_c M_C N_{cat} u_s(\infty)} \quad (2.42)$$

En supposant que pendant le régime permanent, la concentration en carbone est homogène dans toute la particule, on a $u_s(\infty) = u_v(\infty)^{2/3} = [u_{Fe}(C/Fe)_{mol}]^{2/3}$. On en déduit donc

$$k_g = \frac{v_2}{2\pi R l_c M_C N_{cat} [u_{Fe}(C/Fe)_{mol}]^{2/3}} \quad (2.43)$$

Les valeurs numériques utilisées sont $l_c = 0,25 \text{ nm}$, $R = 5 \text{ nm}$, $N_{cat} = 6,4 \cdot 10^{15}$ (évalué à partir de la masse de catalyseur et le volume moyen de chaque particule catalytique) et $u_{Fe} = 8,4 \cdot 10^{28} \text{ at.m}^{-3}$ (la variation de la densité atomique du fer varie d'environ 1 % avec incorporation de carbone). Les valeurs de k_g ainsi obtenues sont résumées dans le tableau 2.4.

T (K)	903	933	963	993	1023	1053	1083	1113
k_g (s^{-1})	0,07	0,11	0,13	0,19	0,15	0,17	0,22	0,46

TAB. 2.4 – Détermination de k_g en fonction de la température.

On peut tracer à présent $\ln k_g$ en fonction de $1/T$ pour en déduire les valeurs de A_g et E_g (voir figure 2.11). On déduit les paramètres de l'ajustement : $E_g = 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A_g = 210 \text{ s}^{-1}$.

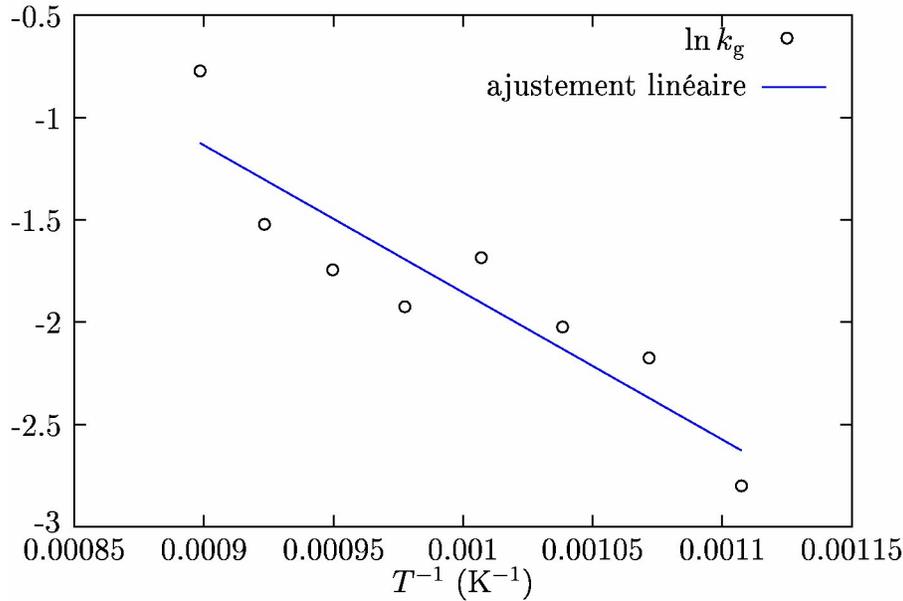


FIG. 2.11 – Ajustement linéaire de $\ln k_g$ en fonction de $1/T$.

Une réaction compétitive importante concerne l’empoisonnement du catalyseur qui peut elle aussi passer par la formation de clusters graphitiques. En excès d’hydrogène, il est supposé que la particule catalytique dispose de suffisamment de sites libres pour adsorber les hydrocarbures. Cependant cette hypothèse n’est pas tout à fait remplie car on observe expérimentalement un empoisonnement de la surface et notamment un empoisonnement de la surface à hautes températures.

2.2.5 Détermination expérimentales de A et C

Il reste maintenant à déterminer les valeurs numériques de A et C (définies à la section 2.2.1). Le problème est que dans l’état actuel de nos connaissances, nous n’avons pas accès à toutes les valeurs des constantes des différents équilibres impliqués K_1 , K_2 et K_d et des constantes de vitesse k_1 , k_{-1} . La signification physique des coefficients A et C est donnée par l’équation 2.30. A mesure le coefficient d’incorporation dans la couche de subsurface tandis que C est le coefficient du processus inverse.

Estimation de A

On peut obtenir une estimation de A grâce à la connaissance de la vitesse initiale $v_1 = r_1(0)$. En effet, d’après l’équation 2.30, on a, à $t = 0$ (en supposant que u_s est homogène sur la surface aux temps très petits)

$$v_1 = AN_{\text{cat}}S_{\text{cat}}M_C \quad (2.44)$$

donc

$$A = \frac{v_1}{S_{\text{cat}}M_CN_{\text{cat}}} \quad (2.45)$$

Estimation de C

Pour déterminer C on considère que lorsque le régime permanent est atteint, la particule possède une concentration homogène en carbone notée u_∞ . En régime stationnaire on a $r_1 - r_2 = 0$, soit d'après 2.30 et 2.39

$$(A - Cu(\infty)^{2/3})S_{\text{cat}} - k_g u(\infty)^{2/3} S_{\text{cr}} = 0 \quad (2.46)$$

On en déduit la valeur de C

$$C = Au(\infty)^{-2/3} - k_g \frac{S_{\text{cr}}}{S_{\text{cat}}} \quad (2.47)$$

avec $u(\infty)^{2/3} = (u_{\text{Fe}} (\text{C/Fe})_{\text{mol}})^{2/3}$. On prend comme valeurs numériques :

$u_{\text{Fe}} = 8,4 \cdot 10^{28} \text{ at.m}^{-3}$, $S_{\text{cat}} = \pi R^2 = \pi \times 5^2 = 78 \text{ nm}^2$, $S_{\text{cr}} = 2\pi Rl_c = \pi \times 10 \times 0,25 = 7,8 \text{ nm}^2$.

Le tout est résumé dans le tableau 2.5.

T (K)	$(\text{C/Fe})_{\text{mol}}$	A ($\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-2}$)	C (s^{-1})
873	0,42	0,83	0,072
903	0,28	1,16	0,134
933	0,31	1,25	0,131
963	0,38	1,27	0,113
993	0,42	1,40	0,112
1023	1,2	2,29	0,091
1053	1,3	2,29	0,083
1083	1,3	2,17	0,073
1113	0,70	0,70	$9,4 \cdot 10^{-5}$

TAB. 2.5 – Détermination de A et C .

2.3 Modèle numérique

Notre problème est constituée d'équations différentielles linéaire du premier ordre en temps et du second ordre en espace associées à des conditions aux limites imposées par l'expérience. Étant donnée la complexité de ce système d'équations, il est impensable de tenter de le résoudre de manière analytique. On a donc recours à la simulation numérique par ordinateur. Le principe de toutes les méthodes de résolution numérique [109] des équations aux dérivées partielles est d'obtenir des valeurs numériques discrètes qui *approchent* en un sens convenable à préciser la solution exacte. Dans ce problème, il faut bien être conscient de deux points fondamentaux : premièrement, on ne calcule pas des solutions exactes mais « approchées » ; deuxièmement, on *discrétise* le problème en représentant des fonctions par un nombre fini de valeurs, c'est à dire que l'on passe du « continu » au « discret ».

2.3.1 Principe de la méthode des différences finies

Une des méthodes d'approximation numérique des solutions d'équations aux dérivées partielles est la « méthode des différences finies ». Pour discrétiser le continuum spatio-temporel, on introduit un pas d'espace selon x et un pas d'espace selon y , notés Δx et Δy , et un pas de temps noté Δt qui seront les plus petites échelles représentées par la méthode numérique. On discutera plus en avant du choix de ces trois grandeurs. On définit ainsi un maillage de l'espace et du temps

$$(t_n, x_i, y_j) = (n\Delta t, i\Delta x, j\Delta y) \quad \text{pour } n \geq 0, (i, j) \in [0, n_x] \times [0, n_y] \quad (2.48)$$

Notons $u(t, x, y)$ la fonction inconnue solution d'une équation différentielle donnée et notons $u_{i,j}^n$ sa valeur approchée au point $(i\Delta x, j\Delta y)$ et au temps $n\Delta t$. Le principe de la méthode des différences finies est de remplacer les dérivées par des différences finies en utilisant des formules de Taylor dans lesquelles on néglige les restes. Par exemple, on approche la dérivée seconde en x par

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(t_n, x_i, y_j) \simeq \frac{u_{i+1,j}^n - 2u_{i,j}^n + u_{i-1,j}^n}{(\Delta x)^2} \quad (2.49)$$

où l'on reconnaît la formule de Taylor

$$u(t, x - \Delta x, y) - 2u(t, x, y) + u(t, x + \Delta x, y) = (\Delta x)^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(t, x, y) + O((\Delta x)^4) \quad (2.50)$$

Ainsi la formule 2.49, est d'autant plus correcte que Δx est petit. Cette formule est dite centrée car elle est symétrique en i . On peut de même approcher la dérivée seconde en y et ainsi avoir la valeur approchée du laplacien bidimensionnel ($\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$). Pour la dérivée première par rapport au temps trois solutions s'offrent à nous : les schémas centré (équation 2.51), implicite (équation 2.52) et explicite (équation 2.53)

$$\frac{\partial u}{\partial t}(t_n, x_i, y_j) \simeq \frac{u_{i,j}^{n+1} - u_{i,j}^{n-1}}{2\Delta t} \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t}(t_n, x_i, y_j) \simeq \frac{u_{i,j}^n - u_{i,j}^{n-1}}{\Delta t} \quad (2.52)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t}(t_n, x_i, y_j) \simeq \frac{u_{i,j}^{n+1} - u_{i,j}^n}{\Delta t} \quad (2.53)$$

On peut montrer que le schéma centré est incapable de calculer des solutions approchées d'une équation de type « diffusion »

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\Delta u \quad (2.54)$$

En revanche, les schémas implicite et explicite sont tous les deux aptes à calculer une telle solution. Le schéma implicite est dit inconditionnellement stable car il calcule de bonnes solutions approchées quel que soit le choix des pas Δt , Δx et Δy . Le schéma explicite, quant à lui, n'est stable qu'à la condition suivante, dite CFL

$$2D\Delta t \leq (\Delta x)^2 \quad (2.55)$$

Il est donc qualifié de conditionnellement stable. Ainsi, le schéma implicite a l'avantage de pouvoir choisir, a priori, de manière arbitraire les pas de temps et d'espace, ce qui permet de choisir des pas de temps et d'espace plus grands que dans le cas explicite, réduisant ainsi le temps de calcul. Mais le schéma implicite a le désavantage de nécessiter de résoudre un système d'équation linéaires car $u_{i,j}^n$ dépend des $u_{i+1,j}^n$, $u_{i-1,j}^n$, $u_{i,j+1}^n$ et $u_{i,j-1}^n$ entre autres. Il faut donc passer par l'inversion d'une matrice ce qui est un calcul fastidieux à coder et gourmand en temps de calcul. Au contraire, le schéma explicite a l'avantage de donner directement la valeur au temps t_{n+1} de u en tout point en fonction des valeurs de u au temps t_n . C'est pour cette raison que nous avons choisi le schéma explicite.

Coordonnées cylindriques

Nous allons ici expliciter les formules à appliquer dans le cas de figure où l'on se place en coordonnées cylindriques, ce qui est notre cas. De même qu'en coordonnées cartésiennes il faut discrétiser le continuum spatio-temporel. On introduit trois pas d'espace selon r , z et θ , notés Δr , Δz et $\Delta \theta$, ainsi qu'un pas de temps noté Δt qui seront les plus petites échelles représentées par la méthode numérique (voir figure 2.12). On définit ainsi un maillage de l'espace et du temps

$$(t_n, r_i, z_j, \theta_k) = (n\Delta t, (i + 1/2)\Delta r, (j + 1/2)\Delta z, (k + 1/2)\Delta \theta) \quad (2.56)$$

pour $n \geq 0, (i, j, k) \in [0, n_r - 1] \times [0, n_z - 1] \times [0, n_\theta - 1]$. Notons $u(t, r, z, \theta)$ la fonction inconnue solution d'une équation différentielle donnée et notons $u_{i,j,k}^n$ sa valeur approchée au point $((i + 1/2)\Delta r, (j + 1/2)\Delta z, (k + 1/2)\Delta \theta)$ et au temps $n\Delta t$. Pour les dérivées temporelles, la formule est identique, on aura pour tout (n, i, j, k)

$$\frac{\partial u}{\partial t}(t_n, r_i, z_j, \theta_j) \simeq \frac{u_{i,j,k}^{n+1} - u_{i,j,k}^n}{\Delta t} \quad (2.57)$$

dans le cas du schéma explicite. La situation est en revanche différente pour les dérivées spatiales. En effet, le gradient en coordonnées cylindriques s'écrit

$$\Delta u(t, r, z, \theta) = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) u(t, r, z, \theta) \quad (2.58)$$

qui se réécrit en fonction des paramètres du maillage

$$\begin{aligned} \Delta u_{i,j,k}^n &= \frac{u_{i+1,j,k}^n + u_{i-1,j,k}^n - 2u_{i,j,k}^n}{(\Delta r)^2} \\ &+ \frac{u_{i+1,j,k}^n - u_{i,j,k}^n}{(i + 1/2)(\Delta r)^2} \\ &+ \frac{u_{i,j,k+1}^n + u_{i,j,k-1}^n - 2u_{i,j,k}^n}{(i + 1/2)^2(\Delta r)^2(\Delta \theta)^2} \\ &+ \frac{u_{i,j+1,k}^n + u_{i,j-1,k}^n - 2u_{i,j,k}^n}{(\Delta z)^2} \end{aligned} \quad (2.59)$$

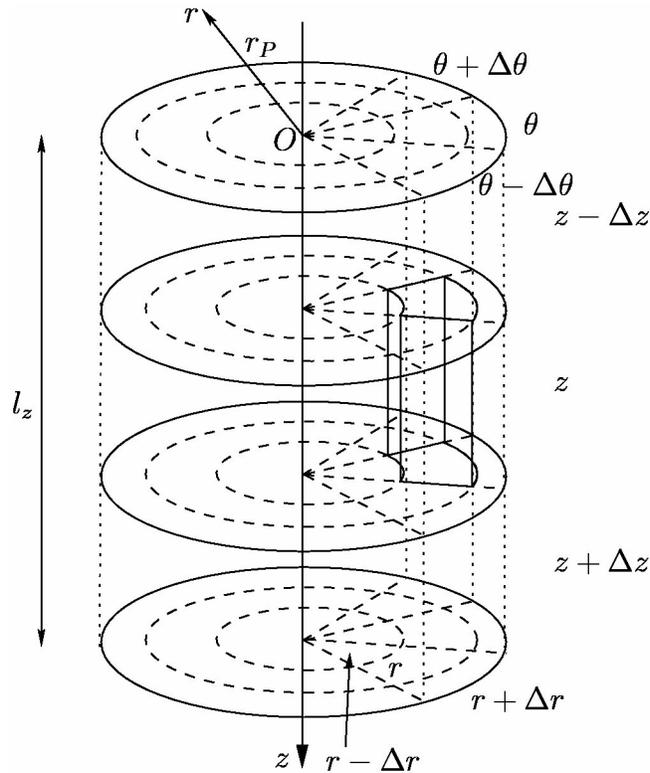


FIG. 2.12 – Modèle géométrique utilisé pour le calcul

2.3.2 Application de la méthode des différences finies à notre problème

Notre problème possède une symétrie de révolution autour de l'axe z . Toutes les grandeurs physiques de notre problème sont donc indépendantes de la coordonnée angulaire θ . Elles ne dépendent donc que de r (distance à l'axe de révolution) et de z (altitude).

La particule (voir figure 2.12) est modélisée par un cylindre de longueur L et de rayon R . Ce cylindre est lui-même divisé en $n_z \times n_r$ sections de hauteur $\Delta z = L/n_z$ et de « rayon » $\Delta r = R/n_r$. Le face du cylindre définie par $z = 0$ ($j = 0$) représente la face catalytique de la particule. La face latérale du cylindre définie par $r = R$ ($i = n_r - 1$) représente la face de croissance de la particule.

Nous allons maintenant expliciter les équations gouvernant notre problème. On notera dans toute la suite $u_{i,j}^n$ la concentration volumique en carbone au temps $t = n\Delta t$ et en $(r = (i + 1/2)\Delta r, z = (j + 1/2)\Delta z)$. La concentration surfacique se déduira en prenant la racine $2/3$ de u au point considéré.

Diffusion

L'équation de la diffusion (équation 2.31) se met sous la forme

$$\begin{aligned}
 u_{i,j}^{n+1} = & u_{i,j}^n + D_v \Delta t \left[\frac{u_{i+1,j}^n + u_{i-1,j}^n - 2u_{i,j}^n}{(\Delta r)^2} \right. \\
 & \left. + \frac{u_{i+1,j}^n - u_{i,j}^n}{(i+1/2)(\Delta r)^2} + \frac{u_{i,j+1}^n + u_{i,j-1}^n - 2u_{i,j}^n}{(\Delta z)^2} \right] \quad (2.60)
 \end{aligned}$$

pour tout $(i,j) \in [1, n_r - 2] \times [1, n_z - 2]$, c'est à dire dans toute la particule exceptée la couronne extérieure et le « trognon ». Un petit problème apparaît tout de même avec cette formule. En effet, cette formule est exacte à condition que $(\Delta r)^2$ soit très inférieur à $r\Delta r$ ou de manière équivalente i très supérieur à 1 ce qui n'est manifestement pas le cas partout (en particulier près de l'axe du cylindre). On doit donc recalculer l'équation de la diffusion à partir de la loi de Fick appliquée à un élément du maillage pour être sûr de ne pas faire d'erreurs. On raisonne sur le schéma de la figure 2.13. On définit le vecteur $\vec{j}(r,z)$ qui

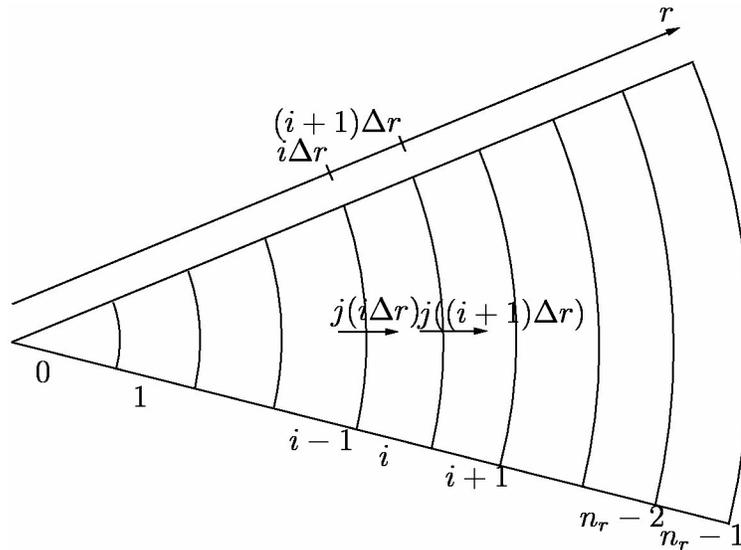


FIG. 2.13 – Schéma utilisé pour calculer la diffusion selon r

représente le flux de concentration en carbone. Il vaut d'après la loi de Fick

$$\vec{j}(r,z) = D_v \left[\frac{\partial u(t,r,z)}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{\partial u(t,r,z)}{\partial z} \vec{u}_z \right] \quad (2.61)$$

où \vec{u}_r et \vec{u}_z sont des vecteurs unitaires selon les axes r et z . En utilisant la discrétisation du problème, on obtient

$$\vec{j}(i\Delta r, j\Delta z) = -D_v \left(\frac{u_{i,j}^n - u_{i-1,j}^n}{\Delta r} \vec{u}_r + \frac{u_{i,j}^n - u_{i,j-1}^n}{\Delta z} \vec{u}_z \right) \quad (2.62)$$

On peut, à présent, effectuer le bilan en quantité de matière sur la cellule i ($i \in [1, n_r - 2]$)

$$\begin{aligned} \pi [(r + \Delta r)^2 - r^2] \Delta z \frac{\partial u(t, r, z)}{\partial t} &= [2\pi r j_r(r) - 2\pi(r + \Delta r) j_r(r + \Delta r)] \Delta z \\ &+ \pi [(r + \Delta r)^2 - r^2] [j_z(z) - j_z(z + \Delta z)] \end{aligned} \quad (2.63)$$

soit, en discrétisant

$$\begin{aligned} (2i + 1)(\Delta r)^2 \Delta z \frac{u_{i,j}^{n+1} - u_{i,j}^n}{\Delta t} &= D_v \left[\frac{u_{i+1,j}^n - u_{i,j}^n}{\Delta r} (i + 1) \Delta r \Delta z \right. \\ &- \left. \frac{u_{i,j}^n - u_{i-1,j}^n}{\Delta r} i \Delta r \Delta z \right. \\ &+ \left. (2i + 1)(\Delta r)^2 \left(\frac{u_{i,j+1}^n - u_{i,j}^n}{\Delta z} - \frac{u_{i,j}^n - u_{i,j-1}^n}{\Delta z} \right) \right] \\ \frac{u_{i,j}^{n+1} - u_{i,j}^n}{\Delta t} &= D_v \left[\frac{(i + 1)u_{i+1,j}^n - (2i + 1)u_{i,j}^n + iu_{i+1,j}^n}{(i + 1/2)(\Delta r)^2} \right. \\ &+ \left. \frac{u_{i,j+1}^n + u_{i,j-1}^n - 2u_{i,j}^n}{(\Delta z)^2} \right] \end{aligned} \quad (2.64)$$

On obtient donc au final pour tout couple $(i, j) \in [1, n_r - 2] \times [1, n_z - 2]$

$$u_{i,j}^{n+1} = u_{i,j}^n + D_v \Delta t \left[\frac{(i + 1)u_{i+1,j}^n - (2i + 1)u_{i,j}^n + iu_{i+1,j}^n}{(i + 1/2)(\Delta r)^2} + \frac{u_{i,j+1}^n + u_{i,j-1}^n - 2u_{i,j}^n}{(\Delta z)^2} \right] \quad (2.65)$$

L'équation précédente n'est pas valable sur toute la particule. Pour trouver la loi de variation sur les bords de la particule il faut utiliser les conditions aux limites, à savoir que le processus de diffusion ne permet pas à de la matière de sortir ou d'entrer dans la particule. Les faces de la particule sont donc hermétiques à la diffusion.

Dans le « trognon », défini par $(i = 0, j \in [1, n_z - 2])$, on ne peut pas avoir de transfert de matière vers les r négatifs (ceci n'aurait aucun sens physique), on en déduit donc

$$u_{0,j}^{n+1} = u_{0,j}^n + D_v \Delta t \left[2 \frac{u_{1,j}^n - u_{0,j}^n}{(\Delta r)^2} + \frac{u_{0,j+1}^n + u_{0,j-1}^n - 2u_{0,j}^n}{(\Delta z)^2} \right] \quad (2.66)$$

Sur la face catalytique ($i \in [1, n_r - 2], j = 0$) et la face inférieure ($i \in [1, n_r - 1], j = n_z - 2$) il faut tenir compte à la fois du fait de la limitation de la diffusion selon z dans une direction et de la diffusion de surface selon r . On obtient, par un raisonnement analogue à celui précédemment employé

$$\begin{aligned} u_{i,0}^{n+1} &= u_{i,0}^n + D_v \Delta t \left[\frac{(i + 1)u_{i+1,0}^n - (2i + 1)u_{i,0}^n + iu_{i+1,0}^n}{(i + 1/2)(\Delta r)^2} + \frac{u_{i,1}^n - u_{i,0}^n}{(\Delta z)^2} \right] \\ &+ D_s \Delta t \left[\frac{(i + 1)(u_{i+1,0}^n)^{2/3} - (2i + 1)(u_{i,0}^n)^{2/3} + i(u_{i+1,0}^n)^{2/3}}{(i + 1/2)(\Delta r)^2} \right] \end{aligned} \quad (2.67)$$

$$\begin{aligned}
u_{i,n_z-1}^{n+1} &= u_{i,n_z-1}^n + D_v \Delta t \left[\frac{(i+1)u_{i+1,n_z-1}^n - (2i+1)u_{i,n_z-1}^n + iu_{i+1,n_z-1}^n}{(i+1/2)(\Delta r)^2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{u_{i,n_z-2}^n - u_{i,n_z-1}^n}{(\Delta z)^2} \right] \\
&\quad + D_s \Delta t \left[\frac{(i+1)(u_{i+1,n_z-1}^n)^{2/3} - (2i+1)(u_{i,n_z-1}^n)^{2/3} + i(u_{i+1,n_z-1}^n)^{2/3}}{(i+1/2)(\Delta r)^2} \right]
\end{aligned} \tag{2.68}$$

Il faut encore traiter les deux cellules correspondant à $i = 0$ sur les faces catalytiques et inférieures, on a

$$\begin{aligned}
u_{0,0}^{n+1} &= u_{0,0}^n + D_v \Delta t \left[2 \frac{u_{1,0}^n - u_{0,0}^n}{(\Delta r)^2} + \frac{u_{0,1}^n - u_{0,0}^n}{(\Delta z)^2} \right] \\
&\quad + D_s \Delta t \left[2 \frac{(u_{1,0}^n)^{2/3} - (u_{0,0}^n)^{2/3}}{(\Delta r)^2} \right]
\end{aligned} \tag{2.69}$$

$$\begin{aligned}
u_{0,n_z-1}^{n+1} &= u_{0,n_z-1}^n + D_v \Delta t \left[2 \frac{u_{1,n_z-1}^n - u_{0,n_z-1}^n}{(\Delta r)^2} + \frac{u_{0,n_z-2}^n - u_{0,n_z-1}^n}{(\Delta z)^2} \right] \\
&\quad + D_s \Delta t \left[2 \frac{(u_{1,n_z-1}^n)^{2/3} - (u_{0,n_z-1}^n)^{2/3}}{(\Delta r)^2} \right]
\end{aligned} \tag{2.70}$$

Sur la face latérale ($i = n_r - 1, j \in [1, n_z - 2]$) il faut tenir compte à la fois du fait que la diffusion selon r est limitée dans une direction et de la diffusion de surface selon z . On obtient, par un raisonnement analogue à celui précédemment employé

$$\begin{aligned}
u_{n_r-1,j}^{n+1} &= u_{n_r-1,j}^n + D_v \Delta t \left[2 \frac{u_{n_r-2,j}^n - u_{n_r-1,j}^n}{(\Delta r)^2} + \frac{u_{n_r-1,j+1}^n + u_{n_r-1,j-1}^n - 2u_{n_r-1,j}^n}{(\Delta z)^2} \right] \\
&\quad + D_s \Delta t \left[\frac{(u_{n_r-1,j+1}^n)^{2/3} + (u_{n_r-1,j-1}^n)^{2/3} - 2(u_{n_r-1,j}^n)^{2/3}}{(\Delta z)^2} \right]
\end{aligned} \tag{2.71}$$

Reste à traiter les deux cellules ($i = n_r, j = 0$) et ($i = n_r, j = n_z - 1$), on démontre que

$$\begin{aligned}
u_{n_r-1,0}^{n+1} &= u_{n_r-1,0}^n + D_v \Delta t \left[2 \frac{u_{n_r-2,0}^n - u_{n_r-1,0}^n}{(\Delta r)^2} + \frac{u_{n_r-1,1}^n - u_{n_r-1,0}^n}{(\Delta z)^2} \right] \\
&\quad + D_s \Delta t \left[\frac{(u_{n_r-1,1}^n)^{2/3} - (u_{n_r-1,0}^n)^{2/3}}{(\Delta z)^2} \right]
\end{aligned} \tag{2.72}$$

$$\begin{aligned}
u_{n_r,n_z-1}^{n+1} &= u_{n_r,n_z-1}^n + D_v \Delta t \left[2 \frac{u_{n_r-1,n_z-1}^n - u_{n_r,n_z-1}^n}{(\Delta r)^2} + \frac{u_{n_r,n_z-2}^n - u_{n_r,n_z-1}^n}{(\Delta z)^2} \right] \\
&\quad + D_s \Delta t \left[\frac{(u_{n_r,n_z-2}^n)^{2/3} - (u_{n_r,n_z-1}^n)^{2/3}}{(\Delta z)^2} \right]
\end{aligned} \tag{2.73}$$

Décomposition de l'hydrocarbure

Par unité de temps, il arrive en chaque case de l'interface supérieure, définie par $(i = 0, j \in [0, n_z - 1])$, une quantité de carbone valant

$$(u_{0,j}^{n+1} - u_{0,j}^n) \pi(2i + 1)(\Delta r)^2 \Delta z = (A - C u_{0,j}^{n, 2/3}) \pi(2i + 1)(\Delta r)^2 \Delta t \quad (2.74)$$

On en déduit donc que

$$u_{0,j}^{n+1} = u_{0,j}^n + (A - C u_{0,j}^{n, 2/3}) \frac{\Delta t}{\Delta z} \quad (2.75)$$

Nucléation et croissance

On définit $n_c = R[l_c/\Delta z]$ où $R[x]$ est la fonction qui à un réel x associe sa valeur arrondie à l'entier le plus proche. n_c représente la longueur de nucléation en termes de nombres de cellules. On a donc, en ce qui concerne la nucléation, pour tout $j \in [0, n_c]$

$$(u_{0,j}^{n+1} - u_{0,j}^n) \pi(2n_r - 1)(\Delta r)^2 \Delta z = -k_g u_{0,j}^{n, 2/3} 2\pi n_r \Delta r \Delta z \Delta t \quad (2.76)$$

ce qui se simplifie en

$$u_{0,j}^{n+1} = u_{0,j}^n - k_g u_{0,j}^{n, 2/3} \frac{2n_r}{2n_r - 1} \frac{\Delta t}{\Delta r} \quad (2.77)$$

Cette dernière équation n'est valable qu'à partir de l'instant où la concentration surfacique a atteint la concentration critique n_{c^*} .

2.3.3 Récapitulatif du modèle numérique

Toutes les équations sont résumées à l'aide de la figure 2.14 et du tableau 2.6.

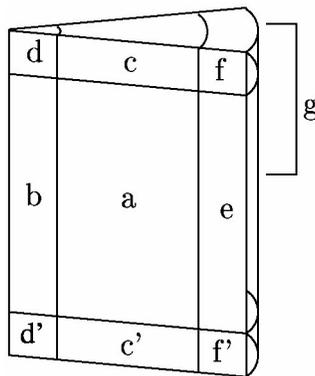


FIG. 2.14 – Schéma des différentes zones du cylindre où s'appliquent les différentes équations.

Conditions initiales

À $t = 0$, il n'y a pas de carbone dans la particule. On impose donc $u_{i,j}^0 = 0$ pour tout $(i, j) \in [0, n_r - 1] \times [0, n_z - 1]$.

zone	phénomène	équation
a	diff. de volume	2.65
b	diff. de volume	2.66
c	diff. de volume et de surface, décomposition de l'hydrocarbure	2.67–2.75
c'	diff. de volume et de surface	2.68
d	diff. de volume et de surface, décomposition de l'hydrocarbure	2.69–2.75
d'	diff. de volume et de surface	2.70
e	diff. de volume et de surface	2.71
f	diff. de volume et de surface, décomposition de l'hydrocarbure	2.72–2.75
f'	diff. de volume et de surface	2.73
g	diff. de volume et de surface et croissance de nanotubes	2.77

TAB. 2.6 – Récapitulatif des zones d'application de chaque équation.

Incrémentation du temps

La première approche pour le choix du pas de temps Δt est de le prendre suffisamment petit pour assurer la stabilité numérique du calcul. Le problème étant bien entendu que plus Δt est petit plus le temps de calcul est long. De plus, il arrive que lors de la simulation numérique d'un phénomène, il y ait des régimes de fortes variations des grandeurs calculées qui nécessitent un pas de temps petit de manière à correctement les évaluer et des régimes de faibles variations où un pas de temps plus grand ne modifie pas la stabilité du calcul. On comprend donc que l'idéal est d'avoir un pas de temps adaptable au cours de la simulation. Le plus simple est par exemple d'imposer qu'à chaque pas de temps les grandeurs calculées en chaque point ne varient pas de plus d'une certaine fraction. Cette fraction étant à déterminer par essais itératifs, jusqu'à trouver la valeur optimale, à savoir celle qui assure la stabilité numérique du modèle tout en minimisant le temps de calcul. On choisit, ici, de ne pas imposer de variations supérieures à p % en tout point et, quel que soit le temps, on obtient

$$\Delta t = \frac{p}{100} \min_{i,j} \frac{u_{i,j}^n}{\partial u_{i,j}^n / \partial t} \quad (2.78)$$

Le choix de la valeur de p sera discuté à la section 2.3.4. Cette définition de Δt pose toutefois un problème à $t = 0$. En effet, à $t = 0$, tous les $u_{i,j}^0$ étant nuls on obtient $\Delta t = 0$: le calcul ne peut donc pas démarrer. Dans ce cas, il convient de choisir un pas de temps $\Delta t > 0$ (suffisamment petit, à tester par essais successifs) de manière à faire démarrer le calcul le temps que u soit non nul dans toute la particule.

2.3.4 Validation du modèle numérique

Test initial

Un premier test pour valider le modèle numérique est de permettre l'incorporation de carbone dans la particule pendant un certain temps puis de couper l'arrivée de carbone tout en interdisant la croissance de nanotube de manière à vérifier que la masse de carbone contenue dans la particule reste constante, validant par là-même l'absence de « fuites ».

Un exemple a été réalisé en autorisant l'incorporation de carbone pendant 1 s puis en mettant les valeurs de A et de C à 0. Le résultat est tracé sur la figure 2.15.

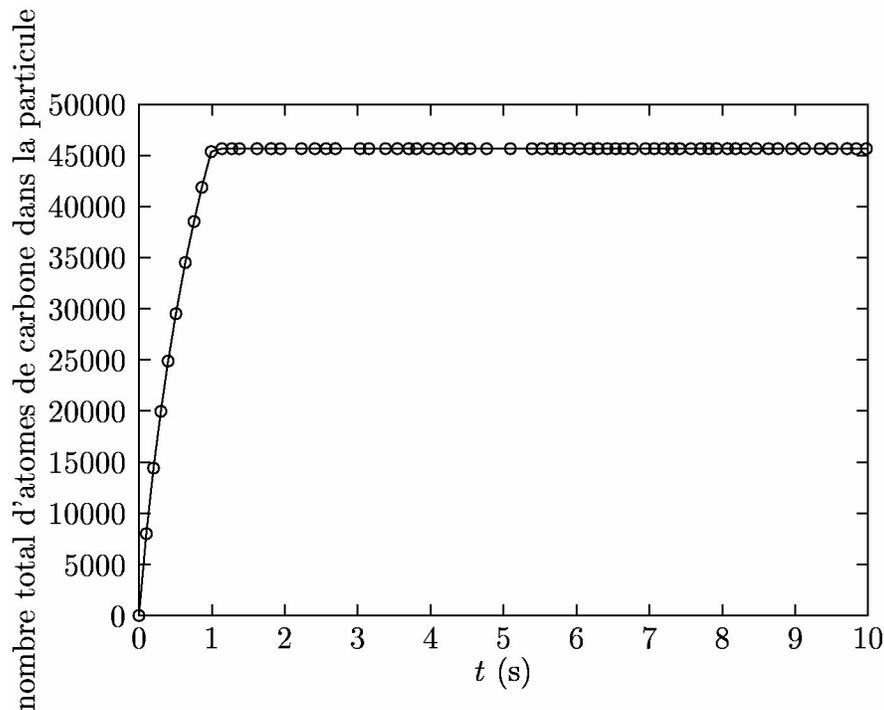


FIG. 2.15 – Test de la conservation de la masse.

On note sur ce résultat que la conservation de la masse est respectée et ce, sur des temps très longs avec une très bonne précision.

Stabilité en pas de temps

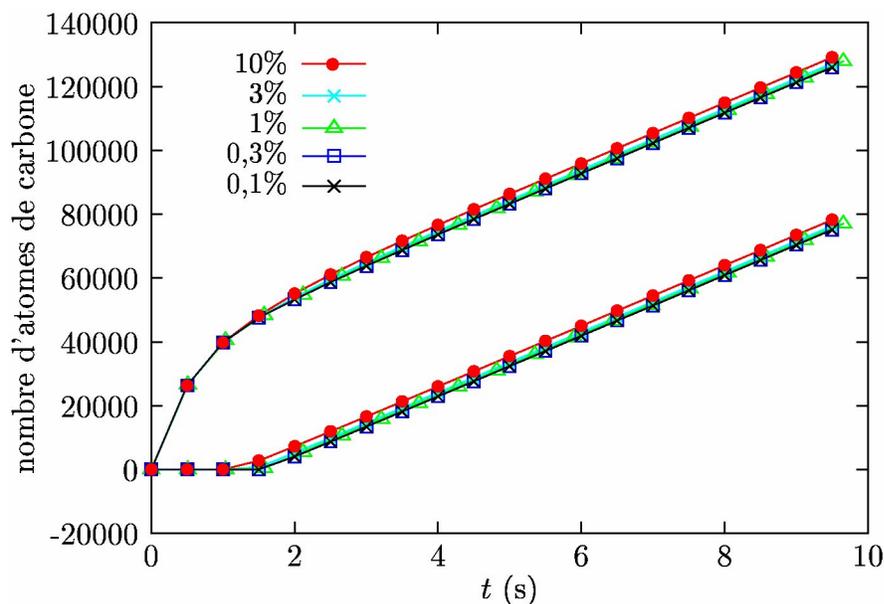
Dans cette section, on s'intéresse à déterminer la valeur de p la plus adéquate possible. Il s'agit de trouver la valeur de p qui permet d'avoir le temps de calcul le plus court tout en assurant une stabilité numérique convenable. Pour ce faire nous avons effectué plusieurs fois le même calcul pour des valeurs de p différentes (tous les autres paramètres étant fixés) et relevé les temps de calcul associés pour une particule de dimension $R = 5$ nm et $L = 20$ nm sur un temps de croissance de 10 s.

Les résultats sont consignés dans le tableau 2.7 et sur la figure 2.16. On choisit donc $p = 1$ % pour toute la suite des calculs.

Stabilité en pas d'espace

Il s'agit à présent de trouver un optimum entre précision et temps de calcul dans le choix du nombre de cases n_{cases} utilisées pour la discrétisation spatiale. Il convient d'avoir un pas d'espace qui soit au minimum égal au plus petit détail que l'on souhaite décrire. La plus petite longueur de notre modèle est la longueur de nucléation $l_c = 0,25$ nm. On impose donc $\Delta z = l_c$ entraînant que $n_z = L/l_c$, puis $n_r = n_{\text{cases}} l_c / L$ et enfin $\Delta r = RL / (n_{\text{cases}} l_c)$.

p (%)	temps de calcul (h)	précision
30	7,2	--
10	4,9	-
3	4,2	+
1	2,9	++
0,3	9,6	++
0,1	9,4	++

TAB. 2.7 – Temps de calcul et précision obtenus selon la valeur de p .FIG. 2.16 – Même calcul effectué pour des valeurs de p allant de 30% à 0,1%. Courbes du haut : nombre total d'atomes de carbone. Courbes du bas : nombre d'atomes de carbone dans le nanotube.

Nous avons effectué plusieurs fois le même calcul en faisant simplement varier n_{cases} pour une particule de dimension $R = 5$ nm et $L = 20$ nm sur un temps de 0,01 s. Les résultats sont consignés dans le tableau 2.8 et sur les figures 2.17 et 2.18.

Premièrement, on note que le temps de calcul suit une loi de puissance en fonction de n_{cases} de paramètre $1,8 \simeq 2$. Ainsi, le temps de calcul varie à peu près comme n_{cases}^2 . Deuxièmement, on voit que pour un nombre de cases croissant la famille de courbes converge vers une courbe limite. Ceci valide la stabilité du modèle numérique. De plus, on voit que cette convergence est assez rapide. On se contentera donc le plus souvent de $n_{\text{cases}} = 1600$, valeur qui semble assurer un bon compromis temps de calcul - précision.

n_{cases}	n_r	n_z	Δr (nm)	Δz (nm)	temps de calcul (h)
160	2	80	2,50	0,25	0,01
400	5	80	1,00	0,25	0,03
880	11	80	0,45	0,25	0,07
1600	20	80	0,25	0,25	0,21
2480	31	80	0,16	0,25	1,19
3600	45	80	0,11	0,25	1,92
4880	61	80	0,11	0,25	3,9
6400	80	80	0,06	0,25	7,1

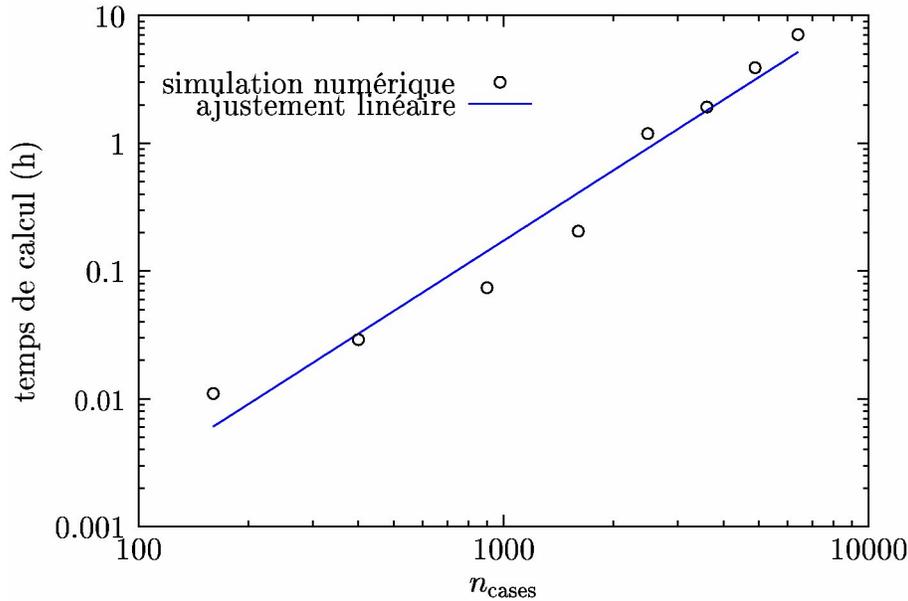
TAB. 2.8 – Temps de calcul en fonction de n_{cases} .

FIG. 2.17 – Ajustement linéaire en log-log du temps de calcul.

2.4 Résultats

2.4.1 Reproduction des résultats expérimentaux

À l'aide des paramètres déterminés dans les sections précédentes (avec $n_{c^*} = 0$, $R = 5$ nm, $L = 20$ nm, $l_c = 0,25$ nm), nous avons simulé des prises de masse en fonction du temps à différentes températures puis extrait de celles-ci les vitesses initiales (v_1) et finales (v_2).

Les résultats obtenus sont tracés sur la figure 2.20. On observe qu'on obtient un accord excellent entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulations.

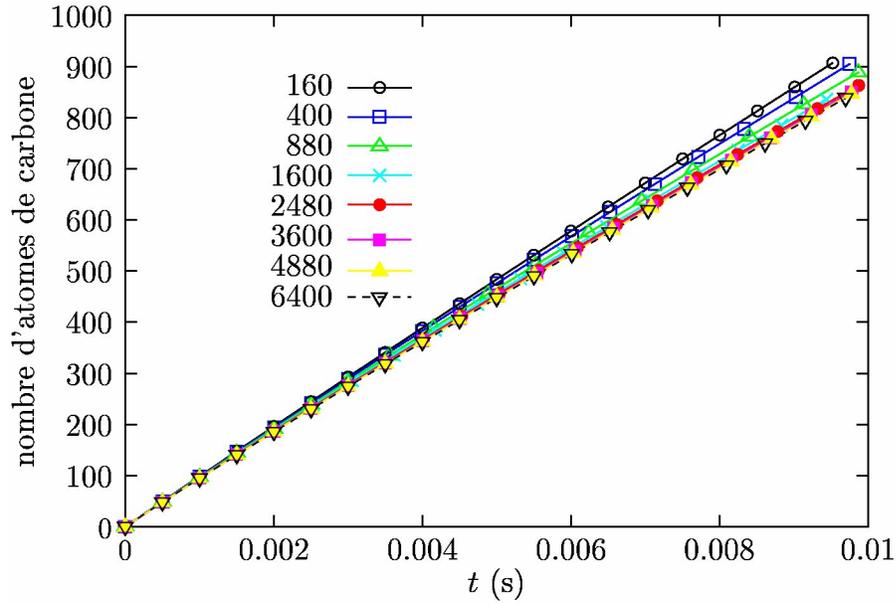
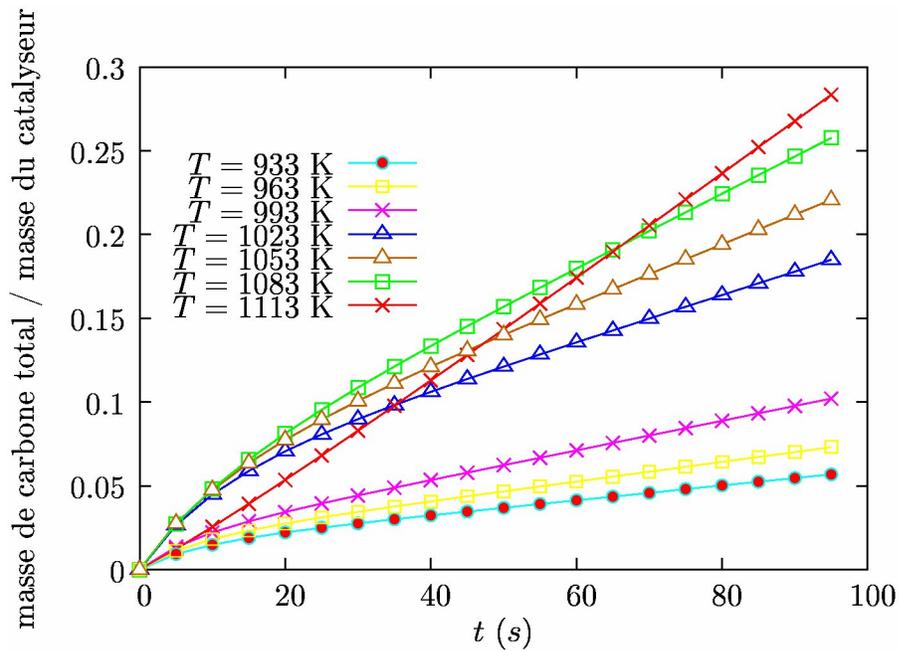
FIG. 2.18 – Même calcul effectué pour un nombre de cases croissant : 160 \rightarrow 6400.

FIG. 2.19 – Prises de masse en fonction du temps pour différentes températures.

2.4.2 Diffusion de surface vs diffusion de volume

Pour trancher la controverse existante sur le type de diffusion (de surface ou de volume) ayant lieu pendant la croissance des nanotubes de carbone, nous avons pour deux températures différentes 933 K (particule solide) et 1083 K (particule liquide) établi des cartes

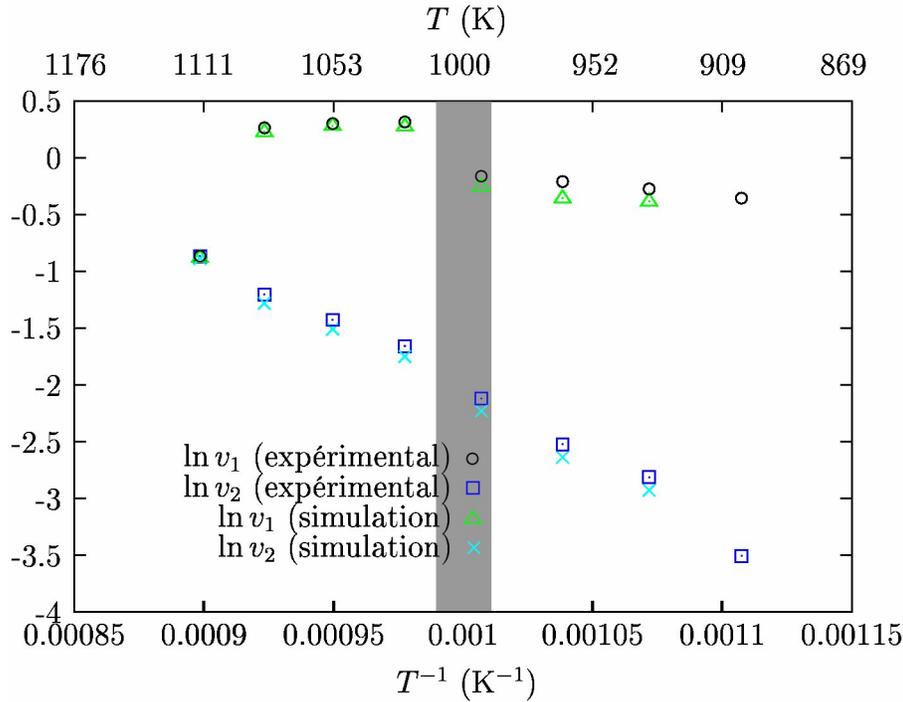


FIG. 2.20 – Comparaison simulation/expérience des vitesses de croissance.

de concentration de carbone dans la particule en fonction du temps de croissance (figure 2.21). À 933 K, la diffusion s'effectue essentiellement par la surface, tandis qu'à 1083 K où la particule est supposée être dans un état liquide la diffusion est très rapide et une certaine homogénéisation est rapidement obtenue.

2.4.3 Influence du rapport d'aspect sur les vitesses v_1 et v_2

Nous avons voulu sonder l'influence du rapport d'aspect des particules (tous les autres paramètres étant maintenus constants, notamment le volume) sur les vitesses initiale v_1 et finale v_2 . Nous avons donc réalisé des simulations numériques pour deux températures distinctes $T = 963$ K (phase solide) et $T = 1023$ K (phase liquide) sur des particules de volume constant mais de rapport d'aspect r variable – r prenant les valeurs 0,5, 1, 2 et 4. Nous avons ensuite tracé l'évolution de v_1 et v_2 en fonction de r sur un graphique log-log (figure 2.22). La loi observée est une loi de puissance, on obtient les résultats suivants

$$v_1(963 \text{ K}) \propto r^{-0,59} \quad (2.79)$$

$$v_1(1023 \text{ K}) \propto r^{-0,65} \quad (2.80)$$

$$v_2(963 \text{ K}) \propto r^{-0,30} \quad (2.81)$$

$$v_2(1023 \text{ K}) \propto r^{-0,25} \quad (2.82)$$

Pour interpréter les exposants obtenus, on peut avoir recours au raisonnement géométrique suivant [61] : la vitesse initiale de prise de masse de carbone v_1 est approximativement

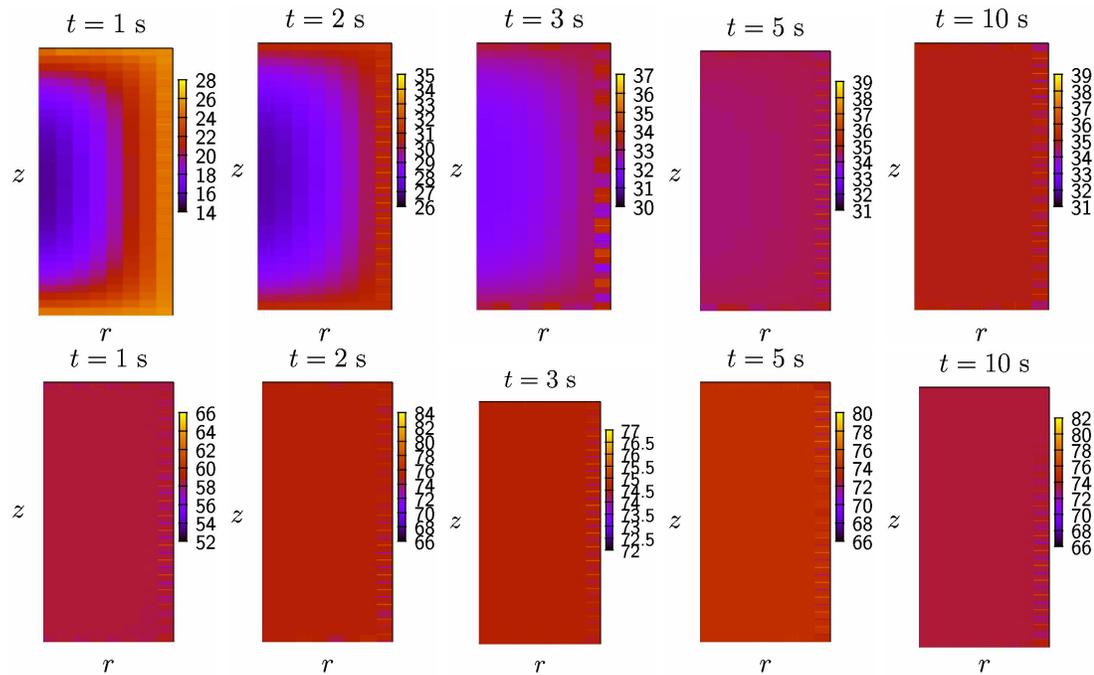


FIG. 2.21 – Cartes du nombre d’atomes de carbone dans chaque cellule de la particule de fer : état solide ($T = 933$ K) sur la première ligne, état liquide ($T = 1083$ K) sur la seconde ligne.

proportionnelle à la surface catalytique ; v_2 est quant à elle, proportionnelle au gradient de concentration de carbone (qui est la cause de sa diffusion vers les surfaces latérales et donc de la croissance).

Notre particule possède une géométrie cylindrique de diamètre d et de hauteur h avec $r = h/d$. Le volume étant constant on en déduit que lorsque r varie $d \propto r^{-1/3}$ et $h \propto r^{2/3}$. Ainsi la surface catalytique $S_{\text{cat}} = \pi d^2 \propto r^{-2/3}$ et le gradient de concentration proportionnel au rapport concentration volumique de carbone par distance caractéristique de diffusion du carbone est donc proportionnel à $\nabla \propto S_{\text{cat}}/d \propto r^{-1/3}$. On en déduit de ce modèle que v_1 doit se comporter comme $r^{-2/3}$ et v_2 comme $r^{-1/3}$. Numériquement, on obtient pour l’exposant de v_1 des valeurs de $-0,59$ et $-0,65$ qui ne sont guère éloignées de la valeur de $-0,67$ attendue. De même on obtient pour l’exposant de v_2 des valeurs de $-0,25$ et $-0,30$ qui sont assez proches de la valeur attendue de $-0,33$. Les différences obtenues peuvent s’expliquer par le modèle géométrique employé sûrement trop approximatif car il suppose entre autres que la concentration en carbone est homogène dans toute la particule ce qui est vrai en phase liquide mais faux en phase solide.

En conclusion, ces résultats indiquent que la vitesse de croissance des nanotubes est un peu défavorisée par la formation d’une particule anisotrope, dans l’hypothèse où c’est la vitesse d’adsorption qui est l’étape limitante du processus. Cette faible dépendance peut être à l’origine des instabilités observées où la particule métallique se reforme (« reshaping ») en cours de croissance.

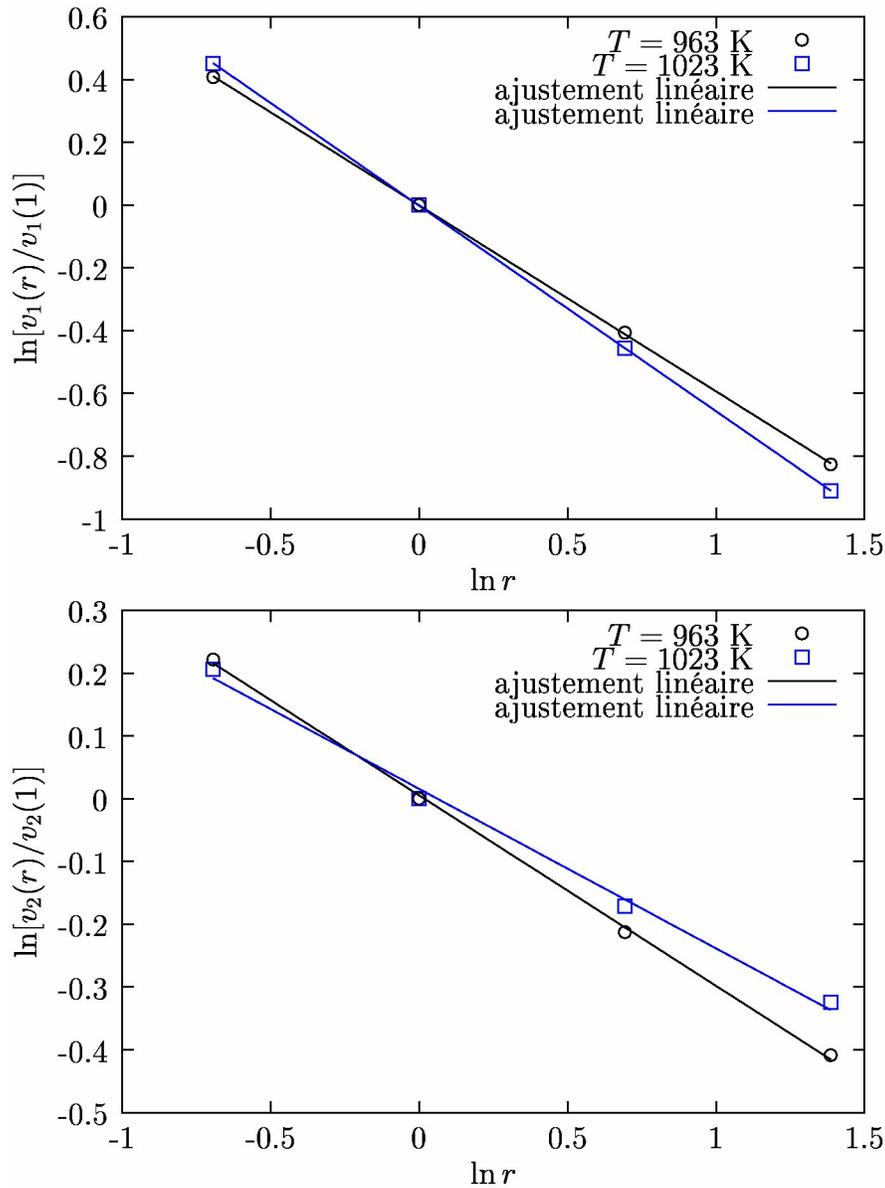


FIG. 2.22 – Évolution de v_1 (en haut) et v_2 (en bas) en fonction du rapport d'aspect r à deux températures $T = 963 \text{ K}$ et $T = 1023 \text{ K}$.

2.4.4 Étude de la nucléation

Nous avons ensuite décidé d'étudier plus en détail la phase dite de nucléation et ce par le biais de l'influence de la concentration limite n_c^* sur les courbes de prise de masse.

En première approche, un raisonnement simple permet de nous convaincre qu'il doit exister une valeur finie de cette concentration limite qui permette de reproduire les résultats expérimentaux. En effet si n_c^* est nulle alors on n'observerait aucun palier après la phase initiale de saturation de la particule. Au contraire, si cette concentration est trop forte, la croissance ne pourrait jamais avoir lieu.

Nous avons donc tracé différentes courbes pour deux phases différentes : à $T = 933$ K, phase solide et à $T = 1053$ K, phase liquide. Tous les paramètres ont été laissés invariants mise à part la concentration limite de nucléation n_c^* . Notons n_{sg} la concentration surfacique de carbone dans une feuille de graphène. On montre que $n_{sg} = 4/(3\sqrt{3}d^2) \simeq 39 \text{ at.nm}^{-2}$. Le paramètre n_c^* a été fixé à des valeurs comprises entre 0 et 15 at.nm^{-2} . Les courbes sont des prise de masse de nanotubes de carbone, c'est à dire uniquement la masse de carbone contenue dans les éventuels nanotubes de carbone créés. Elles ont été reproduites sur la figure 2.23.

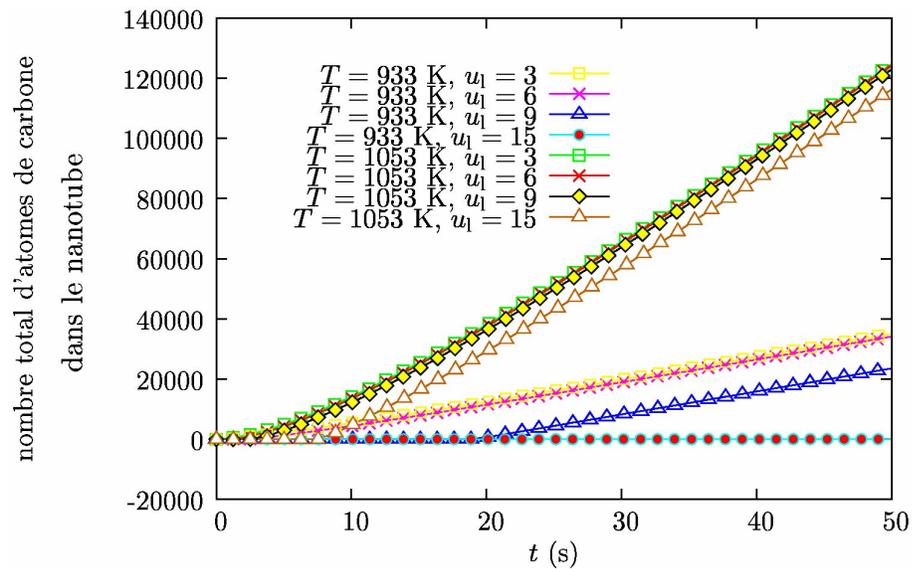
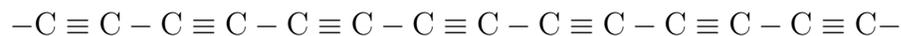


FIG. 2.23 – Évolution de la prise de masse en nanotube de carbone en fonction de la concentration limite de nucléation n_c^* (at.nm^{-2}).

Pour $n_c^* = 15 \text{ at.nm}^{-2}$, il n'y a pas de croissance pour $t = 933$ K, ce qui est contraire aux observations expérimentales. On en déduit donc que $n_c^* < 15 \text{ at.nm}^{-2}$. En revanche pour des valeurs de n_c^* inférieures à 9 at.nm^{-2} , la nucléation est quasi-instantanée ce qui n'est pas réaliste. On en conclut que n_c^* doit se situer dans une fourchette entre 9 et 15 at.nm^{-2} , ce qui correspond à environ $n_{sg}/3$.

L'étape de nucléation pourrait ainsi consister en la création du chaîne carbyne



pour laquelle il suffit d'une concentration valant un tiers de celle du graphène. Kiang *et al.* ont proposé un mécanisme de synthèse de nanotubes de carbone à partir d'une chaîne carbyne par l'addition de C_2 [110] (voir figure 2.24).

Il faut noter que nous avons testé d'autres hypothèses telles que la formation d'une chaîne transpolyacéthylénique ($u_g/2$) comme précurseur de la nucléation. D'après nos calculs la nucléation est alors bien trop longue à démarrer pour être compatible avec les résultats expérimentaux.

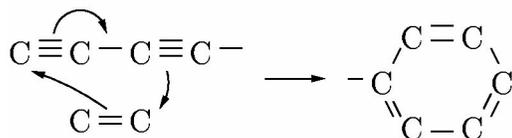


FIG. 2.24 – Mécanisme proposé d'addition de $C=C$ sur une chaîne carbyne pour synthétiser des cycles à 6 carbones.

2.5 Perspectives

Un phénomène, non des moins importants, qui a été négligé dans toutes nos simulations est l'empoisonnement de la surface catalytique. En effet, le carbone adsorbé sur la surface peut s'autoorganiser en entités stables à la surface. Ces entités étant stables, elles ne vont pas diffuser dans la particule et vont donc occuper des sites. Ainsi, la face catalytique peut se trouver empoisonnée par ce type de structure. Lorsque ces structures ont recouvert toute la surface catalytique, la croissance s'arrête faute de carbone pouvant diffuser jusqu'aux faces de croissance. On peut modéliser cet empoisonnement par la réaction chimique suivante



où C^* désigne du carbone stable en surface. On obtient donc l'équation cinétique suivante

$$\frac{d[C^*]}{dt} = k^*[CS]^n \quad (2.84)$$

avec k^* la constante cinétique d'empoisonnement et n un entier qui rend compte de la taille des entités stables (par exemple 6 pour des cycles à 6 carbone).

Nous n'avons pas poussé plus loin les calculs car il faut prendre en compte l'adsorption multisite suivant la nature des réactifs, hypothèse que nous avons négligée dans notre modèle. Dans ce cas la une variation infime des concentrations relatives de carbone et d'hydrogène de surface peut induire une formation préférentielle de ces clusters graphitiques au détriment de la diffusion.

2.6 Discussion et conclusion

Nous avons développé dans ce chapitre un modèle par différences finies de la croissance finie tenant compte de toutes les étapes d'un processus de type VLS (ou VSS). Ce modèle s'est appuyé sur des études in situ de prises de masse dans une expérience thermobalance à haute précision. A partir de deux hypothèses seulement il est possible de très bien reproduire les résultats expérimentaux.

La première concerne l'état physique (solide ou quasi-liquide) du catalyseur susceptible d'une transformation d'état dont l'influence est importante sur la vitesse initiale. Nous avons discuté à la section 2 des différents effets physiques ou chimiques qui peuvent être à l'origine de la fusion à une température anormalement basse de la particule. La deuxième hypothèse concerne l'étape limitante de la réaction globale, que nous avons attribuée à l'étape initiale

d'adsorption/désorption. De cela nous avons déduit un jeu de deux paramètres A et C qu'il est possible d'estimer par une analyse fine des courbes expérimentales. La valeur extraite de la vitesse en régime stationnaire (100 kJ.mol^{-1}) ne s'accorde pas avec une croissance contrôlée par diffusion dans le volume de la particule où l'énergie d'activation est de l'ordre de $135 - 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ telle que rapportée par Baker dans le cas des nanofibres de carbone [30, 32, 87, 88, 89, 90, 111] ni semble-t'il avec l'énergie d'activation nécessaire pour l'insertion du carbone dans le nanotube, encore que les données sur ce point sont très parcellaires et sujettes à caution [34].

Il faut noter que des études plus récentes sur la croissance des nanotubes cette fois ont également conclu que l'étape limitante était bien l'adsorption/désorption du précurseur carboné [40] qui indiquent que la barrière d'activation pour la dissociation de CH_4 est de 87 kJ.mol^{-1} . Finalement des études plus récentes par TEOM (flashes par H_2 puis par He) nous ont montré qu'à haute température le taux de recouvrement en carbone était fortement diminué ce qui va dans le sens que c'est bien la désorption rapide de l'hydrocarbure qui est limitante et qui explique la chute du coefficient A d'incorporation du carbone au-delà de 1100 K . Une autre explication pourrait être le démarrage d'une réaction d'hydrogazéification consommant le nanotube de carbone, correspondant à



Cette réaction est favorisée à hautes températures [112].

Quelques études de la littérature montrent que la vitesse de croissance passe par un maximum [23]. Lorsque l'on compare avec la littérature, il faut noter cependant que la cinétique de cette étape dépend fortement du précurseur de carbone choisi. En effet, alors que l'adsorption est très exothermique pour des précurseurs carbonés insaturés tels que l'éthylène C_2H_4 ou l'acétylène C_2H_2 , ce n'est pas le cas de l'éthane ou du méthane où l'adsorption est, dans le domaine de température considéré, athermique ou même légèrement endothermique. Par conséquent il est fort probable que l'adsorption d'alcane saturés sera bien plus activée que l'adsorption d'hydrocarbures insaturés. Il n'y a pas eu d'études à notre connaissance sur cet effet des précurseurs carbonés sur la cinétique de croissance des nanotubes mais elle pourrait être bien différente suivant la nature des précurseurs carbonés. Il faut également noter qu'en vertu du modèle d'adsorption compétitif d'hydrocarbures et d'hydrogène, l'énergie d'activation réelle est une fonction complexe des taux de recouvrement respectifs en carbone et en hydrogène [113] et il est donc difficile de statuer définitivement à partir de la donnée unique de l'énergie d'activation.

Finalement nous noterons que ces résultats sont cohérents des études faites sur le même catalyseur et avec la même approche par thermobalance en fonction des pressions partielles qui a montré que la vitesse de croissance est proportionnelle dans une large gamme avec $[P(\text{C}_2\text{H}_6)/P(\text{H}_2)]^{1/2}$, montrant que l'adsorption de l'hydrocarbure est compétitive avec l'adsorption de l'hydrogène [24].

Chapitre 3

Méthode MEAM

On a vu la principale limite de notre modèle cinétique de croissance à la fin du chapitre précédent. La non-prise en compte des phénomènes à l'échelle atomique ne nous permet pas de prédire quelles sont les structures carbonées qui se forment pendant l'étape de nucléation ou de déterminer avec précision le chemin parcouru par un atome de carbone depuis la face catalytique jusqu'à son insertion dans le nanotube de carbone (diffusion de volume, de sub-surface, de surface, au niveau des marches du cristal, ...).

La modélisation de ces aspects de la croissance des nanotubes de carbone est pourtant primordiale pour comprendre non seulement le mécanisme global de croissance mais également chacune des étapes au niveau atomique. Cette modélisation met en jeu un très grand nombre d'atomes.

Pour pouvoir étudier des systèmes pouvant comporter jusqu'à 10 000 atomes sur des temps de l'ordre de la nanoseconde nous avons besoin d'utiliser un potentiel empirique couplé à un code de dynamique moléculaire. En section 3.1, nous détaillons quelques-unes des méthodes et des potentiels actuellement utilisés pour décrire le comportement de systèmes comprenant un nombre important d'atomes. Nous montrons aussi quels sont leurs limites et pourquoi ils ne sont pas adaptés à notre problème.

Notre choix s'est porté sur la méthode MEAM (Modified Embedded Atom Method) (section 3.2) qui a été initialement développée par Daw et Baskes [114] en 1983, puis continuellement améliorée. En effet, cette méthode présente l'avantage de décrire quantitativement l'interaction entre différents atomes quelle que soit la structure du système. Par exemple, elle est à même de décrire le carbone [84] quel que soit sa forme : graphite, diamant, carbone amorphe, nanotube de carbone et fullérene et de même pour les métaux de transition tels que le fer. Par ailleurs, propriété unique pour un potentiel empirique, cette méthode est capable de décrire correctement l'interaction entre un élément covalent et un élément métallique, par exemple le carbone et le fer [115] dans des systèmes aussi variés qu'un carbone en surface, en sub-surface ou en volume dans un cristal de fer, ou qu'un carbure de fer.

3.1 Limites des modélisations actuelles

3.1.1 Potentiels empiriques

Interaction métal-métal

Un des potentiels à deux corps couramment utilisé pour décrire l'interaction métal-métal est le potentiel de Rose [14] (1984). Il prend la forme suivante

$$E_{\text{rose}} = -E_c(1 + \alpha^* + d\alpha^{*3}) \exp(-\alpha^*) \quad (3.1)$$

avec

$$\alpha^* = \left(\frac{9B\Omega}{E_c} \right)^{1/2} \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right)$$

où B est le module de compression du matériau considéré (défini par $B = -V(\partial P/\partial V)_T$), Ω le volume atomique, E_c l'énergie de cohésion du matériau à l'équilibre, d un paramètre ajustable en fonction du matériau, r la distance entre atomes plus proches voisins, r_e la distance entre atomes plus proches voisins à l'équilibre. E_{rose} donne donc l'énergie du matériau en fonction du rapport r/r_e , qui n'est rien d'autre que le facteur de compression/dilatation homogène du matériau. Ce potentiel a la particularité d'être universel en ce sens qu'il donne la bonne variation de l'énergie de cohésion d'une multitude de métaux et d'ions (figure 3.1). On voit sur la figure 3.2 que cette même fonction (équation 3.1) s'ajuste de manière quantitative à tous les calculs de type « premiers principes » d'adhésion bimétallique, de liaison moléculaire, de cohésion et de chimisorption de molécules de gaz sur les métaux. Le degré avec lequel ces phénomènes très différents sont décrits par une fonction à deux paramètres ajustables est remarquable.

En revanche, le potentiel de Rose est incapable de reproduire correctement les variations d'énergie d'un cristal lors d'un cisaillement ou d'une dilatation/compression non isotrope car ce potentiel ne prend en compte que la distance entre voisins et non la géométrie des liaisons (il est donc bien adapté pour des métaux en symétrie cubique).

Interaction carbone-carbone

L'interaction carbone-carbone est généralement décrite par des potentiels de type Tersoff [116, 117]. Le potentiel de Tersoff a la forme suivante

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad \text{avec} \quad V_{ij} = f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (3.2)$$

où f_R et f_A sont des potentiels répulsifs et attractifs de forme

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \quad \text{et} \quad f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad (3.3)$$

La fonction f_c est simplement une fonction de coupure visant à ne tenir compte que des premiers voisins dans le calcul de l'énergie totale. La particularité de ce type de potentiel est l'introduction du terme b_{ij} qui est une fonction monotone et décroissante du nombre de voisins communs aux atomes i et j . Ceci étant justifié par le fait que plus le degré de coordination est grand plus les liaisons sont faibles. Il s'agit, certes, d'un potentiel à deux corps, mais ce potentiel a l'avantage de tenir compte de l'environnement de chaque liaison, ce qui le rend plus précis.

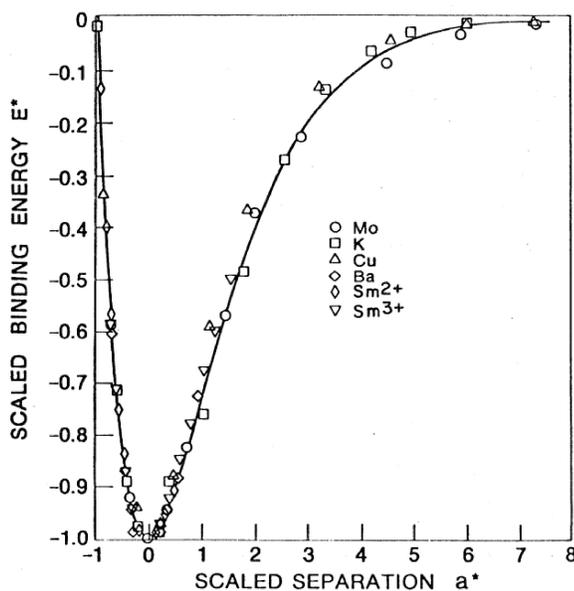


FIG. 3.1 – Énergie de cohésion de différents métaux (symboles) ajustée par la fonction de Rose (ligne continue) (équation 3.1) [14]. a^* correspond au α^* du texte renormalisé de manière à ce que tous les matériaux aient le même r_e . De même l'énergie a été renormalisé à E_c , ainsi $E^* = E_{\text{rose}}/E_c$.

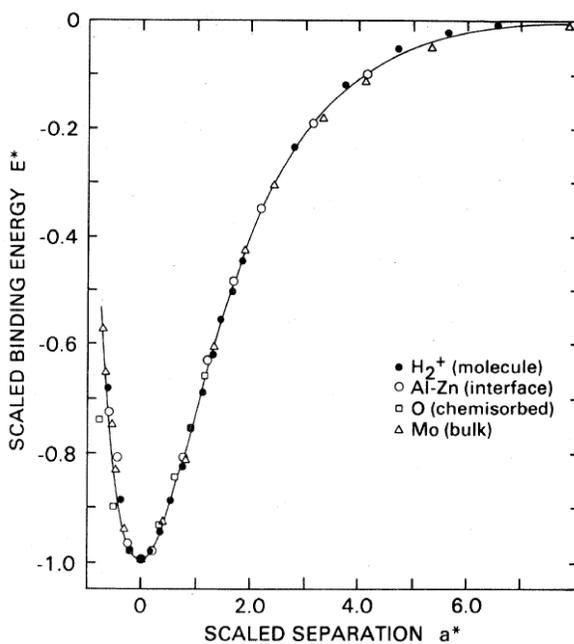


FIG. 3.2 – Énergie de liaison en fonction de la séparation pour quatre différents types de liaisons (symboles) ajustée par la fonction de Rose (ligne continue) (équation 3.1) [14].

Interaction carbone-métal

L'interaction carbone-métal est des plus complexes à décrire par un potentiel unique. En effet, la liaison carbone-métal est totalement différente dans le cas d'un carbure de fer, dans le cas d'un carbone isolé en subsurface ou dans le cas d'un carbone diffusant à la surface d'un cristal de fer, pour ne prendre que le cas du fer ; en effet, on distingue également des carbures métalliques (Fe_3C), ioniques (AlC) et covalents (SiC). Ainsi, plusieurs potentiels ont été proposés [118] mais aucun n'est capable de rendre compte correctement de toutes ces situations différentes.

3.1.2 Méthodes *Ab initio*

Une manière beaucoup plus précise de calculer les propriétés des matériaux est de recourir à des méthodes type « fonctionnelle de la densité » (DFT). Ces méthodes sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger aboutissant à la connaissance de la densité électronique du système considéré. Sa précision en taille de l'ordre de 0,1 Å et en énergie de l'ordre de 0,1 meV. En revanche, ce type de méthode est fort coûteux en temps de calcul car il nécessite la prise en compte de tous les électrons de chaque atome du système. De plus la détermination de la densité électronique se fait par une méthode dite « auto-cohérente » qui peut être longue à converger. Ainsi, le type de système que l'on peut étudier se limite à quelques dizaines d'atomes sur des temps de quelques dizaines de picosecondes. Ceci n'est donc pas pratique lorsque l'on veut étudier des phénomènes cinétiques qui prennent en compte un grand nombre d'atomes.

3.2 Principe de la méthode MEAM

À l'heure actuelle [84], la méthode MEAM est une méthode de calcul de l'énergie globale d'un système d'atomes dont l'énergie prend la forme suivante

$$E = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} S_{ij} \phi_{ij}(r_{ij}) \right] \quad (3.4)$$

où F est la fonction d'immersion pour un atome i immergé dans une densité électronique $\bar{\rho}_i$, $\phi_{ij}(r_{ij})$ est un terme d'interaction de paires entre les atomes i et j séparés par une distance r_{ij} et S_{ij} est un facteur d'écrantage. La sommation sur j portant à la fois sur les premiers et les seconds voisins.

La fonction d'immersion

La fonction d'immersion s'écrit [119]

$$F(\bar{\rho}) = AE_c \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}^0} \ln \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}^0} \quad (3.5)$$

où A est un paramètre ajustable, E_c est l'énergie de cohésion et $\bar{\rho}^0$ est la densité électronique dans une structure de référence (figure 3.3). La structure de référence est une structure où les

atomes sont exactement sur les nœuds du réseau. En général, on prend comme structure de référence la structure d'équilibre de l'élément considéré (structure diamant pour le carbone, cubique centré pour le fer, ...).

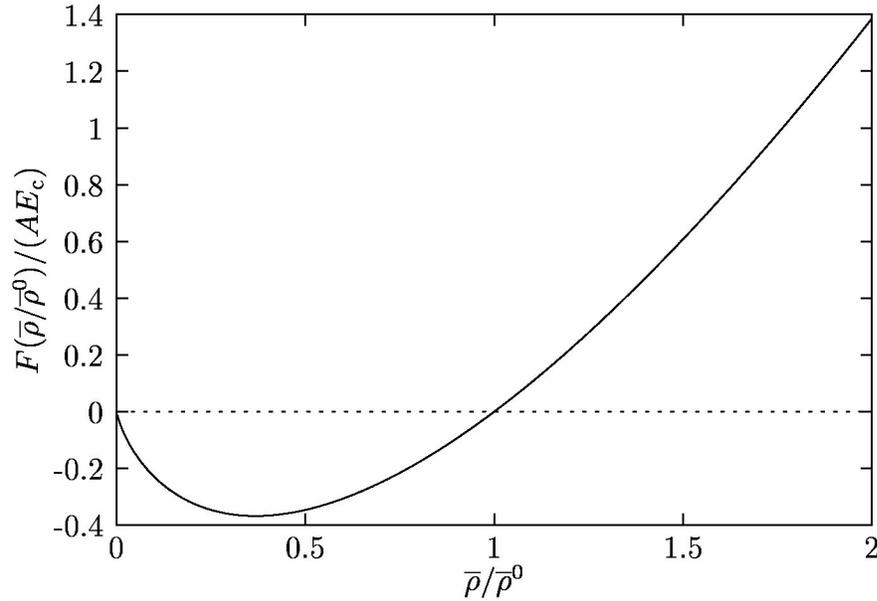


FIG. 3.3 – La fonction d'immersion.

La densité électronique

La densité électronique $\bar{\rho}_i$ est composée d'une densité électronique partielle sphérique $\bar{\rho}_i^{(0)}$ et de contributions angulaires $\bar{\rho}_i^{(1)}$, $\bar{\rho}_i^{(2)}$ et $\bar{\rho}_i^{(3)}$. Elles ont pour expressions respectives

$$\left(\bar{\rho}_i^{(0)}\right)^2 = \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (3.6)$$

$$\left(\bar{\rho}_i^{(1)}\right)^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} S_{ij} \rho_j^{a(1)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (3.7)$$

$$\left(\bar{\rho}_i^{(2)}\right)^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[\sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}}{r_{ij}^2} S_{ij} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (3.8)$$

$$\left(\bar{\rho}_i^{(3)}\right)^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[\sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\gamma}}{r_{ij}^3} S_{ij} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} S_{ij} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (3.9)$$

Les fonctions $\rho_j^{a(h)}(r) = \rho_0 \exp[-\beta^{(h)}(r/r_e - 1)]$ sont les densités électroniques atomiques ($h = 0, 1, 2, 3$, r_e est la distance entre premiers voisins dans la structure de référence, $\beta^{(h)}$ est un facteur d'atténuation, ρ_0 est une densité de référence pour l'élément considéré). r_{ij}^{α} est la

composante $\alpha = x, y, z$ du vecteur distance séparant les atomes i et j . La densité électronique totale s'obtient en combinant les densités électroniques partielles de la manière suivante

$$\bar{\rho}_i = \bar{\rho}_i^{(0)} G(\Gamma) \quad \text{avec} \quad G(\Gamma) = \frac{2}{1 + \exp(-\Gamma)} \quad \text{et} \quad \Gamma = \sum_{h=1}^3 t_i^{(h)} \left[\frac{\rho_i^{(h)}}{\rho_i^{(0)}} \right]^2 \quad (3.10)$$

les $t_i^{(h)}$ étant des paramètres ajustables.

Le potentiel de paires

Dans la méthode MEAM, il n'y a pas d'expression explicite donnée au potentiel de paires $\phi(r)$. En fait, $\phi(r)$ se calcule à partir de la structure de référence dont l'énergie ne dépend que de la distance r entre premiers voisins et est donnée par la fonction universelle de Rose (équation 3.1). On doit donc avoir

$$E_{\text{rose}}(r) = F[\bar{\rho}^0(r)] + \frac{Z_1}{2} \phi(r) + \frac{Z_2 S}{2} \phi(ar) \quad (3.11)$$

où Z_1 et Z_2 sont les nombres de premiers et de seconds voisins, r est la distance entre premiers voisins, a est le rapport de la distance entre le deuxième voisin et le premier voisin, S le facteur d'écrantage (défini à la section 3.2). Notons que dans la structure de référence, S et a sont constants.

On remarque que le potentiel ϕ ne peut se déduire de manière directe de l'équation 3.11 puisque il apparaît la valeur de ϕ à la position r et à la position ar . Évaluons à présent cette même équation en des valeurs $ar, a^2r, \dots, a^i r, \dots$

$$\begin{aligned} E_{\text{rose}}(ar) &= F[\bar{\rho}^0(ar)] + \frac{Z_1}{2} \phi(ar) + \frac{Z_2 S}{2} \phi(a^2r) \\ E_{\text{rose}}(a^2r) &= F[\bar{\rho}^0(a^2r)] + \frac{Z_1}{2} \phi(a^2r) + \frac{Z_2 S}{2} \phi(a^3r) \\ &\dots = \dots \\ E_{\text{rose}}(a^i r) &= F[\bar{\rho}^0(a^i r)] + \frac{Z_1}{2} \phi(a^i r) + \frac{Z_2 S}{2} \phi(a^{i+1}r) \\ &\dots = \dots \end{aligned}$$

En sommant ces équations préalablement multipliées par $(-Z_2 S)^i$, on obtient

$$\sum_{i=0}^n (-1)^i (Z_2 S)^i E_{\text{rose}}(a^i r) = \sum_{i=0}^n (-1)^i (Z_2 S)^i F[\bar{\rho}^0(a^i r)] + \frac{Z_1}{2} \phi(r) + (-1)^n (Z_2 S)^{n+1} \phi(a^{n+1}r) \quad (3.12)$$

On en déduit

$$\phi(r) = \frac{2}{Z_1} \sum_{i=0}^n (-Z_2 S)^i \{ E_{\text{rose}}(a^i r) - F[\bar{\rho}^0(a^i r)] \} + \frac{2}{Z_1} (-Z_2 S)^{n+1} \phi(a^{n+1}r) \quad (3.13)$$

En pratique, on calcule $\phi(r)$ en faisant l'approximation que le dernier terme de la dernière équation est négligeable pour n suffisamment grand et on a

$$\phi(r) \simeq \frac{2}{Z_1} \sum_{i=0}^n (-Z_2 S)^i \{ E_{\text{rose}}(a^i r) - F[\bar{\rho}^0(a^i r)] \} \quad (3.14)$$

Pour déterminer la valeur de n telle que cette dernière formule soit une bonne approximation, on évalue l'énergie de la structure de référence en utilisant l'approximation ci-dessus pour des valeurs de n croissantes. La valeur de n retenue est celle qui permet d'obtenir une énergie de la structure de référence en accord avec l'énergie de Rose calculée analytiquement. En pratique, la fonction $\phi(r)$ décroissant assez rapidement, une valeur de $n = 20$ est plus que satisfaisante. Le code `FORTRAN` correspondant à ce calcul est détaillé dans l'annexe C.

L'écrantage

Le facteur S_{ij} est appelé facteur d'écrantage entre les atomes i et j . Il est défini comme le produit sur tous les voisins communs des atomes i et j

$$S_{ij} = \prod_{k \neq i, j} S_{ikj} \quad (3.15)$$

où S_{ikj} est un nombre compris entre 0 et 1 qui rend compte de l'effet d'écrantage induit par l'atome k sur la liaison entre les atomes i et j . S_{ikj} est calculé en utilisant une construction géométrique simple (figure 3.4). Considérons une ellipse passant à travers les atomes i , j et k dont l'axe x est déterminé par la droite (ij) . L'équation de l'ellipse est alors donné par

$$x^2 + \frac{1}{C}y^2 = \left(\frac{r_{ij}}{2}\right)^2 \quad (3.16)$$

Quel que soit l'atome k , la constante C peut être calculée [120] en fonction des coordonnées des atomes i , j et k . Au final le facteur d'écrantage est donné par

$$S_{ijk} = f_c \left(\frac{C - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}} \right) \quad (3.17)$$

où C_{\min} et C_{\max} sont des paramètres ajustables et f_c la fonction de coupure définie par

$$f_c(x) = \begin{cases} 1 & \text{pour } x \geq 1 \\ [1 - (1 - x)^4]^2 & \text{pour } 0 < x < 1 \\ 0 & \text{pour } x \leq 0 \end{cases} \quad (3.18)$$

Ainsi, si l'atome k est en dehors de l'ellipse obtenue pour $C = C_{\max}$, $S_{ijk} = 1$ et son effet d'écrantage est considéré comme nulle. Au contraire, si l'atome k est à l'intérieur de l'ellipse obtenue pour $C = C_{\min}$ alors $S_{ijk} = 0$ et son effet d'écrantage est considéré comme total. Entre ces deux cas extrêmes, l'écrantage est considéré comme partiel ($0 < S_{ijk} < 1$).

3.3 Validation du modèle numérique

Nous avons entrepris une série de tests sur des structures connues dont les propriétés sont bien référencées dans la littérature.

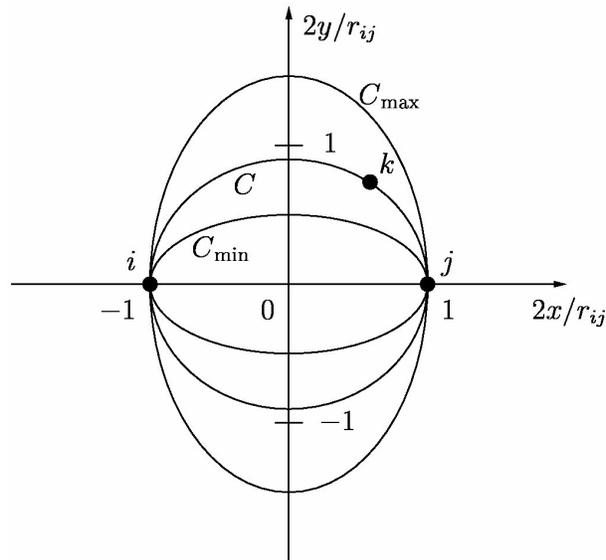


FIG. 3.4 – Construction géométrique permettant de définir C [120].

	C		Fe	
	MEAM maison	Expériences	MEAM maison	Expériences
C_{11} (10^{12} dyne.cm ²)	10,72	10,79 [121]	2,34	2,30 [122]
C_{12} (10^{12} dyne.cm ²)	1,26	1,27 [121]	1,41	1,34 [122]
C_{44} (10^{12} dyne.cm ²)	7,91	5,77 [121]	1,29	1,16 [122]

TAB. 3.1 – Comparaison des constantes élastiques obtenues par notre programme avec les valeurs expérimentales ou/et théoriques.

3.3.1 Constantes élastiques

Nous avons dans un premier temps vérifié que le code MEAM permettait de reproduire fidèlement les valeurs des constantes élastiques dans le cas de la structure de référence, à savoir le diamant dans le cas du carbone et la structure cubique centrée dans le cas du fer (tableau 3.1). On observe donc un bon accord entre les valeurs calculées par simulation numérique et les valeurs obtenues soit expérimentalement soit par calculs théoriques [84].

3.3.2 Énergies de surface

Nous avons ensuite calculé les énergies de surface dans le cas du diamant pour les surfaces 100, 110 et 111 dans le cas non relaxé. Les résultats sont consignés dans le tableau 3.2. Les résultats de nos simulations sont très corrects dans le cas des surfaces 100 et 110. En revanche, on note un franc désaccord dans le cas de l'énergie de surface 111. Ceci est peut être dû à un manque de relaxation des atomes.

type de surface	MEAM maison	MEAM [84]	Tersoff [123]	Calculs théoriques
100	8800	8811	7565	9850 [124], 9250 [125]
110	5714	5715	4949	6540 [125]
111	14420	4666	4040	7960 [126], 5340 [125]

TAB. 3.2 – La colonne MEAM maison représente les valeurs obtenues par notre propre code MEAM, les colonnes suivantes sont extraites de la référence [84]. Toutes les valeurs sont exprimées en erg.cm^{-2} .

coordination	MEAM maison	MEAM [84]	Tersoff [117]	Premiers principes / expériences [84]
1 (dimère)	3,42	3,45	4,89	4,37
3 (graphite)	0,03	0,02	0,02	0,02
4 (diamant)	0,00	0,00	0,00	0,00
6 (cs)	3,46	3,45	2,62	2,70
8 (cc)	4,43	4,52	3,76	4,37
12 (cfc)	4,82	4,89	4,37	4,67

TAB. 3.3 – La colonne MEAM maison représente les valeurs obtenues par notre propre code MEAM, les colonnes suivantes sont extraites de la référence [84]. Toutes les valeurs sont exprimées en eV.atome^{-1} .

3.3.3 Coordination

Dans le tableau 3.3 sont notées les valeurs obtenues pour l'énergie de cohésion de cristaux de carbone en fonction de leur degré de coordination et dans le tableau 3.4 sont notés les valeurs obtenues pour la distance C – C d'équilibre obtenue pour des cristaux de carbone en fonction de leur degré de coordination.

Encore une fois, on note que les résultats de la méthode MEAM s'accordent de manière qualitative avec les résultats obtenus soit expérimentalement soit par des calculs théoriques.

3.4 Premiers résultats

3.4.1 Reconstruction de la surface (100) du diamant

Un de nos tous premiers résultats est l'obtention de la reconstruction de la surface (100) du diamant obtenue à $T = 600$ K au bout de 30 ps à partir de l'état non reconstruit. On distingue correctement les dimères de carbone se formant à la surface lors de la reconstruction (figure 3.5).

3.4.2 Énergies d'activation de la diffusion de surface

Un autre point des plus primordiaux est d'avoir accès aux énergies d'activation de la diffusion du carbone à la fois en surface et en volume dans un échantillon de fer. Nous avons

coordination	MEAM maison	MEAM [84]	Tersoff [117]	Premiers principes / expériences[84]
1 (dimère)	1,10	1,09	1,44	1,20
3 (graphite)	1,41	1,42	1,47	1,42
4 (diamant)	1,54	1,55	1,55	1,55
6 (cs)	2,07	2,08	1,80	1,93
8 (cc)	2,25	2,27	1,84	2,11
12 (cfc)	2,39	2,39	1,97	2.19

TAB. 3.4 – La colonne MEAM maison représente les valeurs obtenues par notre propre code MEAM, les colonnes suivantes sont extraites de la référence [84]. Toutes les valeurs sont exprimées en Å.

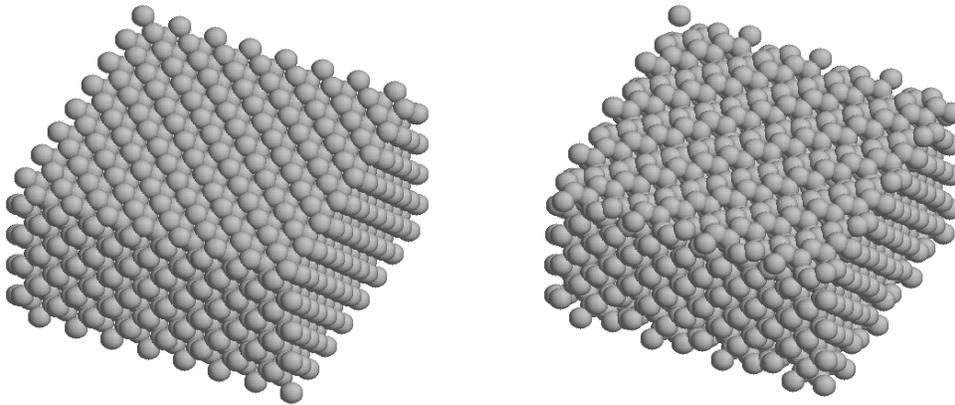


FIG. 3.5 – gauche : état initial : surface (100) non reconstruite du diamant. droite : surface (100) reconstruite du diamant.

pour le moment uniquement calculé l'énergie de diffusion soit d'un atome de carbone, soit d'un atome de fer sur une surface 100 d'un échantillon de fer de structure cristallographique cubique simple.

Le principe du calcul de la barrière d'énergie est décrit sur la figure 3.6. Les atomes noirs représentent les atomes de fer de la surface 100, l'atome blanc représente l'ad-atome (fer ou carbone) diffusant. L'étape initiale consiste à trouver la position la plus stable pour l'ad-atome en le plaçant au-dessus de la surface puis en faisant relaxer tout l'ensemble des atomes. On note alors x_0 l'abscisse de la position la plus stable pour l'ad-atome et on note l'énergie totale de l'ensemble des atomes $E(x_0)$. Ensuite, on déplace l'ad-atome à une position x_1 et on fait relaxer l'ensemble des atomes selon leurs trois degrés de liberté excepté pour l'ad-atome pour lequel on fixe $x = x_1$. On note l'énergie correspondante $E(x_1)$. On continue jusqu'à ce que l'ad-atome ait atteint une position équivalente à sa position initiale.

On note qu'ici on a choisi de déplacer l'atome selon une direction bien particulière du cristal de fer, car il est évident que c'est la direction de plus facile diffusion.

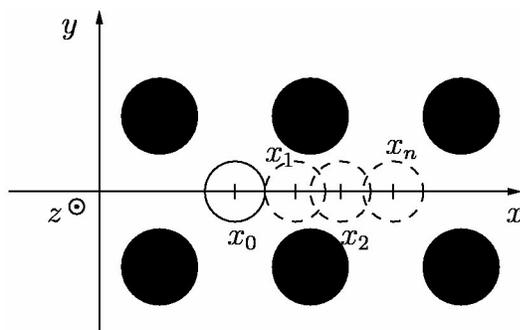


FIG. 3.6 – Déplacement d'un atome de carbone ou de Fe sur une surface (100) de fer.

Les résultats que l'on obtient pour le carbone et le fer sont représentés sur les figures 3.7 et 3.8. On observe comme l'on s'y attendait que l'énergie a la forme d'une « cloche » dont l'amplitude est égale à l'énergie de diffusion : énergie à fournir pour passer d'un site à un autre selon cette ligne de diffusion. Numériquement on obtient une valeur d'environ 0,6 eV pour la diffusion du carbone sur le fer, soit environ 60 kJ.mole⁻¹, et de 0,9 eV pour la diffusion du fer sur le fer, soit environ 90 kJ.mole⁻¹. Ceci est en bon accord avec les calculs de Hoffman *et al.* qui trouvent une énergie de diffusion de surface de l'ordre de 0,5 eV pour le carbone [47].

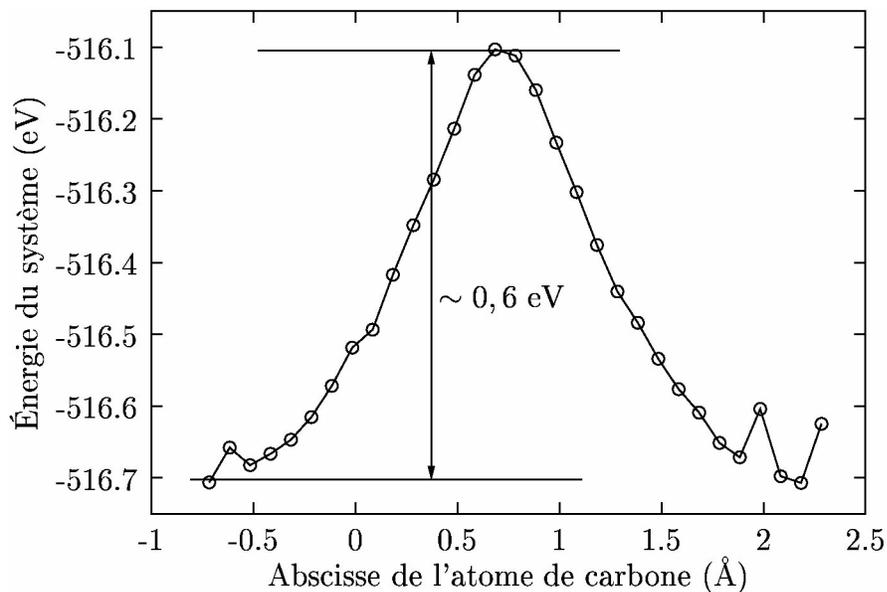


FIG. 3.7 – Énergie du système en fonction de la position d'un adatome de carbone.

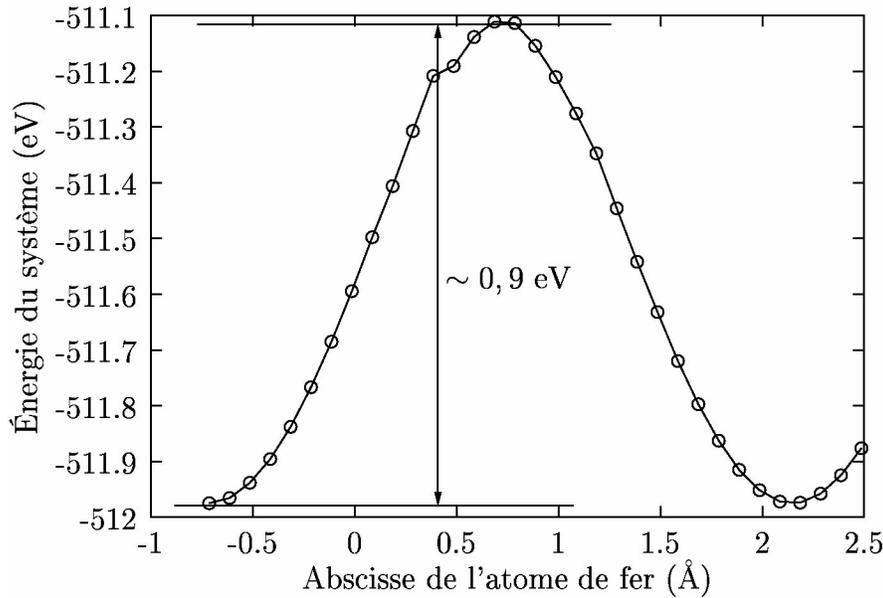


FIG. 3.8 – Énergie du système en fonction de la position d'un adatome de fer.

3.4.3 Échange concerté

Nous avons ensuite voulu voir de manière dynamique le comportement d'un atome de carbone déposé sur une surface de fer. Nous avons donc suivi par dynamique moléculaire le déplacement d'un atome de carbone initialement déposé sur la surface de fer (fig. 3.10 à $t = 0$ fs). On laisse ensuite le système évoluer à $T \simeq 500$ K (fig. 3.9).

Au bout d'environ 8 ps, on observe un échange concerté entre l'atome de carbone et l'un des atomes de fer. L'atome de carbone descend en diagonale sur la droite définie par l'intersection des plans $y = -x$ et $z = x$ et l'atome de fer monte sur la droite définie par l'intersection des plans $y = -x$ et $z = -x$ (figs. 3.10 et 3.11).

Cette observation pourrait laisser supposer qu'à des températures mêmes basses telles que $T = 500$ K le carbone a plutôt tendance à vouloir se placer en sub-surface plutôt que de diffuser en surface.

3.5 Conclusion

Ces premiers résultats obtenus par la méthode MEAM apportent d'utiles précisions sur des étapes précises du procédé VLS, et notamment sur l'étape de diffusion du carbone. L'énergie d'activation de la diffusion de surface du carbone est de l'ordre de 60 kJ.mole^{-1} , bien loin des 100 kJ.mole^{-1} obtenu pour le processus global à l'état stationnaire. Cette étude indique également que l'échange concerté fer-carbone est tout à fait envisageable, ce qui donne une consistance à l'hypothèse d'un carbone en « subsurface » utilisée pour la première fois par Snoeck *et al.* [15, 127] puis par Poretzky *et al.* [23] dans leurs modélisations.

Au niveau des perspectives, différentes étapes du processus VLS global seront étudiées, en particulier la nucléation des nanotubes à partir d'une chaîne carbyne ou l'insertion de

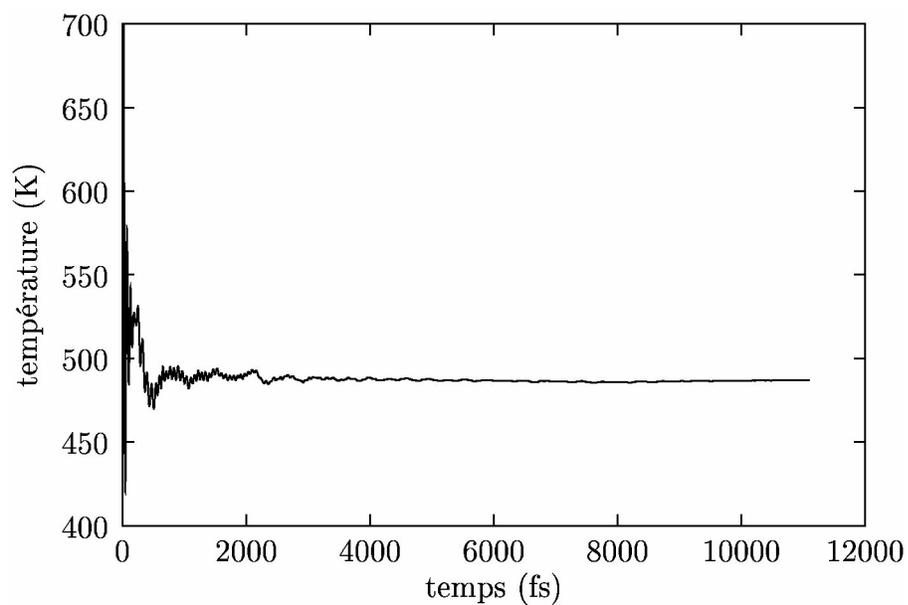


FIG. 3.9 – Évolution de la température du système au cours du calcul.

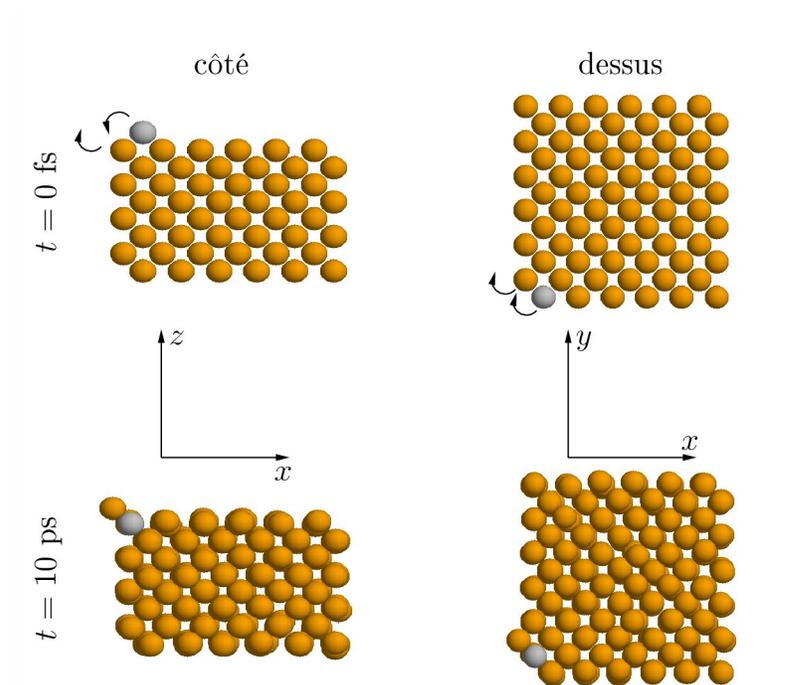


FIG. 3.10 – Échange concerté d'un atome de carbone et d'un atome de fer.

carbone dans un nanotube, ces deux procédés étant assistés par le fer.

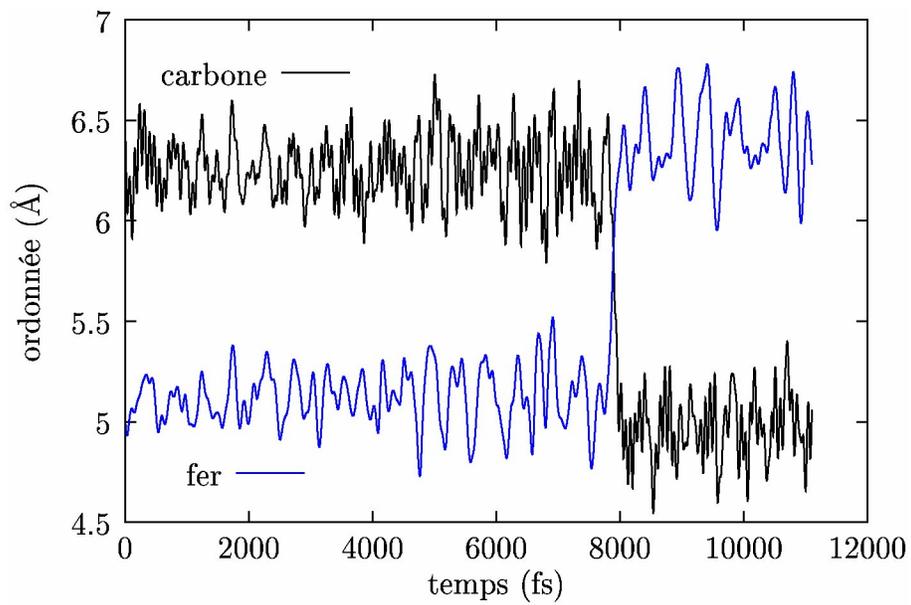


FIG. 3.11 – Ordonnées de l'atome de fer (bleu) et de l'atome de carbone (noire) en fonction du temps. On note qu'au bout d'un temps d'environ 8 ps, l'échange entre ces deux atomes a lieu.

Chapitre 4

Magnétisme

4.1 Introduction générale au chapitre sur le magnétisme

4.1.1 Principe et limites de l'enregistrement magnétique sur film mince

Enregistrement magnétique longitudinal

Le principe général de l'enregistrement magnétique sur film mince [128] est décrit sur la figure 4.1. Le milieu magnétique d'enregistrement défile devant un transducteur électromagnétique qui a la forme d'un circuit magnétique ouvert. Lorsqu'un courant passe dans les enroulements, un champ magnétique apparaît dans l'entrefer du circuit magnétique qui aimante le milieu d'enregistrement dans un sens ou dans l'autre selon le sens du courant électrique.

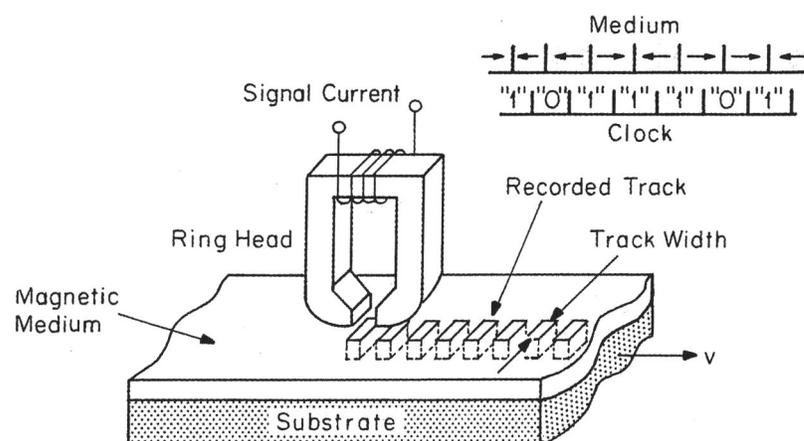


FIG. 4.1 – Représentation schématique de l'enregistrement longitudinal. Insert en haut à droite : séquence de transitions constituant les bits.

Pour la lecture, le média d'enregistrement est déplacé devant l'entrefer du circuit magnétique. Il existe une variation de flux de champ magnétique lorsque la tête de lecture

passé d'un bit donné à un bit de sens opposé, une tension non nulle est alors détectée aux bornes des enroulements, cela correspond à un bit « 1 » par exemple. Lorsque la tête de lecture passe d'un bit donné à un bit de même signe la tension reste nulle, cela correspond à un bit « 0 ».

Lorsque deux directions de magnétisation opposées sont écrites sur le média d'enregistrement, chaque bit subit le champ magnétique de l'autre bit. Si la coercivité du média est trop faible, les deux bits peuvent se démagnétiser l'un l'autre, l'information est alors perdue. Ainsi, même en l'absence de champ magnétique extérieur, pour assurer un stockage de l'information stable, il est nécessaire d'utiliser un média d'enregistrement de forte coercivité.

La tête d'écriture doit produire un champ magnétique intense dans l'entrefer lorsqu'elle est activée et un champ magnétique nul dans le cas contraire. Ceci implique que la perméabilité magnétique de la tête d'écriture doit être très supérieure à 1 et que sa rémanence doit être nulle. La tête de lecture doit avoir une très grande perméabilité magnétique à champ magnétique faible et une coercivité nulle. Les propriétés magnétiques respectives du média d'enregistrement et de la tête de lecture/écriture sont résumées sur la figure 4.2.

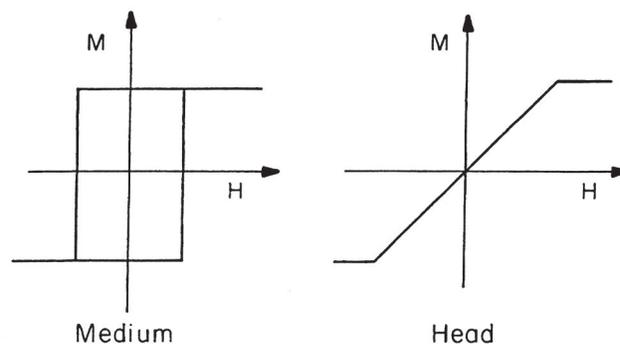


FIG. 4.2 – Représentation schématique de cycles $M(H)$ dans le cas d'un média d'enregistrement et d'une tête de lecture/écriture idéaux.

Enregistrement magnétique perpendiculaire

Dans l'enregistrement longitudinal (figure 4.3-a), l'axe de facile aimantation se situe dans le plan du média d'enregistrement. Lorsque la densité de stockage augmente dans un média longitudinal, le facteur démagnétisant (défini à la section 4.2.3) de chaque bit varie comme $M_r t / \lambda$ (M_r aimantation à rémanence du bit, t épaisseur du bit, λ largeur du bit). Ainsi, si la capacité de stockage augmente (soit λ diminue) il faut diminuer t dans les mêmes proportions pour conserver les mêmes propriétés. Mais diminuer t tend à diminuer le signal de lecture, proportionnel à $M_r t$.

Dans l'enregistrement perpendiculaire (figure 4.3-b), l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan du média d'enregistrement. Dans ce cas, plus la densité de stockage est grande plus le facteur de démagnétisation est petit, car il est proportionnel à $M_r \lambda / t$. Dans un média perpendiculaire, l'information peut donc être stockée avec une plus grande

densité que dans un média longitudinal. Par contre, à haute densité de stockage, le champ magnétique créé par chaque bit est confiné très près de la surface du média ce qui rend la lecture plus difficile.

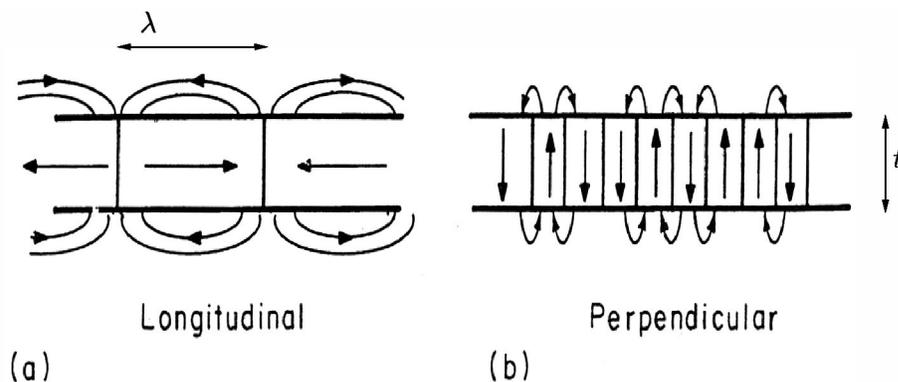


FIG. 4.3 – Comparaison entre enregistrement longitudinal et perpendiculaire

Une solution alternative envisagée est l'enregistrement magnéto-optique. Les matériaux utilisés sont des films avec une anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale dont l'axe de facile aimantation est perpendiculaire à la surface du film. L'enregistrement est exclusivement digital, soit en aimantation « up » (bits « + »), soit en aimantation « down » (bits « - »). Pour écrire un signal, toute la surface est d'abord aimantée « down » (« - ») puis un faisceau laser focalisé sur une surface réduite chauffe cette surface au-delà du point de Curie. A l'arrêt du laser, cette région en se refroidissant crée ainsi un point aimanté « up » induit par le champ démagnétisant du matériau environnant (donc bit « + »). Pour la lecture, un faisceau laser polarisé est envoyé sur le matériau écrit. La polarisation du faisceau réfléchi est déviée de manière différente selon l'aimantation du bit. En plus de l'absence d'un contact physique pour la lecture/écriture (fatigue réduite du dispositif), l'autre grand avantage de ce type d'enregistrement est l'augmentation de la densité de stockage.

Limites et perspectives

La limite superparamagnétique impose une taille minimale des particules magnétiques d'environ 10 nm (voir section 4.2.5). En dessous de cette limite, l'aimantation fluctue à température ordinaire et empêche le stockage d'une information.

Une autre limite des milieux d'enregistrement actuels est liée au fait que les bits nanométriques sont contigus et couplés par échange, le bruit magnétique augmentant avec la densité des transitions magnétiques. L'information peut alors être perdue par fluctuations thermiques des parois.

La prochaine génération de matériaux pour l'enregistrement magnétique nécessitera donc la fabrication de réseaux réguliers de haute densité de particules ferromagnétiques séparées voire isolées magnétiquement pour assurer leur indépendance magnétique.

Nous allons donc dans la prochaine section nous intéresser à tout ce qui a déjà été publié dans le domaine des nanoparticules magnétiques, des nanofils nus et des nanofils encapsulés

par des nanotubes de carbone.

4.1.2 État de l'art au niveau de la synthèse et de la théorie concernant les assemblées de nanoparticules/nanofils ferromagnétiques

Plusieurs types de systèmes (nanoparticules, nanofils nus, nanofils encapsulés) peuvent faire de bon candidats pour servir de base à un dispositif d'enregistrement magnétique. Cependant, comme on va le montrer à partir de la littérature existante sur le domaine, les nanoparticules magnétiques ont le défaut de ne présenter aucune anisotropie de forme qui aurait pour effet d'abaisser la température de blocage superparamagnétique. Les nanofils nus présentent, eux, une forte anisotropie de forme, ce qui est nécessaire pour faire augmenter la température de blocage et également pour pouvoir en faire des réseaux denses. En effet, à volume égal, un réseau de particules effilées disposées perpendiculairement au substrat peut atteindre des densités bien supérieures comparé au cas où ces particules seraient sphériques. En revanche, bien que présentant d'intéressantes propriétés magnétiques, ce type de système présente le désavantage d'être sensible au milieu extérieur (oxydation, dégradation chimique, ...). La solution actuelle qui paraît la plus prometteuse est donc celle des nanofils encapsulés : les propriétés magnétiques sont sensiblement les mêmes que dans le cas des nanofils nus mais ces nanofils sont maintenant protégés de l'oxydation et de la dégradation chimique par le matériau les encapsulant.

Résultats expérimentaux

Nanoparticules. Plusieurs groupes font état de résultats concernant la synthèse de nanoparticules magnétiques ferromagnétiques disposées sur un substrat. Rastei *et al.* [129] ont synthétisé une assemblée de particules de cobalt par électro-déposition sur un substrat de silicium. De leurs mesures au microscope à force magnétique, ils ont déduit que les différentes nanoparticules étaient magnétiquement couplées selon leur taille et la distance les séparant. Sun *et al.* [130] ont réussi la synthèse d'un réseau de nanoparticules de FePt par auto-assemblage. Ils rapportent également que de tels systèmes sont mécaniquement et chimiquement robustes. Enfin, Zhang *et al.* [131] ont synthétisé des nanoparticules encapsulées dans des nanotubes de carbone les protégeant de l'oxydation. Ils émettent également l'hypothèse que le carbone encapsulant les nanoparticules joue le rôle de séparateur magnétique réduisant ainsi l'interaction dipolaire entre les particules.

Si l'on réduit fortement le volume V de ces particules dans l'optique d'augmenter la densité, l'énergie d'anisotropie KV (où K est la constante d'anisotropie de la particule) peut devenir inférieure à $25k_B T$ (où $T = 300$ K est la température ambiante). Ceci a pour effet de rendre les particules superparamagnétiques à la température T (voir section 4.2.5), les rendant impropres au stockage d'informations [132]. De plus, augmenter la densité de particules favorise l'interaction dipolaire entre particules ce qui a pour effet de réduire leur indépendance [133] nuisant ainsi à leur qualité de stockage.

Pour maintenir KV suffisamment grand, une solution est d'utiliser des particules ou des nanofils ferromagnétiques à forte anisotropie géométrique organisés en réseaux alignés

verticalement. On maximise ainsi le facteur d'anisotropie K .

Nanofils « nus ». Un nanofil est un cylindre de longueur de l'ordre de 0,1 à 1 μm et de diamètre d'environ 10 nm. Une première méthode de synthèse est l'auto-assemblage : Fruchart *et al.* [134] rapportent la synthèse de colonnes de cobalt verticales auto-assemblées et auto-organisées sur Au(111) et ont observé une considérable augmentation de la température de blocage superparamagnétique due à l'augmentation de l'énergie d'anisotropie de forme. Une seconde technique consiste à créer un réseau de pores dans une feuille d'aluminium, puis de déposer un métal par électro-déposition dans les pores, puis de dissoudre l'aluminium :

- Zeng *et al.* [135] ont obtenu ainsi un réseau de nanofils de cobalt dont ils ont pu étudier les propriétés magnétiques comme la dépendance du champ coercitif en température et en diamètre du nanofil.
- Tang *et al.* [72] ont mesuré un champ coercitif de 3650 Oe et un rapport M_r/M_s valant 0,95 pour un réseau de nanofils de $\text{Fe}_{69}\text{Co}_{31}$ et ont relevé une forte différence entre les courbes d'hystérésis selon que le champ est appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe des nanofils révélant la forte anisotropie magnétique de forme de ces nanofils.

Nanofils encapsulés dans des nanotubes de carbone. L'inconvénient des nanofils « nus » est qu'une fois en conditions ambiantes, ils s'oxydent très rapidement et perdent tout ou partie de leurs propriétés magnétiques. Une solution est de les protéger en les encapsulant dans un autre matériau. Plusieurs groupes ont réussi la synthèse de nanofils de métaux ferromagnétiques (Fe ou FeCo) encapsulés dans des nanotubes de carbone [136, 137, 138, 139].

Tous font état de l'absence de couche d'oxyde sur leurs nanofils grâce à la couche de carbone. Ils rapportent également des propriétés magnétiques intéressantes telles qu'une augmentation du champ coercitif des nanofils par rapport à leur équivalent massif, une forte anisotropie magnétique les rendant moins vulnérables à l'agitation thermique ainsi qu'une forte densité, de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} [137]. Elías *et al.* [138] ont observé que leurs nanofils de FeCo étaient monocristallins et que le plan 110 était généralement parallèle à l'axe du nanotube de carbone. Tyagi *et al.* [140] ont eux observé un ajustement entre la surface 111 d'un nanofil de nickel encapsulé et le plan de graphène du nanotube de carbone l'encapsulant. Pouvoir contrôler l'orientation de la structure cristalline du nanofil est important du point de vue magnétique car cela régit le terme d'énergie magnétocristalline.

Toutes ces caractéristiques laissent à penser que ce type de matériaux sont de très bons candidats pour l'enregistrement magnétique.

Effets à prendre en compte

Dans cette section nous allons détailler les effets spécifiques aux nanoparticules/nanofils quant à leurs propriétés magnétiques.

Dans le cas de particules de taille nanométrique, le nombre d'atomes présents en surface (ou à l'interface métal/nanotube de carbone) n'est plus du tout négligeable par rapport

au nombre total d'atomes. Les propriétés magnétiques des atomes de surface, en raison de leur environnement particulier, sont différentes de celles des atomes de cœur altérant ainsi les propriétés de la particule toute entière [141]. Au niveau énergétique, on peut traiter les atomes de surface en rajoutant un terme de surface à l'hamiltonien du système [142].

Le petit volume de ces particules les rend sensibles à l'agitation thermique qui peut modifier la valeur du moment magnétique porté par les particules : l'aimantation d'une particule décroît exponentiellement avec un temps caractéristique proportionnel au rapport V/T , où V est le volume de la particule et T la température. Ces phénomènes de relaxation de l'aimantation ont été originellement étudiés par Brown [143] en 1963, puis repris expérimentalement entre autres par Wernsdorfer *et al.* [144]. Une bonne synthèse des ces phénomènes a été réalisée par Weller *et al.* [132].

À volume constant, une manière d'augmenter le temps caractéristique de relaxation de l'aimantation est d'augmenter l'énergie d'anisotropie de la particule en modifiant sa forme géométrique. En effet, plus la particule est allongée plus l'anisotropie magnétique de forme sera importante privilégiant la grande dimension comme direction de l'aimantation. Cette considération justifie l'intérêt des nanofils et des nanoparticules à fort rapport d'aspect au détriment des nanoparticules sphériques.

L'organisation des nanofils/nanoparticules en réseau, rendue nécessaire dans l'optique de servir de média d'enregistrement magnétique, pose le problème de l'interaction dipolaire entre les nanoparticules pouvant nuire aux qualités de stockage de l'information. En effet, plusieurs études [145, 146] montrent que l'interaction dipolaire a pour effet de réduire le champ coercitif global de l'assemblée de nanoparticules et de favoriser le retournement spontané de l'aimantation des nanoparticules [133]. Ceci est bien sûr dommageable, en ce sens que la perte de l'indépendance des bits magnétiques provoque la perte de l'information stockée.

Un autre problème est l'interaction entre les nanofils/nanoparticules et le matériau les encapsulant. Diverses études [147, 83] ont tenté de déterminer l'influence du point de vue magnétique de la particule ferromagnétique sur le nanotube de carbone. Céspedes *et al.* [147] rapportent que le transfert de spin de la particule ferromagnétique vers les atomes de carbone du nanotube est de l'ordre de $0,1 \mu_B \cdot \text{atome}^{-1}$ ce qui est négligeable en première approximation en comparaison des quelques $\mu_B \cdot \text{atome}^{-1}$ que présentent les matériaux ferromagnétiques tels que le fer ou le cobalt. Par ailleurs, une perte de magnétisme peut être observée si du carbone s'insère dans le nanofil magnétique.

Simulations numériques

Pour tenter de mieux comprendre l'influence de tous ces paramètres sur le comportement magnétique d'une assemblée de nanoparticules/nanofils ferromagnétiques, des simulations numériques ont été réalisées. López-Urías *et al.* [148] ont réalisé une étude par méthode de Monte-Carlo à l'échelle atomique. L'hamiltonien considéré tient compte de tous les atomes de 7 nanofils composés chacun de 31 atomes. Ils prennent en compte l'interaction d'échange entre moments magnétiques atomiques voisins ainsi que de l'interaction dipolaire entre tous les atomes. Bien que leurs résultats corroborent les résultats expérimentaux sur lesquels ils se sont basés, le fait de travailler à l'échelle atomique limite la taille des systèmes que l'on peut traiter avec cette méthode. García-Otero *et al.* [149] et Xu *et al.* [150] ont pour leur part

développé une approche différente : ils considèrent chaque particule comme étant magnétiquement mono-domaine, ce qui leur permet de s'affranchir du calcul au niveau atomique. Le premier prend en compte une anisotropie magnéto-cristalline cubique et étudie l'effet de la température et du signe de la constante d'anisotropie sur la rémanence et le champ coercitif du système. Le second prend en compte une anisotropie magnéto-cristalline de type uniaxiale. Kechrakos *et al.* [145], en plus d'un terme d'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline, tiennent compte de l'interaction dipolaire entre particules.

Notre problème consiste à reproduire par simulation numérique des résultats expérimentaux décrits en détail à la section 4.3. Dans notre problème interviennent des effets de température, d'anisotropie de forme et magnéto-cristalline ainsi que d'interaction dipolaire inter-particules portant sur un nombre élevé de particules. Or, aucun de ces modèles numériques n'est à même de tenir compte de tous ces effets. C'est pourquoi nous avons décidé de développer notre propre code de calcul Monte-Carlo prenant en compte tous ces effets (section 4.4).

4.2 Rappels de magnétisme

4.2.1 Notions de magnétisme de la matière

Origines microscopiques du magnétisme

Dans la description classique du magnétisme, on considère que la rotation d'un électron autour de son noyau crée une spire de courant qui engendre un moment magnétique $\vec{\mu}$ (A.m²). Un calcul simple montre que $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$, où e est la charge de l'électron, m_e sa masse et \vec{L} son moment cinétique. Le moment magnétique de l'électron est donc proportionnel à son moment cinétique (figure 4.4).

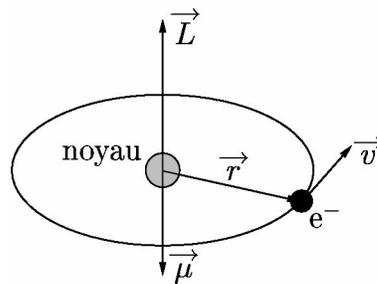


FIG. 4.4 – Représentation classique d'un atome en orbite autour de son noyau.

Cette vision permet d'appréhender l'origine microscopique du magnétisme mais elle est incomplète car elle ne permet pas d'expliquer la contribution observée du moment cinétique de spin au magnétisme de l'atome. Il faut donc faire appel à une description quantique : chaque atome possède un moment cinétique orbital noté \vec{L} et un moment cinétique de spin noté \vec{S} . On définit le moment cinétique total par $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (l'addition étant à prendre

Rappels et définitions

Champ magnétique, champ magnétique d'induction, aimantation, susceptibilité magnétique. On rappelle dans ce paragraphe les définitions du champ magnétique \vec{H} (A.m⁻¹), du champ d'induction magnétique \vec{B} (T), de l'aimantation volumique \vec{M} (A.m⁻¹) et du tenseur de susceptibilité magnétique $[\chi]$. Dans un milieu magnétique non diélectrique les équations de Maxwell relatives à \vec{H} et \vec{B} sont les suivantes

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} = \vec{j}_0 \quad \text{div} \vec{B} = 0 \quad (4.1)$$

où \vec{j}_0 (A.m⁻²) représente le vecteur courants libres (les courants imposés par l'opérateur). On définit \vec{M} par

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{M} = \vec{j}_1 \quad (4.2)$$

où \vec{j}_1 (A.m⁻²) représente le vecteur courants liés. Sachant que l'on a $\overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0(\vec{j}_0 + \vec{j}_1)$. On en déduit que

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (4.3)$$

Dans le cas d'un matériau magnétique linéaire, on définit le tenseur d'ordre 2 $[\chi]$ tel que $\vec{M} = [\chi]\vec{H}$. Dans le cas particulier où le milieu est également isotrope, $[\chi]$ se réduit à un scalaire et l'on a $\vec{M} = \chi\vec{H}$, \vec{H} et \vec{M} sont donc colinéaires. C'est ce cas que l'on considère dans toute la suite.

Énergie libre magnétique. L'énergie libre volumique magnétique f vaut

$$f = -\mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M} \quad (4.4)$$

Ceci implique que sous l'action d'un champ magnétique \vec{H} , l'aimantation \vec{M} tend à s'aligner avec \vec{H} .

Interaction dipolaire. Un moment magnétique \vec{m}_1 placé en A_1 crée un champ magnétique \vec{H}_1 au point P qui a pour expression

$$\vec{H}_1 = \frac{1}{4\pi r^3} \left[\frac{3(\vec{m}_1 \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^2} - \vec{m}_1 \right] \quad (4.5)$$

où $\vec{r} = \overrightarrow{A_1 P}$. Ainsi, en présence d'un second moment magnétique \vec{m}_2 situé en A_2 , il existe une énergie libre volumique d'interaction dipolaire dont l'expression est la suivante

$$f_{\text{dip}} = -\frac{\mu_0}{4\pi r_{12}^3} \left[\frac{3(\vec{m}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} - \vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 \right] \quad (4.6)$$

où $\vec{r}_{12} = \overrightarrow{A_1 A_2}$.

Dans la pratique, on s'intéresse au comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué sur un échantillon donné. On va voir qu'il existe différents types de réponses à l'application d'un champ magnétique.

4.2.2 Les différents types de magnétisme

Diamagnétisme

Le diamagnétisme caractérise des substances dont les atomes sont non magnétiques. Selon la loi de Lenz, les courants induits par le champ magnétique appliqué \vec{H} donnent naissance à un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué. Ainsi \vec{M} est opposé à \vec{H} , donc χ est négatif. Dans la plupart des matériaux diamagnétiques, χ est de l'ordre de -10^{-5} (figure 4.7). Un cas particulier très important concerne les matériaux supraconducteurs qui sont des diamagnétiques parfaits. En effet, un supraconducteur crée un vecteur aimantation $\vec{M} = -\vec{H}$ de sorte que $\vec{B} = \vec{0}$ dans tout le matériau et $\chi = -1$.

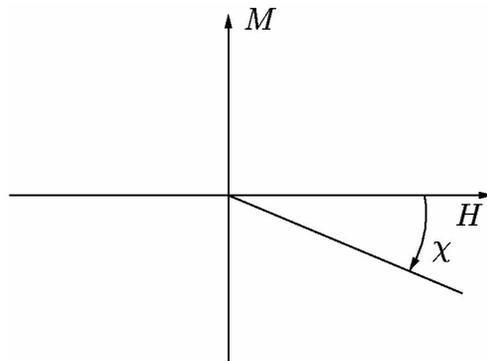


FIG. 4.7 – Variation sous champ magnétique de l'aimantation d'une substance diamagnétique.

Paramagnétisme

Le paramagnétisme s'observe dans des substances dont tout ou partie des atomes portent un moment magnétique non nul mais dont les atomes n'interagissent pas entre eux. Le moment magnétique de ces atomes peut s'orienter librement en l'absence de champ magnétique ce qui résulte en une aimantation globale nulle sous champ magnétique appliqué nul. Sous l'action d'un champ magnétique, il y a une compétition entre le champ magnétique qui tend à aligner les moments magnétiques selon sa direction et l'agitation thermique qui tend à rendre aléatoire la distribution des directions des moments magnétiques. Plus la valeur du champ magnétique est grande plus les moments magnétiques s'alignent jusqu'à la saturation totale de la substance (tous les moments parallèles au champ magnétique appliqué). La valeur de χ est positive et de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-3} à température ambiante (figure 4.8).

Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme s'observe dans des substances dont tout ou partie des atomes portent un moment magnétique permanent et interagissent fortement entre eux. On dit qu'il y a un échange positif qui tend à aligner les moments magnétiques d'atomes voisins. Ce comportement n'est observé qu'au-dessous d'une température appelée température de Curie

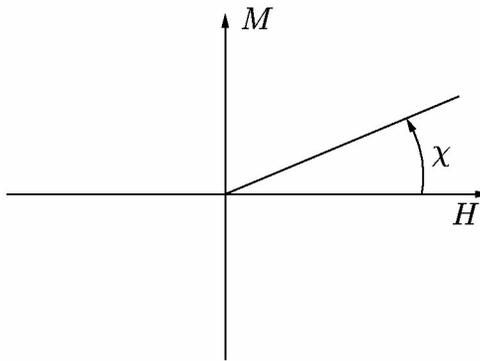


FIG. 4.8 – Variation sous champ magnétique de l'aimantation d'une substance paramagnétique.

(T_C). Au-delà, l'agitation thermique est plus forte que l'échange (figure 4.9) et le matériau est alors paramagnétique.

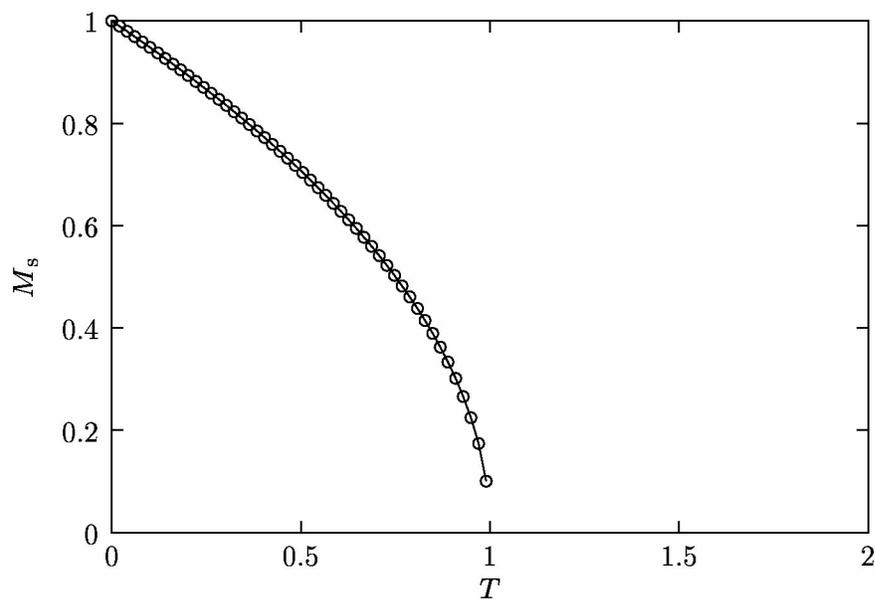


FIG. 4.9 – Variation de l'aimantation spontanée avec la température.

Ainsi, au-dessous de T_C , on peut observer une aimantation spontanée non nulle (cas des aimants permanents). Pour autant, un matériau ferromagnétique peut présenter une aimantation globale nulle. Il est en fait divisé en domaines (domaines de Weiss), chacun d'aimantation non nulle mais d'orientations différentes d'un domaine à l'autre (figure 4.10).

Ce fort échange a pour effet, qu'une fois l'aimantation saturée, si l'on réduit à zéro le champ magnétique appliqué l'aimantation rémanente est non nulle. Pour obtenir une aimantation nulle, il faut alors appliquer un champ opposé à \vec{M} d'intensité H_c , appelé champ coercitif (figure 4.11).

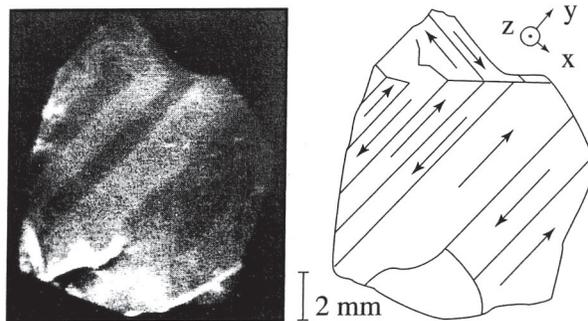


FIG. 4.10 – Gauche : domaines de Weiss observés expérimentalement (par topographie aux neutrons polarisés). Droite : représentations schématiques de la division en domaines. [151]

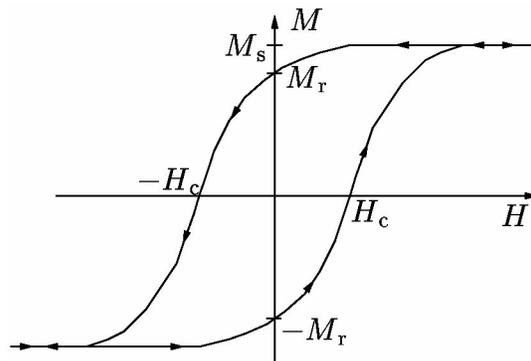


FIG. 4.11 – Variation sous champ magnétique de l'aimantation d'une substance ferromagnétique.

4.2.3 Anisotropie magnétique dans les matériaux ferromagnétiques

À partir de ce point, tous les matériaux considérés sont supposés ferromagnétiques.

Anisotropie magnéto-cristalline

Le moment magnétique d'un atome isolé sous champ magnétique appliqué nul peut s'orienter librement dans n'importe quelle direction de l'espace. En revanche, l'orientation du moment magnétique d'un atome d'un cristal sera favorisé le long de certains axes cristallographiques. En effet, le champ cristallin (qui prend son origine dans la perte de symétrie lors du passage de l'atome isolé au cristal) favorise l'orientation du moment orbital, et donc du moment de spin via l'interaction spin-orbite, selon certaines directions cristallographiques. Dans un cristal, il existe donc des axes de facile et de difficile aimantations.

Symétrie uniaxiale. On parle de symétrie uniaxiale, lorsqu'il n'existe qu'un seul axe principal d'aimantation (approximation à l'ordre 2 des symétries hexagonale, quadratique et rhomboédrique). La densité d'énergie libre d'anisotropie magnétocristalline prend alors

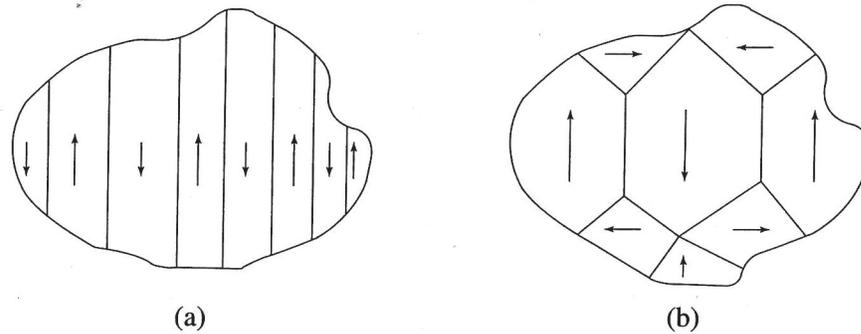


FIG. 4.12 – a) domaines de Weiss dans un cristal à symétrie uniaxe. b) domaines de Weiss dans un cristal à symétrie cubique. [151]

la forme suivante

$$f_{\text{mc}} = K_{\text{mc}} \sin^2 \theta \quad (4.7)$$

où θ est l'angle formé entre l'aimantation et l'axe principal d'aimantation et K_{mc} ($\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$) une constante. Ainsi, si K_{mc} est positif, l'aimantation a tendance à s'aligner selon l'axe principal, ce qui en fait un axe de facile aimantation. En revanche si K_{mc} est négatif, l'aimantation a tendance à se placer dans le plan perpendiculaire à l'axe principal, qui est donc un axe de difficile aimantation.

Symétrie cubique. Lorsque les axes principaux d'aimantation forment un trièdre orthogonal (par exemple, les axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$), on parle de symétrie cubique. En désignant par α_1 , α_2 et α_3 les cosinus des angles formés par chacun des axes principaux avec l'aimantation, on définit à l'ordre 4, la densité d'énergie libre d'anisotropie magnéto-cristalline

$$f_{\text{mc}} = K_{\text{mc}} (\alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_2^2) \quad (4.8)$$

où K_{mc} ($\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$) une constante. Ainsi, si K_{mc} est positif, l'aimantation a tendance à s'aligner selon l'un des axes principaux. Dans le cas contraire, l'aimantation a tendance à s'éloigner le plus possible de ces trois axes et s'aligne donc préférentiellement selon l'axe $[111]$.

Anisotropie de forme

Tout échantillon aimanté de taille finie subit ce que l'on appelle champ démagnétisant. Le champ démagnétisant est un champ magnétique qui s'oppose à l'aimantation de l'échantillon. Il est l'équivalent du champ dépolarisant observé sur un échantillon polarisé en électrostatique.

Exemple simple. Pour comprendre l'effet de la forme d'un échantillon sur l'aimantation de celui-ci, nous allons considérer un échantillon magnétique de forme cylindrique placé à l'intérieur d'un solénoïde (n spires par mètre, parcouru par un courant d'intensité i) dont les axes de révolution sont confondus (figure 4.13).

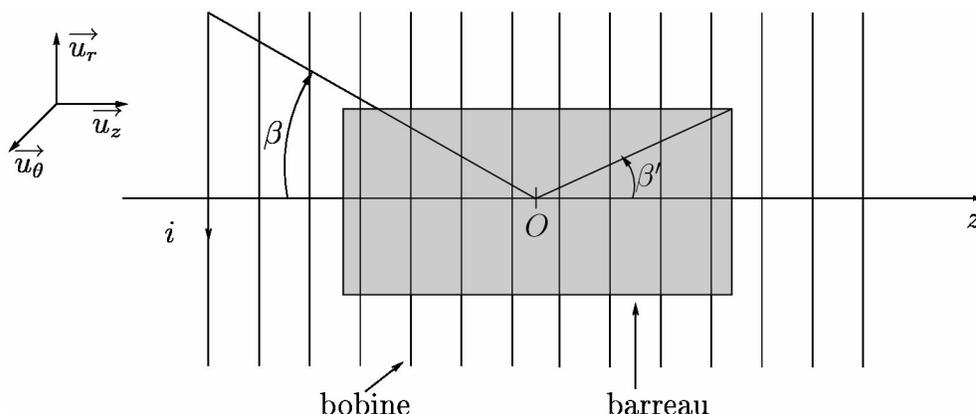


FIG. 4.13 – Schéma du barreau magnétique et de la bobine.

1^{er} cas : solénoïde seul. Le champ magnétique en O vaut

$$\vec{H}_0(O) = ni \cos \beta \vec{u}_z \quad (4.9)$$

et le champ d'induction magnétique vaut

$$\vec{B}_0(O) = \mu_0 ni \cos \beta \vec{u}_z \quad (4.10)$$

2^e cas : solénoïde plus barreau. Le barreau possède une aimantation \vec{M} . Ceci est équivalent à une nappe de courant orthoradiale $\vec{j}_s = M \vec{u}_\theta$. Ainsi le champ d'induction magnétique total en O vaut

$$\vec{B}(O) = (\mu_0 ni \cos \beta + \mu_0 M \cos \beta') \vec{u}_z \quad (4.11)$$

En O , dans le barreau le champ magnétique qui vaut $\vec{H}(O) = \frac{\vec{B}(O)}{\mu_0} - \vec{M}$ a pour expression :

$$\begin{aligned} \vec{H}(O) &= [ni \cos \beta + M(\cos \beta' - 1)] \vec{u}_z \\ \vec{H}(O) &= \vec{H}_0 + \vec{H}_d \end{aligned} \quad (4.12)$$

où $\vec{H}_d = -M(1 - \cos \beta') \vec{u}_z$ est appelé champ démagnétisant car il est de sens opposé à \vec{H}_0 . En utilisant le fait que $\vec{M} = \chi \vec{H}(O)$ on obtient que

$$\vec{M} = \frac{\chi}{1 + \chi(1 - \cos \beta')} \vec{H}_0 \quad (4.13)$$

On observe donc que \vec{M} est plus faible que la valeur attendue en l'absence de champ démagnétisant (valeur attendue : $\chi \vec{H}_0$). On note que plus β' est petit, échantillon long selon l'axe z , plus \vec{M} est grand et inversement dans le cas où β' est proche de $\pi/2$, échantillon petit selon l'axe z .

Cet exemple permet de comprendre qu'il est plus facile d'aimanter un échantillon selon sa grande dimension que selon sa petite dimension. On parle alors d'« anisotropie de forme ».

Cas général. Dans le cas d'un échantillon de forme quelconque, le calcul du champ démagnétisant n'est pas aussi simple. On peut montrer qu'il a la forme suivante

$$\vec{H}_d = -[N_d]\vec{M} \quad (4.14)$$

où $[N_d]$ est un tenseur d'ordre 2. Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution (de grand axe selon z), le tenseur $[N_d]$ est diagonal dans la base rapportée aux axes principaux de l'ellipsoïde. Si l'on note $2a$ la longueur du grand axe de cet ellipsoïde, $2b$ le diamètre de celui-ci et $r = a/b$, grandeur que l'on appelle « rapport d'aspect », on a

$$N_{zz} = N_{//} = \begin{cases} \frac{1}{r^2 - 1} \left[\frac{r}{\sqrt{r^2 - 1}} \text{Argch}(r) - 1 \right] & r > 1 \\ \frac{1}{1 - r^2} \left[1 - \frac{r}{\sqrt{1 - r^2}} \text{Arccos}(r) \right] & r < 1 \\ 1/3 & r = 1 \end{cases} \quad (4.15)$$

$$N_{xx} = N_{yy} = N_{\perp} = \frac{1 - N_{//}}{2} \quad (4.16)$$

La densité d'énergie libre de champ démagnétisant vaut

$$f_{\text{dém}} = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_d = \mu_0 \left([N_d] \vec{M} \right) \cdot \vec{M} \quad (4.17)$$

Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution $f_{\text{dém}}$ prend la forme suivante

$$f_{\text{dém}} = \mu_0 M_s^2 [N_{//} + (N_{\perp} - N_{//}) \sin^2 \theta] \quad (4.18)$$

où θ est l'angle entre l'axe z et l'aimantation et M_s est la norme du vecteur \vec{M} . On peut simplifier cette expression en retirant le terme constant pour obtenir finalement

$$f_{\text{dém}} = \mu_0 M_s^2 (N_{\perp} - N_{//}) \sin^2 \theta \quad (4.19)$$

Si r est supérieur à 1, particule allongée selon l'axe z , alors $N_{\perp} - N_{//}$ est positif et $f_{\text{dém}}$ sera minimal pour $\theta = 0$; l'aimantation s'oriente préférentiellement selon l'axe z . Dans le cas contraire, particule écrasée selon l'axe z , l'aimantation est préférentiellement dans le plan perpendiculaire à l'axe z . On note par convenance $K_f = \mu_0 M_s^2 (N_{\perp} - N_{//})$, que l'on appelle constante d'anisotropie de forme.

Domaines et parois

On a vu qu'un matériau ferromagnétique se présente sous la forme de domaines de Weiss séparés par des parois. L'aimantation est non nulle dans chaque domaine mais varie d'un domaine à l'autre et ceci résulte en une aimantation globalement nulle. La création de domaines d'aimantations différentes provient de la compétition entre l'énergie d'échange qui tend à aligner les moments magnétiques deux à deux (interaction de courte portée) et l'interaction dipolaire qui tend à désaligner les moments magnétiques deux à deux (interaction de longue portée). La taille des domaines résulte du compromis entre ces deux interactions.

Un cas particulier est le cas des nanoparticules. Si la taille d'une particule est inférieure à la taille d'un domaine magnétique, elle sera alors dite « monodomaine ». Elle présentera dans ce cas un moment magnétique non nul. On peut estimer la longueur de domaine, en calculant l'énergie d'une particule dans le cas où elle est monodomaine puis dans le cas où elle est bidomaine. La longueur de domaine l_{sd} est définie comme étant la longueur telle que ces deux énergies sont égales. On trouve [152]

$$l_{sd} = 6\pi \frac{\sqrt{A_{ex} K_{mc}}}{\mu_0 M_s^2} \quad (4.20)$$

où A_{ex} ($J.m^{-3}$) est la constante d'échange qui caractérise l'interaction entre moments magnétiques voisins, M_s ($A.m^{-1}$) est l'aimantation mesurée à saturation.

4.2.4 Processus d'aimantation

Cycles d'aimantation

Un des outils majeurs pour sonder les propriétés magnétiques d'un échantillon donné est de tracer ce qu'on appelle un cycle d'aimantation. Le principe en est simple : on applique un champ magnétique \vec{H} de direction constante dont l'intensité suit un cycle $0 \rightarrow H_{max} \rightarrow -H_{max} \rightarrow H_{max}$ et ce, par pas de champ magnétique δH . Tout au long du cycle, on mesure l'aimantation M de l'échantillon (où M est la projection de \vec{M} sur la direction de \vec{H}). On peut ensuite tracer un graphique représentant M en fonction de H . La forme de ce cycle donne des renseignements immédiats tels que le champ coercitif ou l'aimantation à rémanence.

Modèle de Stoner et Wolfarth

Dans cette section, nous allons exposer un des modèles les plus célèbres permettant de décrire le cycle d'aimantation d'une particule ferromagnétique monodomaine de symétrie uniaxe à $T = 0$ K (figure 4.14). Ce modèle est célèbre, car il est relativement simple et permet de comprendre la physique du problème. Bien sûr, il n'est pas assez complexe pour décrire tous les cycles d'aimantation observés expérimentalement mais a servi de base à des modèles plus élaborés.

La densité d'énergie libre vaut :

$$f(\theta) = K \sin^2(\theta - \theta_0) - HM_s \cos \theta \quad (4.21)$$

avec $K = K_{mc} + K_f$. En posant $h = HM_s/(2K)$, on simplifie le problème en travaillant avec l'énergie libre réduite \tilde{f}

$$\tilde{f}(\theta) = \sin^2(\theta - \theta_0) - 2h \cos \theta \quad (4.22)$$

Le problème réside donc en trouver pour chaque valeur de h , la ou les valeurs de θ correspondant à des configurations stables, *i.e.* les valeurs de θ telles que $f'(\theta) = 0$ et $f''(\theta) > 0$.

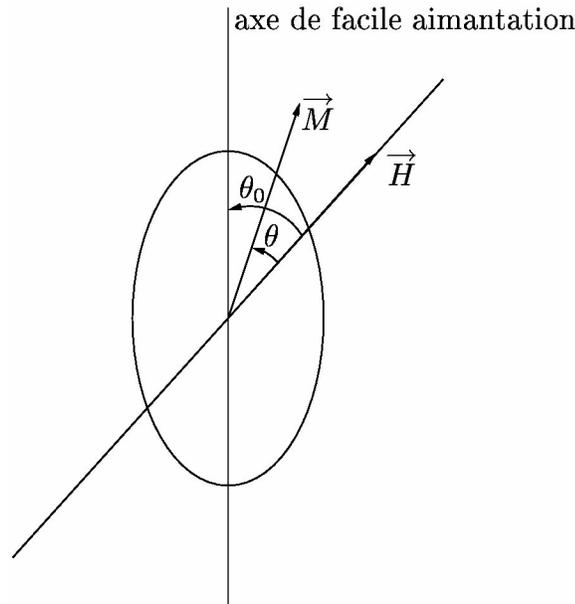


FIG. 4.14 – Schéma de principe du modèle de Stoner et Wolfarth.

Cas $\theta_0 = 0$. Dans ce cas, on a

$$\tilde{f}(\theta) = \sin^2 \theta - 2h \cos \theta \quad (4.23)$$

$$\tilde{f}'(\theta) = 2 \sin \theta \cos \theta + 2h \sin \theta \quad (4.24)$$

$$\tilde{f}''(\theta) = 2(2 \cos^2 \theta + h \cos \theta - 1) \quad (4.25)$$

1^{er} cas : $h > 1$. Alors, la seule solution stable est $\theta = 0$, ce qui correspond à un alignement de l'aimantation avec le champ magnétique appliqué.

2^e cas : $h < -1$. Alors, la seule solution stable est $\theta = \pi$, ce qui correspond à un alignement de l'aimantation avec le champ magnétique appliqué.

3^e cas : $|h| \leq 1$. Alors, il existe deux solutions stables $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$. Ainsi, la valeur physique de θ dépend de l'histoire de l'aimantation. Imaginons que l'on parte d'une situation où $h > 1$ alors, $\theta = 0$. On fait ensuite diminuer le champ magnétique. La solution $\theta = 0$ restant stable tant que $h > -1$, l'aimantation restera inchangée jusqu'à cette valeur de h puis basculera vers $\theta = \pi$ à $h = -1$. Un raisonnement analogue peut être construit lorsque l'on passe de $h < -1$ à $h > 1$. Ainsi dans la zone $|h| < 1$, la valeur de l'aimantation dépend de son histoire.

Ainsi, dans le cas $\theta_0 = 0$, on observe une rémanence réduite valant $m_r = M_r/M_s = 1$ et un champ coercitif $h_c = 1$ (figure 4.15).

Cas $\theta_0 = \pi/2$. Dans ce cas, on applique la même méthode que précédemment et on obtient que pour $h > 1$, $\theta = 0$, $h < -1$, $\theta = \pi$ et $|h| < 1$, $\theta = \text{Arccos}(h)$. On observe donc une rémanence valant $m_r = 0$ et un champ coercitif $h_c = 0$ (figure 4.15).

Cas $0 < \theta_0 < \pi/2$. Dans ce cas intermédiaire, la rémanence se situe entre 0 et 1, de même que le champ coercitif. De manière générale, on montre que (figure 4.15)

$$m_r(\theta_0) = |\cos \theta_0| \quad 0 \leq \theta_0 \leq \pi \quad (4.26)$$

et que

$$h_c = \begin{cases} [\cos^{2/3} \theta_0 + \sin^{2/3} \theta_0]^{-3/2} & 0 \leq \theta_0 \leq \pi/4 \text{ et } 3\pi/4 \leq \theta_0 \leq \pi \\ |\sin \theta_0 \cos \theta_0| & \pi/4 \leq \theta_0 \leq 3\pi/4 \end{cases} \quad (4.27)$$

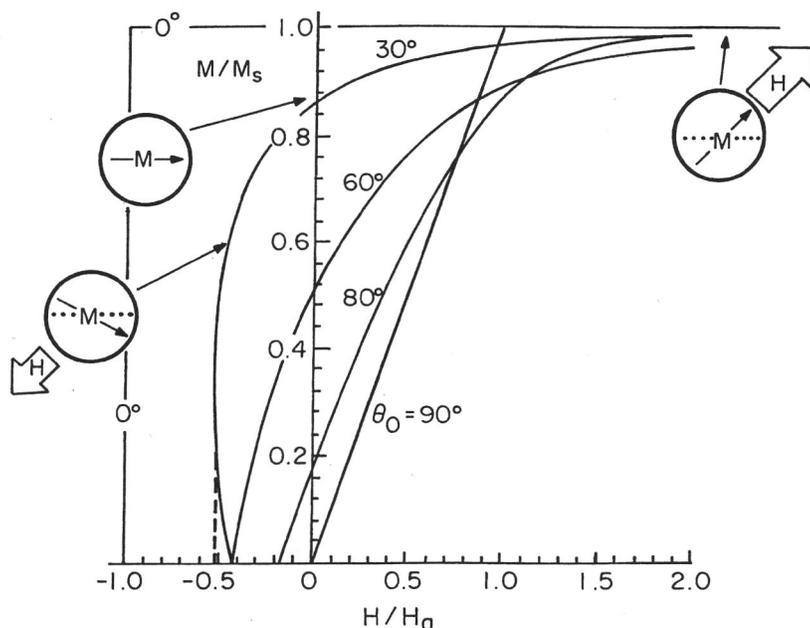


FIG. 4.15 – Solutions du modèle de Stoner et Wolfarth pour les différentes valeurs de θ_0 ($H/H_a = h$). [128]

Dans le cas d'une assemblée de particules uniaxes d'axe facile distribué aléatoirement, on obtient $m_r = 0,5$ et $h_c = 0,5$ (figure 4.16).

Autres modèles

D'autres modèles de processus d'aimantation existent telles que l'« enroulement », le « flambage », l'« éventail » et l'« effet domino » (figure 4.17). Tous ces modèles s'appliquent à des particules monodomaines et prédisent en général des champ coercitifs plus faibles que ceux prédits par le modèle de Stoner et Wolfarth car ils permettent une rotation plus facile de l'aimantation.

4.2.5 Superparamagnétisme

Le modèle de Stoner et Wolfarth (pour $\theta_0 = 0$ et $h = 0$) prédit le profil d'énergie représenté sur la figure 4.18 en fonction de θ , angle entre \vec{M} et l'axe de facile aimantation.

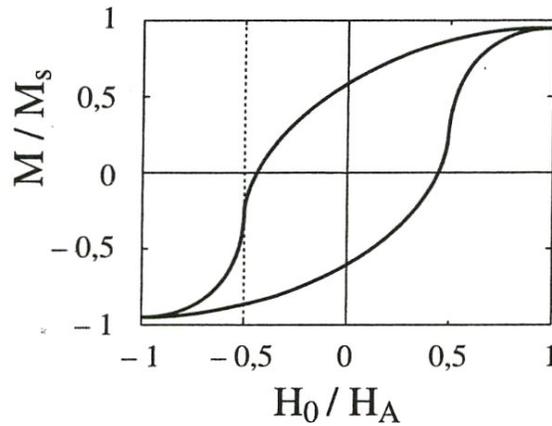


FIG. 4.16 – Cycle d'hystérésis prévu par le modèle de Stoner et Wolfarth ($H_0/H_a = h$).[151]

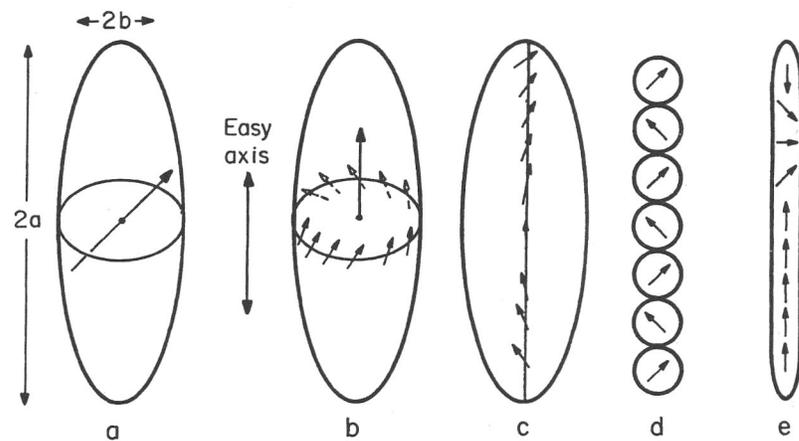


FIG. 4.17 – Différents modes de retournement de l'aimantation : a) Stoner et Wolfarth, b) enroulement, c) flambage, d) éventail, e) effet domino.

Dans ce cas, l'aimantation est soit selon $\theta = 0$ soit selon $\theta = \pi$. À $T = 0$ K, l'aimantation est donc confinée dans un de ces deux états et ne peut changer. En revanche, à $T > 0$ K sous l'effet de l'agitation thermique, la situation est différente. En effet, il existe alors une probabilité non nulle proportionnelle à $\exp[-KV/(k_B T)]$ que l'aimantation passe d'une configuration à l'autre ($\theta = 0 \rightarrow \theta = \pi$) ou ($\theta = \pi \rightarrow \theta = 0$). Le temps caractéristique associé à ce phénomène vaut $\tau = \tau_0 \exp[KV/(k_B T)]$ où τ_0 est de l'ordre de 10^{-9} s pour les matériaux courants [132].

Ainsi, plus la température augmente, plus τ diminue et, donc, l'aimantation moyenne également. On observe expérimentalement que l'aimantation suit la loi suivante en fonction du temps : $M(t) = M_0 \exp(-t/\tau)$. Si τ est significativement plus petit que le temps de mesure alors l'aimantation mesurée de la particule sera quasi-nulle sous champ nul bien qu'elle soit ferromagnétique. Ce phénomène est appelé superparamagnétisme car il s'ap-

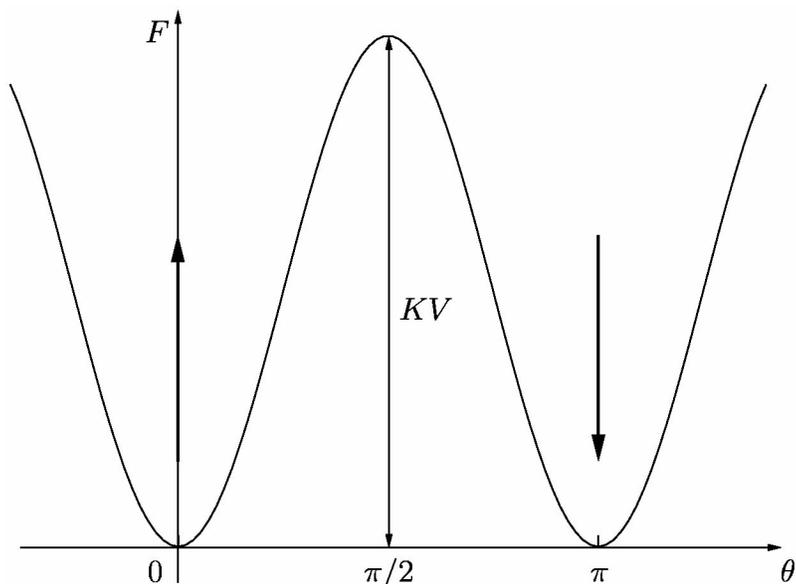


FIG. 4.18 – Profil d'énergie libre dans le modèle de Stoner et Wolfarth ($\theta_0 = 0$ et $h = 0$). V est le volume de la particule.

parente au paramagnétisme au niveau de la forme des cycles d'aimantation (rémanence et champ coercitif nuls), mais en diffère de manière fondamentale car son origine microscopique est totalement différente de celle du paramagnétisme (dans le cas du paramagnétisme les moments magnétiques sont tous indépendants les uns des autres alors que le superparamagnétisme est un phénomène collectif).

On prend comme convention de dire qu'une particule est superparamagnétique lorsque τ est supérieur à 100 s, ce qui implique

$$\frac{KV}{k_B T} > \ln \frac{\tau}{\tau_0} = \ln[10^{11}] \simeq 25 \quad (4.28)$$

soit

$$KV > 25k_B T \quad (4.29)$$

On définit ainsi à volume donné V , la température de blocage $T_B = \frac{KV}{25k_B}$, au-delà de laquelle la particule a un comportement superparamagnétique. De même, à température donné T , on définit le volume de blocage $V_B = \frac{25k_B T}{K}$, en-deçà duquel la particule a un comportement superparamagnétique.

4.3 Résultats expérimentaux

4.3.1 Résultats antérieurs

Dans cette section nous présentons les résultats expérimentaux obtenus par C.S. Cojocar lors de sa thèse de doctorat effectuée dans ce laboratoire sous la direction de F. Le Nor-

mand [69] concernant les propriétés magnétiques de nanoparticules insérées dans des nanotubes de carbone orientés perpendiculairement à un substrat plan. Le catalyseur utilisé au cours de la croissance, ferromagnétique comme le fer, le cobalt ou leur alliage, est ici utilisé pour ses propriétés magnétiques ultérieures. Nous allons d'abord présenter la technique de préparation des échantillons puis leurs caractéristiques magnétiques.

Préparation des échantillons

Les substrats utilisés pour cette étude sont des substrats plans de Si(100) sur lesquels une couche de SiO₂ a été déposée par plasma ECR. Une couche de Co d'environ 2,5 nm est ensuite évaporée d'une cellule d'effusion connectée au réacteur DC HF CCVD (Décomposition catalytique en phase vapeur activée par filaments chauds en décharge continue) où la couche métallique est soumise à un processus de réduction et d'agglomération en particules par réduction thermique sous vide et sous flux de H₂ suivi par une réduction sous un plasma DC HF CCVD.

Les images topographiques (figure 4.19) enregistrées sur un substrat équivalent indiquent une distribution des nanoparticules dont le diamètre moyen est de l'ordre de 15 ± 5 nm pour une épaisseur moyenne de 12 nm.

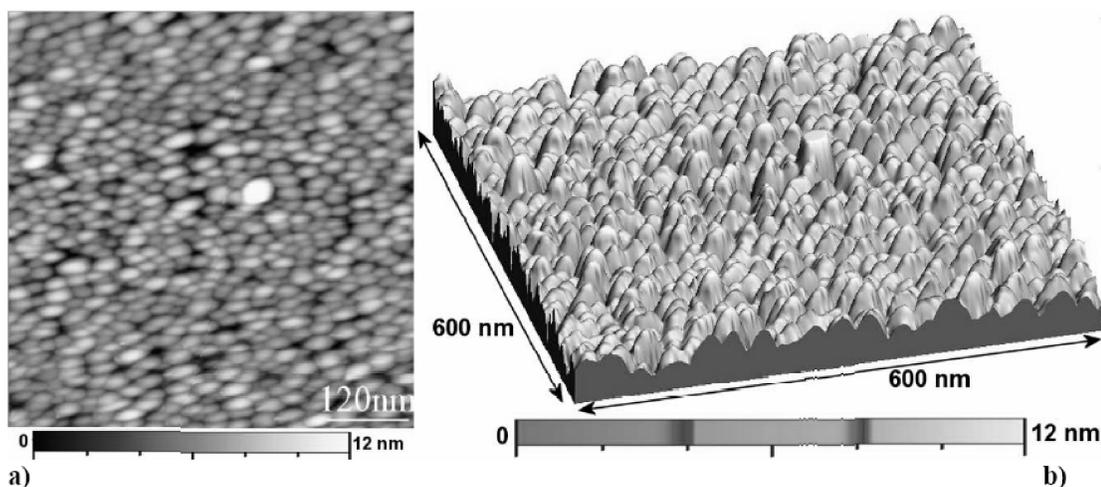


FIG. 4.19 – Images topographiques mesurées à l'AFM de l'échantillon.

Les clichés MEB et MET (figure 4.20) pris sur cet échantillon montrent la formation d'un réseau dense et orienté de nanotubes de carbone d'une longueur d'environ $1 \mu\text{m}$ et de diamètres moyens compris entre 15 et 50 nm. Les particules ont des formes effilées avec des longueurs qui vont jusqu'à 250 – 350 nm. La taille des nanotubes est assez étroitement centrée entre 15 et 25 nm. La densité mesurée est de $1,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. En revanche, la distribution des particules de Co est assez difficile à déterminer car les particules sont fortement déformées sous forme de bouchon avec le grand axe perpendiculaire au plan du substrat, la grande face au sommet du tube. Elles se trouvent pour la plupart au sommet du nanotubes en croissance (mode de croissance par le sommet). La diffraction des électrons indiquent que la très grande majorité des particules est monocristalline et de structure cristallographiques

de type cfc, ce qui est attendu après un chauffage à 973 K. Quelques-unes ont une symétrie hexagonale. Au final, ces particules (figure 4.20) ont une anisotropie de forme selon l'axe vertical avec un rapport d'aspect – défini comme le rapport entre la longueur et la largeur de la particule – compris entre 1 et 10.

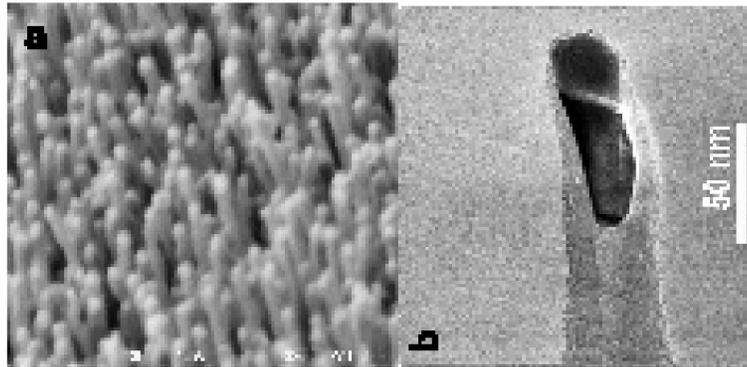


FIG. 4.20 – a) Assemblée de nanotubes de carbone alignés verticalement (observation faite au MEB). b) Nanoparticule encapsulée au sommet du nanotube (observation faite au MET).

Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) pour deux configurations de mesure : parallèlement ou perpendiculairement au substrat. Des courbes ZFC-FC (Zero Field Cooling – Field Cooling) ont été effectuées entre 2 K et 400 K et indiquent un caractère ferromagnétique des particules de Co encapsulées avec une température de Curie supérieure à 350 K.

Les cycles d'aimantation (figure 4.21) enregistrés dans les deux configurations de mesure à $T = 2$ K et $T = 350$ K présentent une ouverture de cycle entre ± 4 kOe et ± 3 kOe, respectivement. À basse température, on observe une augmentation de la valeur du champ coercitif de $H_c = 725$ Oe et $H_c = 310$ Oe à 350 K, à $H_c = 1050$ Oe et $H_c = 470$ Oe à 2 K, en configurations perpendiculaire et parallèle, respectivement. Cette augmentation du champ coercitif suit une évolution attendue avec la température pour le cobalt. En effet pour le cobalt massif, l'évolution du champ coercitif entre 350 K et 2 K est de 60 % alors qu'elle est ici de 45 % et de 52 %, respectivement. Elle met en évidence l'absence d'une couche oxydée qui aurait pu induire une augmentation du champ coercitif. Par ailleurs si l'on compare les valeurs à 350 K avec le cobalt massif hcp on trouve des valeurs du champ coercitif légèrement inférieures (725 Oe contre 800 – 1000 Oe pour Co hcp).

Si les analyses par diffraction d'électrons ont mis en évidence le caractère cfc des particules de Co l'allure des courbes d'hystérésis ($M_r/M_s = 0,42$ en configuration perpendiculaire) ne correspond pas à un ensemble des particules ferromagnétiques cubiques avec une anisotropie magnétocristalline ($M_r/M_s = 0,8$) mais se rapproche plus des courbes attendues pour un ensemble de particules cfc avec une forte anisotropie uniaxiale dont le retournement de l'aimantation se produit par rotation uniforme des moments magnétiques [153] ($M_r/M_s = 0,5$). De plus la diminution du champ coercitif et de l'aimantation rémanente

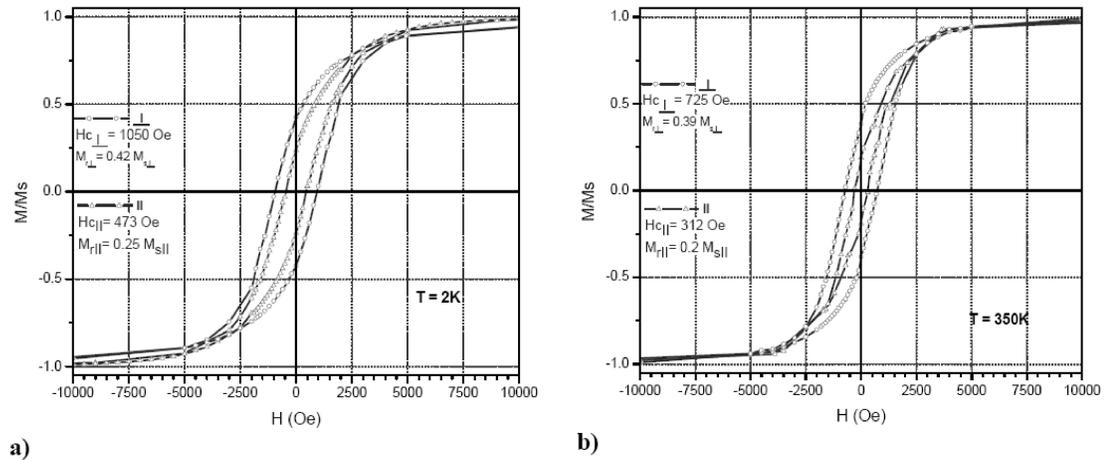


FIG. 4.21 – Cycles d'hystérésis enregistrés en configurations parallèle et perpendiculaire à $T = 2\text{ K}$ (a) et à $T = 350\text{ K}$ (b).

mesurée en configuration parallèle $M_r/M_s = 0,2$ indique que l'axe de facile aimantation est dans une direction normale au plan du substrat. L'origine de cette anisotropie est principalement l'anisotropie magnétique de forme car les particules encapsulées présentent un fort rapport d'aspect.

Structure des domaines

Pour mettre en évidence la structure des domaines magnétiques de l'échantillon une série d'analyses par microscopie à force magnétique (MFM) a été effectuée :

1. sur l'échantillon tel qu'il a été synthétisé sans avoir subi aucune histoire magnétique ;
2. sur l'échantillon aimanté sous un champ de 4 kOe appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon (donc parallèle à l'axe de facile aimantation).

Configuration 1. Toutes les images magnétiques sont des images de phase enregistrées en « Lift mode » en parallèle avec les images topographiques sur la même région (figure 4.22). On observe sur les images enregistrées à différents grossissements, la forte indication d'un réseau de pôles magnétiques de dimensions comprises entre 10 et 100 nm. Tous les pôles sont orientés dans la même direction suggérant d'une part que les particules magnétiques sont monodomaines et isolées magnétostatiquement et d'autre part que même le faible champ magnétique de la pointe est suffisant pour induire une aimantation attractive (sans cela les pôles devraient être orientés aléatoirement). La présence de pôles magnétiques d'un diamètre de 100 nm alors que la taille moyenne des particules encapsulées est de 25 nm n'est pas forcément liée à un couplage dipolaire. Cela peut s'expliquer par un problème de résolution car la résolution maximale du microscope qui se situe entre 20 et 30 nm en mode AFM diminue avec l'augmentation de la hauteur de scan durant la détection MFM de phase. Il faut noter que ce système, forêt de nanotubes orientés perpendiculairement,

est très difficile à étudier par AFM, notamment si les hauteurs des nanotubes ne sont pas rigoureusement égales.

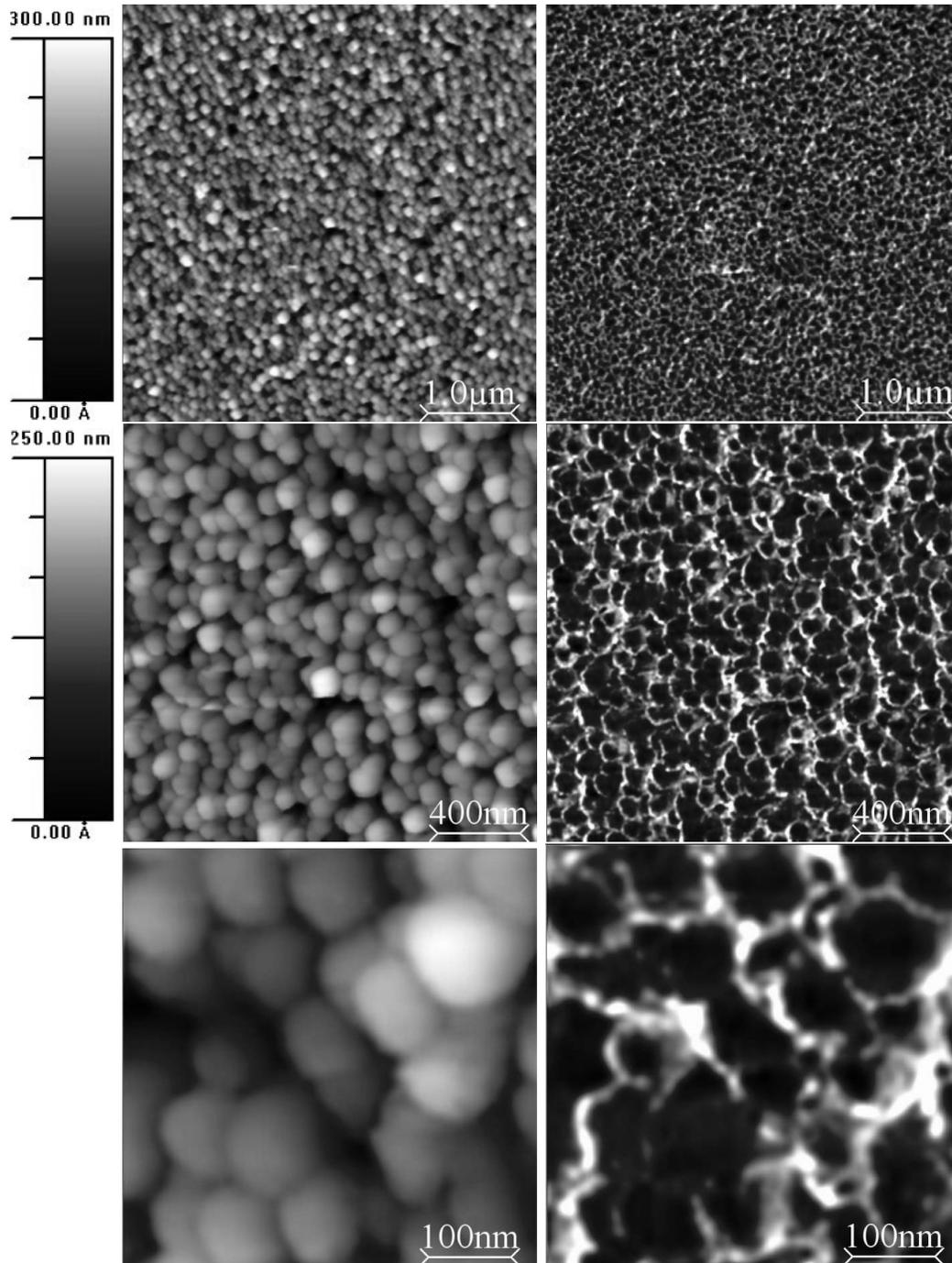


FIG. 4.22 – Images AFM (gauche) et MFM (droite) enregistrées simultanément sur la même zone pour un film de nanofils de Co encapsulés dans des nanotubes de carbone. Échantillon sans histoire magnétique. Hauteur de scan pour les images magnétiques : 500 nm.

Configuration 2. Les images MFM enregistrées sur l'échantillon dans un état rémanent après aimantation le long de l'axe de facile aimantation (parallèle à l'axe long des particules et perpendiculaire au plan du substrat) (figure 4.23) montrent la formation d'un réseau de pôles magnétiques attractifs ou répulsifs selon l'orientation du champ magnétique appliqué par rapport à la direction de l'aimantation de la pointe magnétique. Les dimensions des pôles observées sont comprises entre 10 et 50 nm, ce qui donne une distribution des domaines très proche de la distribution des diamètres de nanoparticules analysées, compte tenu de l'élargissement dû à la pointe et de la difficulté de l'analyse.

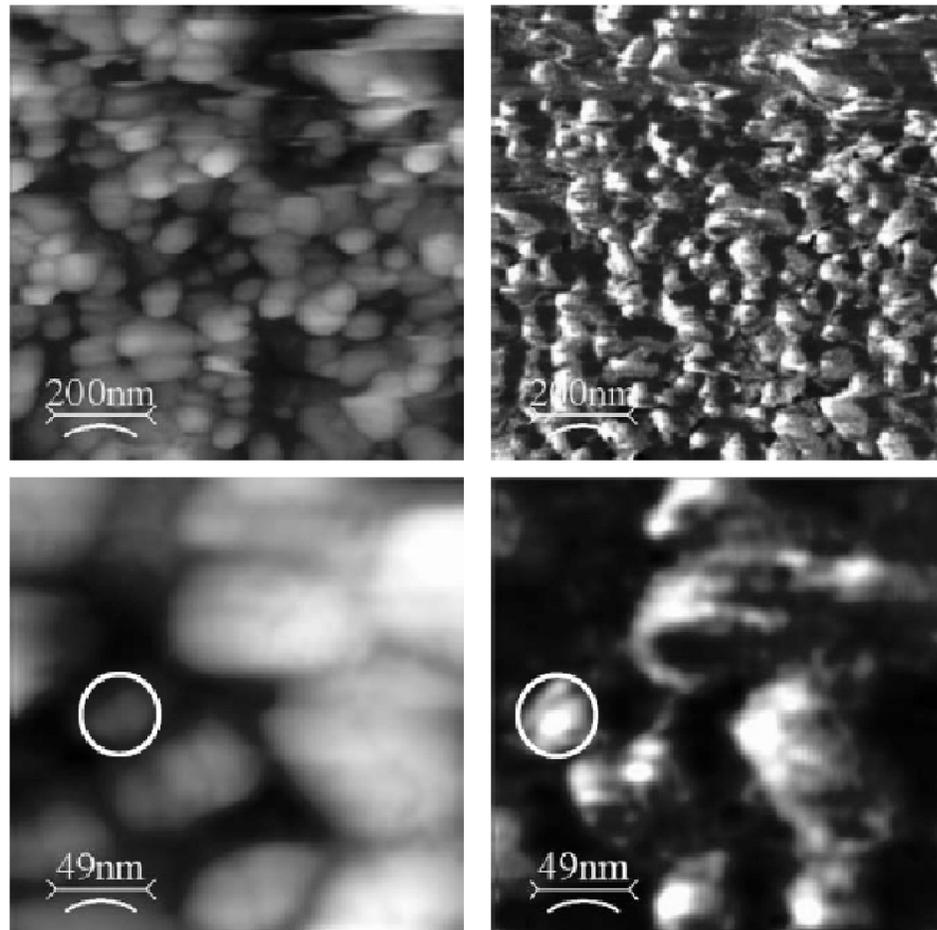


FIG. 4.23 – Images AFM (gauche) et MFM (droite) enregistrées simultanément sur la même zone pour un film de nanofils de Co encapsulés dans des nanotubes de carbone. Échantillon dans un état rémanent après aimantation sous un champ de 0,4 T appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon (parallèle à l'axe de facile aimantation. Hauteur de scan pour les images magnétiques : 100 nm.

Dans aucune des configurations de mesure la formation de domaines magnétiques de dimensions plus importantes que les diamètres des nanoparticules encapsulées n'a été observée. Étant donnée la forte densité ($\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) des nanotubes de carbone et donc des nanoparticules, l'absence d'un couplage entre les nanoparticules voisines pourrait s'expli-

échantillon	substrat	catalyseur	T (°C)	P (mbar)	$C_2H_2 : H_2$	Plasma
CNT@Fe/SiO ₂ /Si(100)	SiO ₂ /Si	Fe	700	15	1 : 4	3 mA × 30 V
CNT@Fe-Co/SiO ₂ /Si(100)	SiO ₂ /Si	Fe ₅₈ Co ₄₂	700	15	1 : 15	2 mA × 10 V

TAB. 4.1 – Tableau récapitulatif des paramètres expérimentaux utilisés lors de la croissance de nanotubes de carbones sur les deux échantillons. Les deux croissances ont été réalisées pendant un temps de 15 mn et une puissance des filaments chauds de 140 W.

quer par l'encapsulation dans les multiparois graphitiques des nanotubes de carbone qui manifestent une susceptibilité diamagnétique importante dans une direction perpendiculaire au plan graphitique (et dans notre cas parallèle au plan de substrat). Ceci pourrait être une origine de l'isolation magnétique observée.

4.3.2 Résultats récents

Dans cette section, nous décrivons les résultats expérimentaux concernant le magnétisme de nanoparticules magnétiques encapsulées dans des nanotubes de carbone obtenus au cours de la présente thèse.

Préparation des échantillons

Deux échantillons ont été préparés : le premier (CNT@Fe/SiO₂/Si(100)) à partir d'un substrat de SiO₂/Si sur lequel a été déposée *ex situ* une couche de Fe d'épaisseur 3 nm par sputtering, le second (CNT@Fe-Co/SiO₂/Si(100)) à partir d'un substrat de SiO₂/Si sur lequel a été déposée *in situ* une couche de Fe₅₈Co₄₂ d'épaisseur 1,2 nm à l'aide d'évaporateurs EFM.

Sur ces deux échantillons a été appliqué un pré-traitement à l'aide d'un plasma d'H₂. Ensuite, on a effectué une croissance de nanotubes à l'aide d'une croissance catalytique en phase vapeur assistée par filaments chauds en courant direct (DC HF CCVD). Les paramètres des deux croissances sont donnés dans le tableau 4.1.

Images MEB et MET

Des clichés au MEB et au MET ont été réalisés sur ces deux échantillons après dépôt de carbone.

On note la présence de nanotubes de carbone verticalement alignés sur l'échantillon CNT@Fe/SiO₂/Si(100) (fig. 4.24). Les images TEM montrent que des particules de Fe sont encapsulées au sommet des nanotubes. Ces particules d'aspect cylindrique ont un diamètre de l'ordre de 15 nm et une hauteur de l'ordre de 60 – 70 nm. Elles présentent donc un rapport d'aspect de l'ordre de 4 – 5.

L'échantillon CNT@Fe-Co/SiO₂/Si(100), quant à lui, est caractérisé par la présence de nanocônes, plutôt que de nanotubes, de carbone dont le sommet renferme une particule de FeCo de forme sphérique de rayon environ égale à 5 nm. Ces particules présentent donc un rapport d'aspect égal à 1.

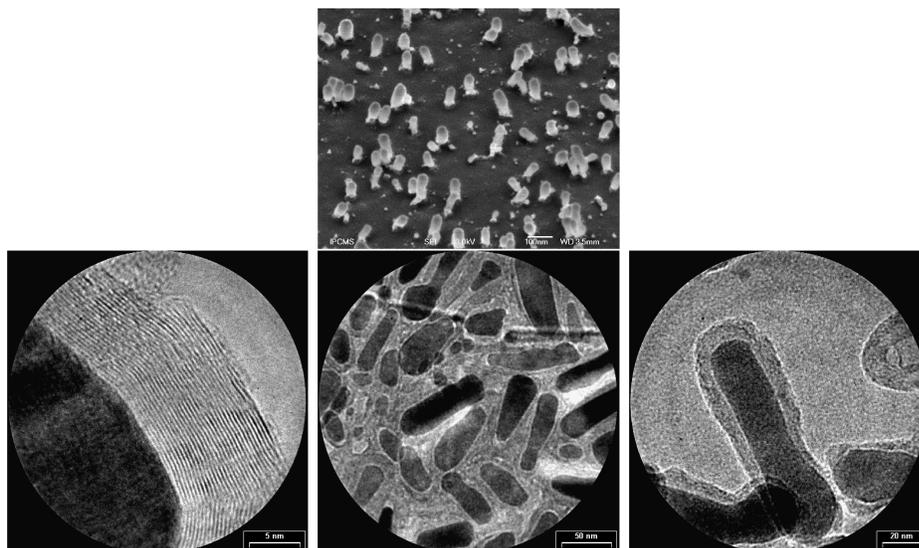


FIG. 4.24 – 1^{re} ligne : observations faite au MEB sur l'échantillon CNT@Fe/SiO₂/Si(100). 2^e ligne : observations faites au MET sur le même échantillon.

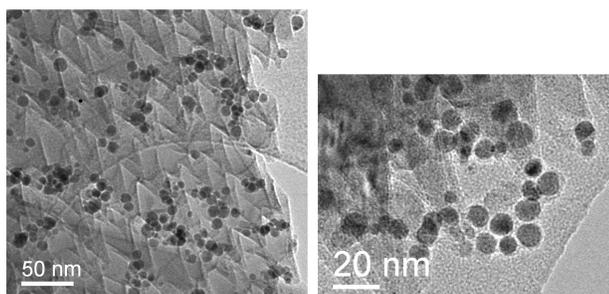


FIG. 4.25 – Observations faites au MET sur l'échantillon CNT@Fe-Co/SiO₂/Si(100) .

Par XPS in situ, nous avons pu mesurer des énergies de liaison du fer et du cobalt compatibles avec la présence majoritaire de ces éléments à l'état métallique : 708-709 eV et 778-779 eV pour les contributions Fe $2p_{1/2}$ et Co $2p_{1/2}$, respectivement. Ces deux échantillons ont été étudiés par SQUIDD et XMCD, cette dernière technique permet d'accéder au moment magnétique total par atome.

Mesures faites au SQUIDD

La figure 4.26 présente les courbes ZFC-FC obtenues sur l'échantillon CNT@Fe/SiO₂/Si(100) par SQUIDD pour une aimantation de 200 Oersteds appliquée dans une configuration parallèle et perpendiculaire au substrat, donc perpendiculaire et parallèle au grand axe des particules de Fe encapsulées, respectivement. On peut noter que ces courbes confirment que le fer présente bien un ferromagnétisme jusqu'à une température de 380 K environ. De plus il y a bien des différences entre les deux configurations. Dans le cas où le champ magnétique

est appliquée de façon parallèle au grand axe des particules, un maximum peu prononcé de la courbe ZFC apparaît à 30 K environ. Il peut être dû à un superparamagnétisme de certaines particules dont le petit axe est inférieur à 10 nm.

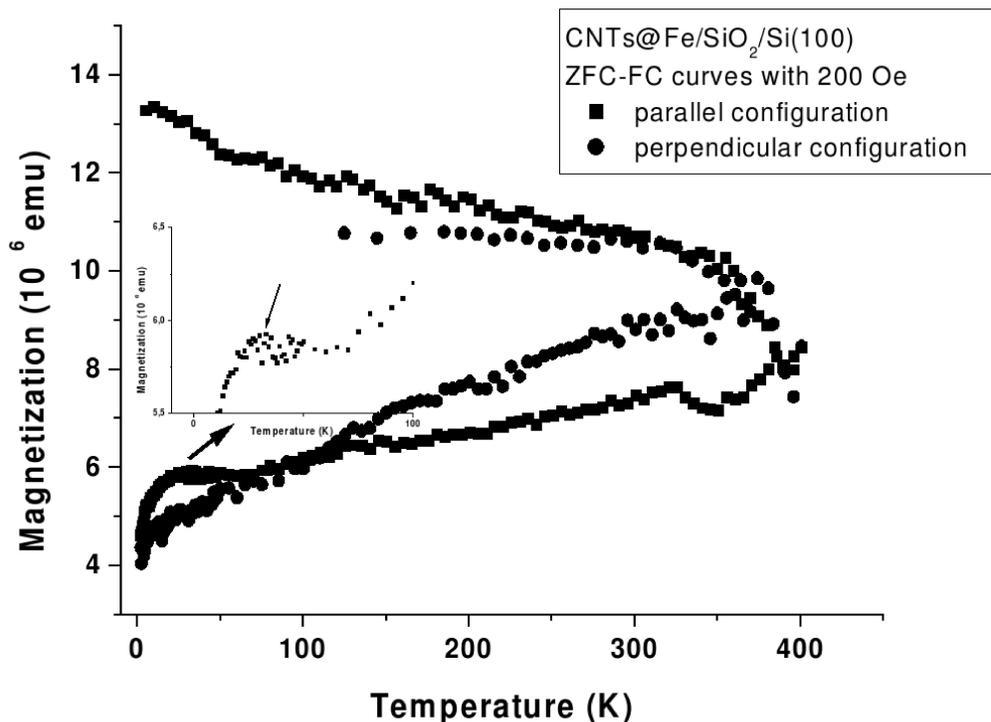


FIG. 4.26 – Échantillon $\text{CNTs@Fe/SiO}_2/\text{Si}(100)$. Courbe ZFC-FC avec 200 Oe. Configurations parallèle (carré) et perpendiculaire (cercle).

Dichroïsme magnétique circulaire

Des expériences de dichroïsme circulaire (XMCD) ont été effectuées sur ces échantillons de manière à sonder la contribution au magnétisme total de chaque atome magnétique.

Nous présentons, d'abord, brièvement le principe de cette technique expérimentale puis nous présenterons les résultats obtenus.

Principe. Nous allons nous attacher à décrire dans ce paragraphe le principe du dichroïsme magnétique du point de vue théorique ainsi que les méthodes permettant de déduire des résultats expérimentaux les valeurs des moments orbitaux et de spin.

Spectroscopie d'absorption de photons X (XAS). Avant de parler du dichroïsme magnétique à proprement dit, il convient de faire quelques rappels sur la spectroscopie d'absorption de photons X (XAS).

La spectroscopie d'absorption de photons X est basée sur l'absorption d'un photon X par un atome. Ceci a pour effet de faire transiter un électron de cœur vers un état inoccupé

juste au-dessus du niveau de Fermi. La section efficace de ce processus peut se calculer à l'aide de la règle d'Or de Fermi (dans le cadre de l'approximation dipolaire)

$$W_{\text{abs}} \propto \sum \left| \langle \varphi_f | \hat{D} | \varphi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (4.30)$$

où φ_f et φ_i sont les états finaux et initiaux de l'atome, E_f et E_i leurs énergies respectives, \hat{D} est l'opérateur dipolaire (rendant compte de l'interaction photon-matière), et $h\nu$ l'énergie du photon incident (de fréquence ν).

L'approximation dipolaire implique les règles de sélection, à savoir que lors d'une transition le moment orbital l ne peut varier que d'une unité et le moment de spin doit rester inchangé : $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta s = 0$.

Notons que la spectroscopie d'absorption de rayons est chimiquement sélective. En effet les longueurs d'onde pour lesquelles la section efficace d'absorption est non négligeable pour un élément donné sont complètement différentes de celles pour un autre élément. Il est donc possible d'accéder à des informations individuelles sur telle ou telle propriété pour chaque élément de façon indépendante.

Une des propriétés intéressantes de cette technique est la contribution au magnétisme total d'un alliage, par exemple, des différents éléments le constituant.

XMCD. Le dichroïsme magnétique circulaire de rayons X (XMCD) a été mis en évidence par G. Schütz *et al.* au seuil K du Fe en 1987 [154]. Le principe de base de ce phénomène est la différence d'absorption pour un matériau magnétique des photons selon leur polarisation (circulaire gauche ou droite); ceci étant une conséquence des règles de sélection.

En effet, selon la polarisation (circulaire gauche ou droite), le photon porte un moment cinétique qui vaut $\pm \hbar$. Ainsi pour un matériau magnétique de transition, lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la bande $3d$ (partiellement remplie) se scinde en une bande de spin majoritaire (spin de sens opposé au champ magnétique) et une bande de spin minoritaire (spin de même sens que le champ magnétique) (figure 4.27). De ce fait la densité d'états libres au niveau de Fermi sera plus importante pour les spins minoritaires. Les règles de sélection imposent qu'un type de polarisation donnée ne pourra interagir qu'avec une orientation de spin donnée. Ce faisant, pour un champ magnétique donné, l'interaction entre le matériau et la lumière sera dépendante de la polarisation de la lumière incidente. Cette différence d'absorption permet de rendre compte des propriétés magnétiques d'un matériau donné [155].

Il est possible, à partir des deux spectres d'absorption de photons X, mesurés pour deux polarisations différentes (circulaire gauche et droite) que l'on notera $\mu_+(\omega)$ et $\mu_-(\omega)$ (où ω est la pulsation du photon incident, de déduire pour un élément donné sa contribution par atome au magnétisme de l'ensemble du matériau. Il est même possible de dissocier la contribution du moment de spin et du moment orbital. Chen *et al.* ont défini « les règles de sommes » qui permettent de calculer à partir de ces deux spectres ces deux grandeurs [156].

On définit le signal XAS comme étant la somme $\mu_+ + \mu_-$ et le signal MCD comme étant

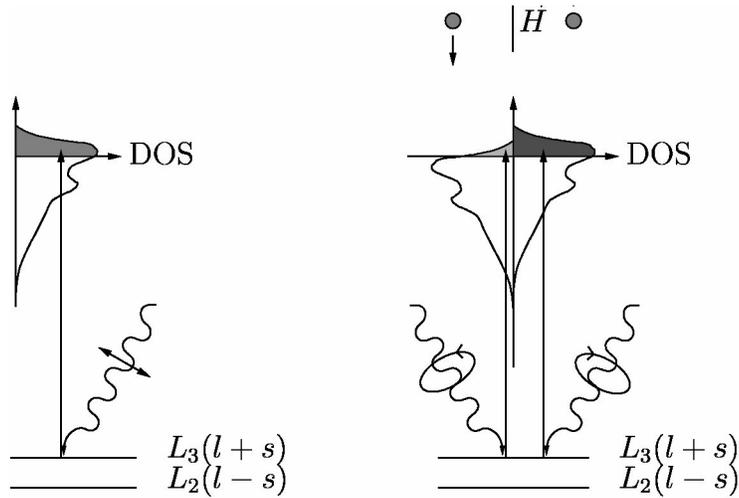


FIG. 4.27 – a) Transition électronique au seuil L . b) Dans le cas où un champ magnétique H est appliqué la bande d se scinde en 2 sous-bandes correspondant chacune à un sens pour le spin (« up » ou « down »). Ceci a pour conséquence d'introduire une dissymétrie dans le nombre d'états vacants dans la bande d selon la valeur du spin. [155]

la différence $\mu_+ - \mu_-$. On définit ensuite trois variables p , q et r , de la manière suivante

$$p = \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega \quad (4.31)$$

$$q = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega \quad (4.32)$$

$$r = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega \quad (4.33)$$

Ces trois intégrales sont reprises sur le schéma. Les moments orbitaux et de spin se déduisent selon les formules suivantes

$$m_{\text{orb}} = -\frac{4q}{3r}(10 - n_{3d}) \quad (4.34)$$

$$m_{\text{spin}} = -\frac{6p - 4q}{r}(10 - n_{3d}) \quad (4.35)$$

où n_{3d} est le nombre d'électrons occupant la couche $3d$.

Résultats expérimentaux. Dans cette section nous présentons les résultats des analyses XMCD réalisées sur les deux échantillons sus-cités. Les mesures ont été réalisées au synchrotron BESSY (Berlin) en collaboration avec Christine Boeglin. La température est de 200 K et le champ appliqué, à l'aide de bobines supraconductrices, est de 2 T.

Échantillon CNT@Fe/SiO₂/Si(100). Sur la figure 4.29, nous présentons un exemple de résultats obtenus.

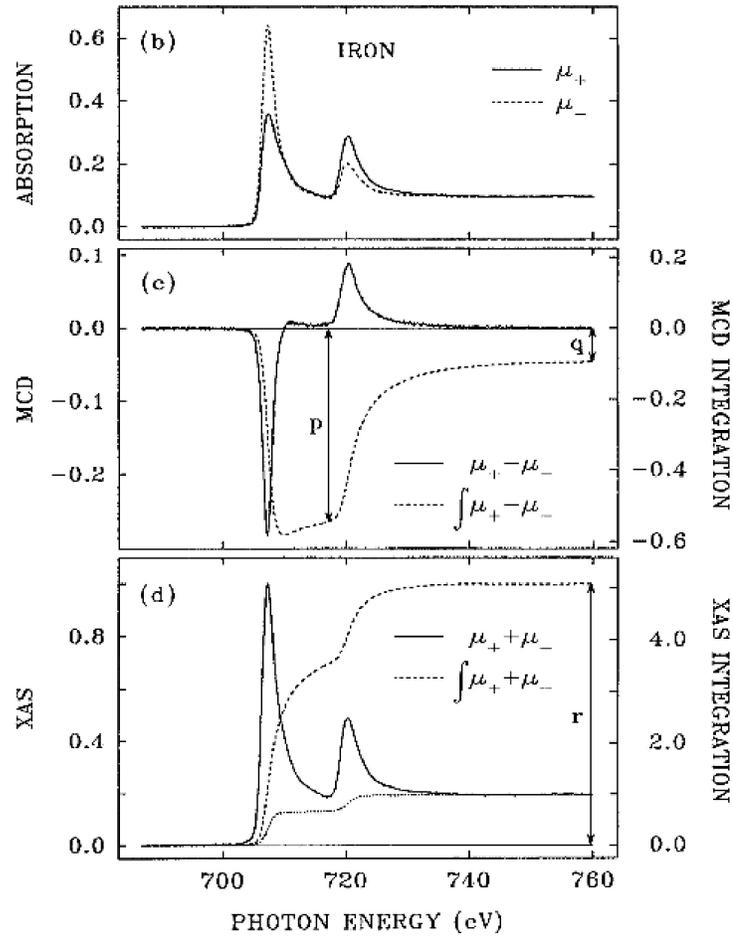


FIG. 4.28 – Signaux XAS et MCD au seuil $L_{2,3}$ du fer. b) Spectre d'absorption XAS. c) Signal MCD. d) Signal XAS. Les variables p , q , et r sur les graphiques c) et d) sont les variables intervenant dans les règles de somme.

Nous obtenons une moyenne de l'ordre de $1,1 \mu_B$ par atome de Fe pour $T = 200$ K. Cette valeur est inférieure à celle attendue pour le Fe atomique ($5 \mu_B \cdot \text{atome}^{-1}$) mais aussi inférieure à celle obtenue par Chen *et al.* [156], de l'ordre de ($4 \mu_B \cdot \text{atome}^{-1}$). On émet l'hypothèse que ceci est dû à la présence de carbone en interstitiels dans la phase fcc du Fer ou bien à la présence locale de carbure en surface dans la particule de Fe encapsulée.

Échantillon CNT@Fe-Co/SiO₂/Si(100). Les résultats sur cet échantillon n'étant pas probants, nous ne les présenterons pas.

4.4 Modélisation

Nous avons modélisé le comportement magnétique d'une assemblée de particules de cobalt encapsulée au sommet de nanotubes de carbone avec le grand axe perpendiculaire

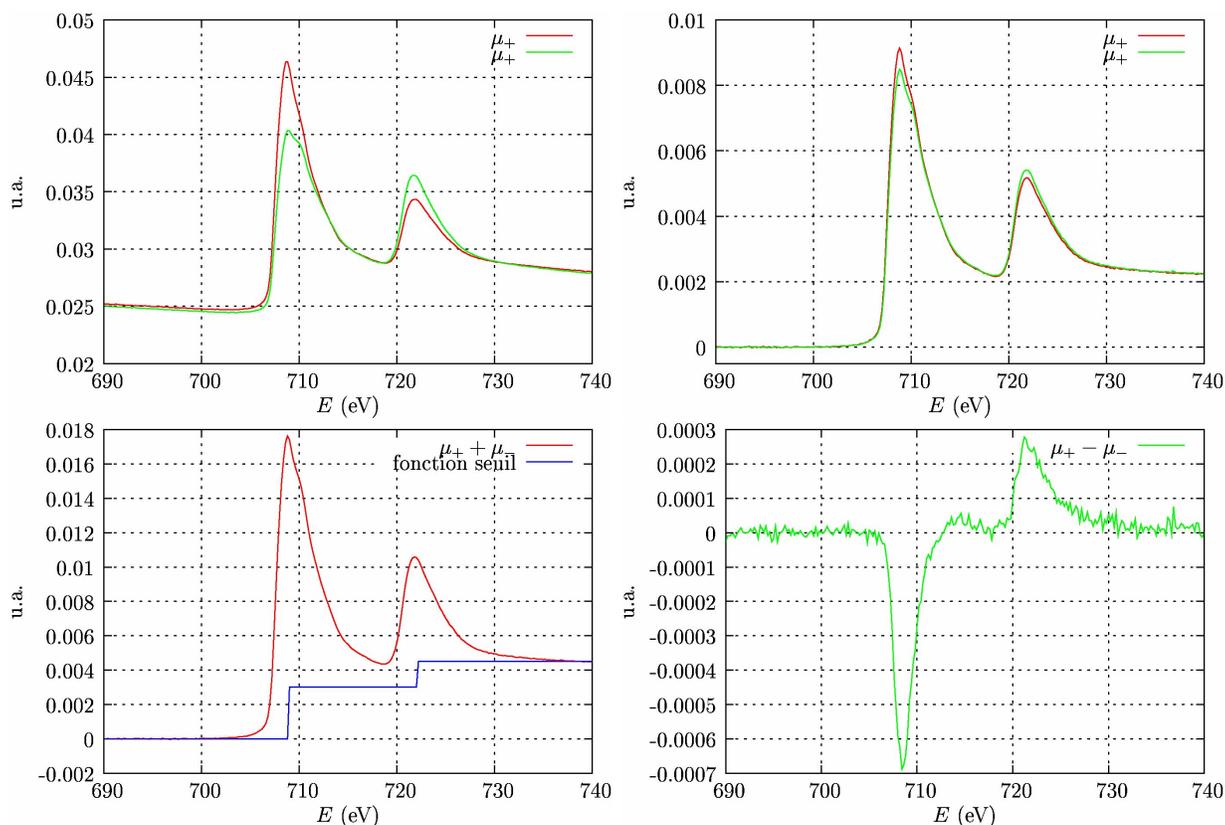


FIG. 4.29 – En haut à gauche : signaux d'absorption brut μ_+ et μ_- pour les deux polarisations. En haut à droite : signaux d'absorption auxquels on a retiré la ligne de base (conséquence de la dérive du signal incident au cours de la prise de mesure) μ_+ et μ_- pour les deux polarisations. En bas à gauche : signal XAS ($\mu_+ + \mu_-$) et la fonction seuil à retrancher. En bas à droite : signal MCD ($\mu_+ - \mu_-$). Il faut noter que le petit signal d'oxyde à haute énergie reste inchangé, ce qui est attendu pour un signal non ferromagnétique.

au substrat. Il s'agit de déterminer les propriétés globales en fonction de la densité et du rapport d'aspect de ces particules.

4.4.1 Modèle physique

p particules de Co sont disposées de manière aléatoire sur un carré de côté d placé dans le plan (\vec{x}, \vec{y}) . d est choisie de manière à ce que la densité surfacique de particules vaille n , *i.e.* $d = \sqrt{p/n}$. On utilise des conditions périodiques aux limites pour les calculs. Ceci signifie que chaque particule interagit avec toutes les particules réparties dans un cercle de diamètre d centrée sur la particule (figure 4.30). Cette technique a pour effet de rendre toutes les particules équivalentes, en ce sens que les effets de bords sont annulés.

La forme des particules est approximée par un ellipsoïde de révolution de grand axe $2a$ dans la direction \vec{z} , *i.e.* perpendiculaire au plan du substrat et $2b = 2c$. Le rapport d'aspect est donc défini comme le rapport du grand axe sur le petit axe de l'ellipsoïde :

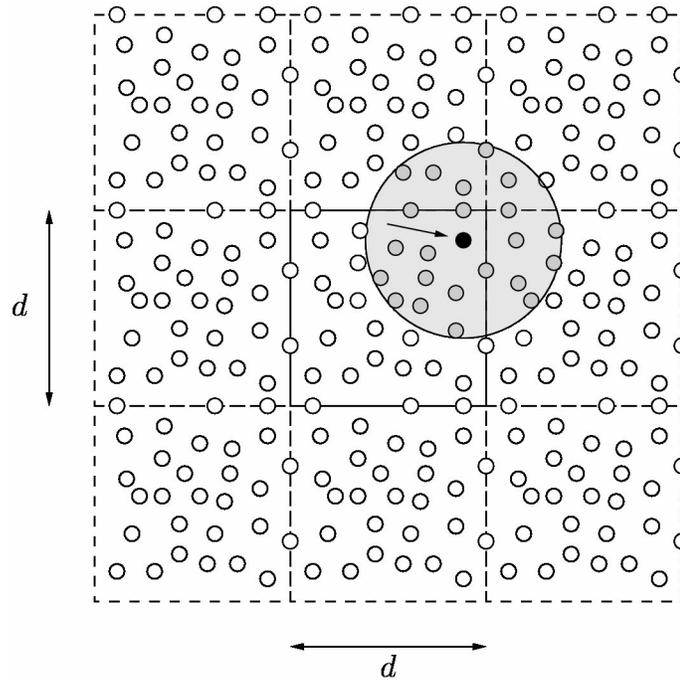


FIG. 4.30 – Représentation du modèle physique. On dispose p particules de manière aléatoire dans un carré de côté d (carré central). On réplique ensuite ce carré central en huit autres carrés (carrés en tireté) par application des conditions périodiques aux limites. Lorsque l'on veut calculer l'interaction dipolaire subie par une particule (par exemple, la particule noire sur le schéma), on calcule la contribution des particules (particules gris foncé) situées dans le cercle de diamètre d centré sur la particule noire. Bien sûr, seules les p particules disposées dans le carré central ont une réalité physique, les autres particules servent uniquement à simuler les conditions périodiques aux limites.

$$r = a/b.$$

Ces particules sont considérées comme ferromagnétiques à température ambiante. En effet, la température de Curie pour le cobalt vaut 1388 K [149]. Les observations faites au MET montrent que ces particules sont monocristallines et ont généralement une structure cristalline cfc. On supposera donc qu'elles sont toutes cfc avec des axes cristallins bien définis $(\vec{A}_l)_{l=1..3}$ ([100],[010],[001]).

De plus, ces particules sont supposées magnétiquement mono-domaines comme suggéré par les observations faites au MFM (section 4.3). Dans le cas du cobalt, la longueur de domaine (définie à la section 4.2.3 par $l_{sd} = 6\pi \frac{\sqrt{A_{ex} K_{mc}}}{\mu_0 M_s^2}$) vaut 18 nm en prenant les paramètres usuels pour le cobalt (tableau 4.2). La longueur de domaine est donc de l'ordre de grandeur de la taille des nanoparticules (10–25 nm), validant ainsi les observations faites au MFM (section 4.3) qui suggèrent que les nanoparticules de cobalt sont magnétiquement monodomaines. Chaque particule i possède donc un moment magnétique $M_s \vec{m}_i$, où \vec{m}_i est un vecteur unitaire porté par le vecteur magnétisation de la particule i et M_s est

l'aimantation à saturation.

La forme des particules avant croissance observée expérimentalement se rapproche de celle d'un cylindre dont la hauteur est de l'ordre de 6 nm et de diamètre suivant une loi log-normale piquée sur la valeur de 11 nm. Les calculs ont été effectués en tenant compte de cette distribution (Fig. 4.31).

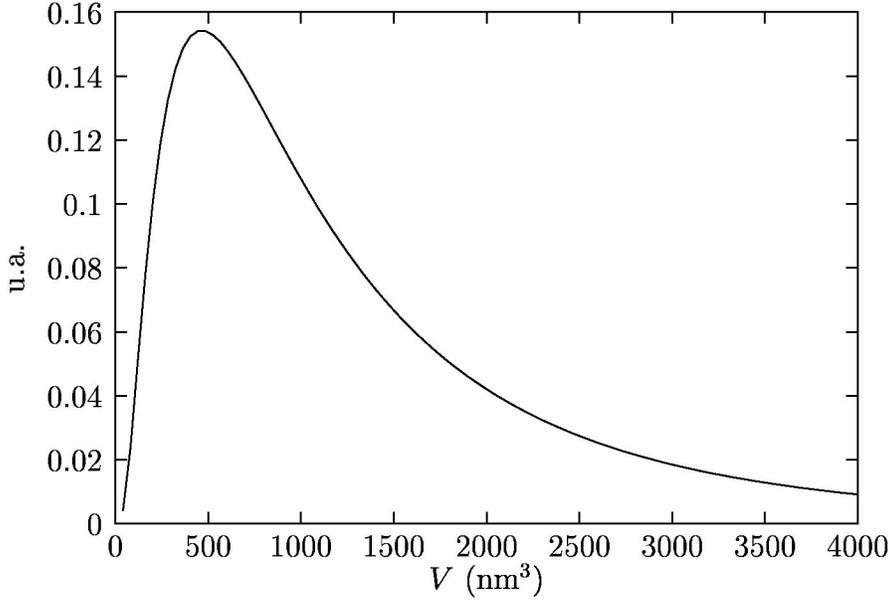


FIG. 4.31 – Distribution en volume des particules (nm^3) d'après la loi log-normale déduite des observations expérimentales.

Les observations faites au MET ne permettent pas de déterminer avec précision l'orientation des axes magnéto-cristallins. On choisit donc d'orienter les axes magnéto-cristallins de manière aléatoire pour chaque particule.

L'énergie d'une nanoparticule i est donc donnée par la formule suivante (voir section 4.2.1)

$$E_i^{\text{int}} = \left[-\mu_0 M_s \vec{m}_i \cdot \vec{H} + K_{\text{mc}} (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) - K_f \vec{m}_i \cdot \vec{z} \right] V_i \quad (4.36)$$

Le premier terme décrit l'interaction avec le champ magnétique appliqué \vec{H} , le second l'interaction magnéto-cristalline avec $\alpha_l = \cos(\vec{m}_i \cdot \vec{A}_l)$, le troisième l'anisotropie de forme avec $K_f = \mu_0 M_s^2 (N_{\perp} - N_{\parallel})$ [157], où N_{\parallel} et N_{\perp} sont les facteurs démagnétisants le long du grand axe et du petit axe de l'ellipsoïde. On notera que l'on néglige tout effet d'interface avec le carbone et tout effet de surface sur le magnétisme totale de chaque particule.

L'interaction dipolaire entre les particules doit également être pris en compte. L'équation suivante est utilisée pour décrire l'interaction dipolaire entre la particule i et toutes les autres particules $j \neq i$ (voir section 4.2.1)

$$E_i^{\text{dip}} = -\frac{\mu_0 M_s^2 V_i}{4\pi} \sum_{j \neq i} V_j \left[\frac{3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{m}_j) \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^5} - \frac{\vec{m}_j}{r_{ij}^3} \right] \cdot \vec{m}_i \quad (4.37)$$

avec r_{ij} la distance entre les particules i et j .

L'interaction dipolaire étant en $1/r^3$, sa portée est infinie, ce qui implique que pour l'évaluer correctement il faudrait faire une sommation sur un nombre infini de particule. Ceci est bien entendu inenvisageable. Nous allons donc calculer l'erreur que l'on fait en appliquant un rayon de coupure R au calcul de l'interaction dipolaire.

L'interaction dipolaire entre deux particules espacées d'une distance r – on supposera toutes les particules identiques et réparties uniformément sur une surface plane de densité ρ – a pour expression

$$E_{\text{dip}} \sim \frac{\beta}{r^3} \quad (4.38)$$

où β est une constante. Si maintenant on exprime l'interaction dipolaire subie par une particule de la part de toutes les autres particules contenues dans un disque de rayon R centrée sur la particule, on obtient

$$E_{\text{dip}}(R) \sim \int_a^R \frac{\beta}{r^3} \rho 2\pi r dr = -2\pi\rho\beta \left[\frac{1}{a} - \frac{1}{R} \right] \quad (4.39)$$

où a est la distance entre la particule et sa première voisine. a moyen vaut $\rho^{-1/2}/2$ (annexe B). Ainsi on a

$$E_{\text{dip}}(R) \sim -2\pi\rho\beta \left[2\rho^{1/2} - \frac{1}{R} \right] \quad (4.40)$$

L'erreur relative $err(R)$ que l'on définit par $err(R) = |(E_{\text{dip}}(R) - E_{\text{dip}}(\infty))/E_{\text{dip}}(\infty)|$ vaut donc

$$err(R) = \frac{1}{2R\rho^{1/2}} \quad (4.41)$$

Si l'on considère une assemblée de p particules répartie sur un carré de côté $2R$, on a alors $4R^2\rho = p$, donc $R = 1/2(p/\rho)^{1/2}$. Au final, on montre donc que l'erreur relative varie comme

$$err = p^{-1/2} \quad (4.42)$$

Ainsi, en prenant $p = 100$ particules, on fait une erreur d'environ 10 % sur l'évaluation de l'interaction dipolaire. En revanche, une précision de 1 % nécessite 10 000 particules, ce qui est trop élevé pour espérer faire aboutir le calcul compte tenu des moyens informatiques dont nous disposons. Une erreur de 10 % étant raisonnable, compte tenu que nous souhaitons mettre en évidence les tendances, nous avons pris 100 particules pour la plupart de nos calculs.

L'énergie totale E du système vaut donc

$$E = \sum_{i=1}^p E_i^{\text{dip}} + E_i^{\text{int}} \quad (4.43)$$

4.4.2 Modèle numérique

Tous les calculs qui suivent dans ce chapitre ont été réalisés à l'aide de l'algorithme de Monte-Carlo Metropolis que nous détaillons dans l'annexe A.

Nous avons dans un premier temps traité quelques cas simples qui sont dans des configurations soit solubles analytiquement, soit bien connues à température nulle pour valider notre modèle.

Uniaxe tous dans le même sens

Dans cette section, nous avons calculé le cycle d'hystérésis à température nulle obtenue pour une particule sphérique uniaxe avec le champ appliqué selon cet axe (figure 4.32). Nous avons fait ce calcul en prenant comme axe facile \vec{z} puis \vec{x} de manière à vérifier que l'on obtienne bien le même résultat. On obtient $m_r = 1$ comme attendu et $H_c = 0.25 \text{ T} \simeq$

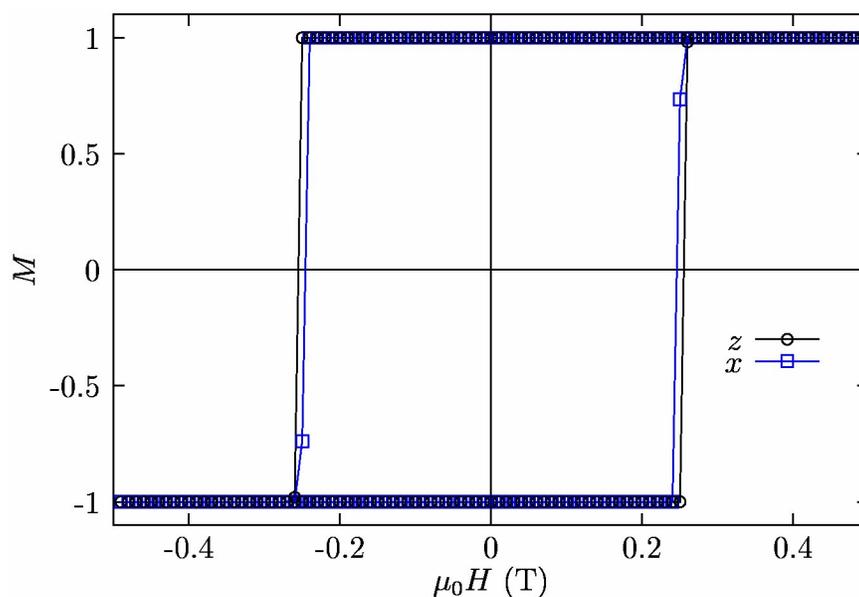


FIG. 4.32 – Courbes d'aimantation calculées pour une anisotropie uniaxiale selon l'axe x ou z . (50 particules)

$H_a = 2K_{mc}/M_s = 0,28 \text{ T}$, où H_a est le champ d'anisotropie défini dans la référence [151].

Uniaxes de directions aléatoires

Dans ce cas, on a calculé le cycle d'hystérésis à température nulle obtenue pour une assemblée de particules sphériques uniaxes d'axe facile distribué aléatoirement. On s'attend à obtenir les résultats prédits par Stoner & Wolfarth [153], à savoir $m_r = 0,5$ et $H_c = 0,479H_a = 0,958 K_{mc}/M_s = 0,13 \text{ T}$. La courbe d'hystérésis obtenue sur une assemblée de 50 particules est présentée sur la figure 4.33. Graphiquement, on lit $m_r = 0,50$ et $H_c = 0,12 \text{ T}$ ce qui est conforme aux valeurs attendues.

Cubique aléatoire avec $K < 0$ et $K > 0$

Dans cette section, on considère une assemblée de particules sphériques à anisotropie cubique d'axes magnéto-cristallins ($[100],[010],[001]$) distribués aléatoirement. Pour ce cas

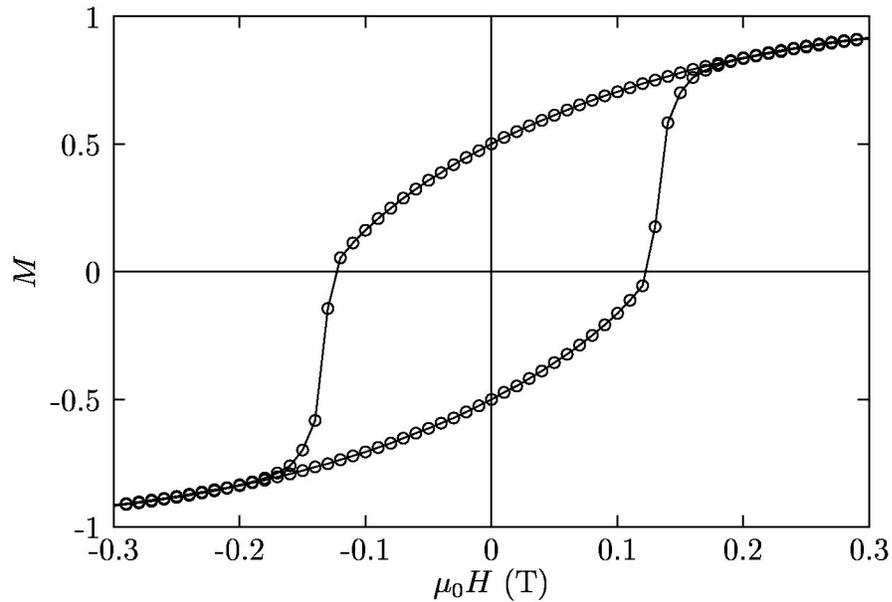


FIG. 4.33 – Courbes d'aimantation calculées pour une assemblée de particules sphériques uniaxe d'axe facile distribué aléatoirement. (50 particules)

précis, la valeur théorique de la rémanence a été calculée : pour $K_{mc} > 0$, $m_r = 0,831$ et pour $K_{mc} < 0$, $m_r = 0,866$ [149, 158, 159]. On obtient bien (voir figure 4.34) les valeurs attendues pour l'aimantation à rémanence.

Cubique ordonné avec $K_{mc} < 0$

Dans cette section, on considère une assemblée de particules sphériques à anisotropie cubique d'axes magnéto-cristallins ([100],[010],[001]) pointant tous selon les directions \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} . Là encore, l'aimantation à rémanence peut être calculée de manière théorique. En effet, K_{mc} étant négatif, sous champ nul l'aimantation va tendre à s'éloigner le plus possible des trois axes magnéto-cristallins. Cette direction d'équilibre est l'axe [111]. Ainsi, on trouve $m_r = 1/\sqrt{3} = 0,577$ ce qui est bien le résultat obtenu par la simulation numérique (figure 4.35).

4.5 Résultats

Le modèle numérique étant validé, il est donc possible de l'utiliser à la fois pour retrouver les résultats expérimentaux et pour sonder l'influence de certains paramètres tels que le rapport d'aspect des particules, la température et la densité de nanotubes sur l'échantillon.

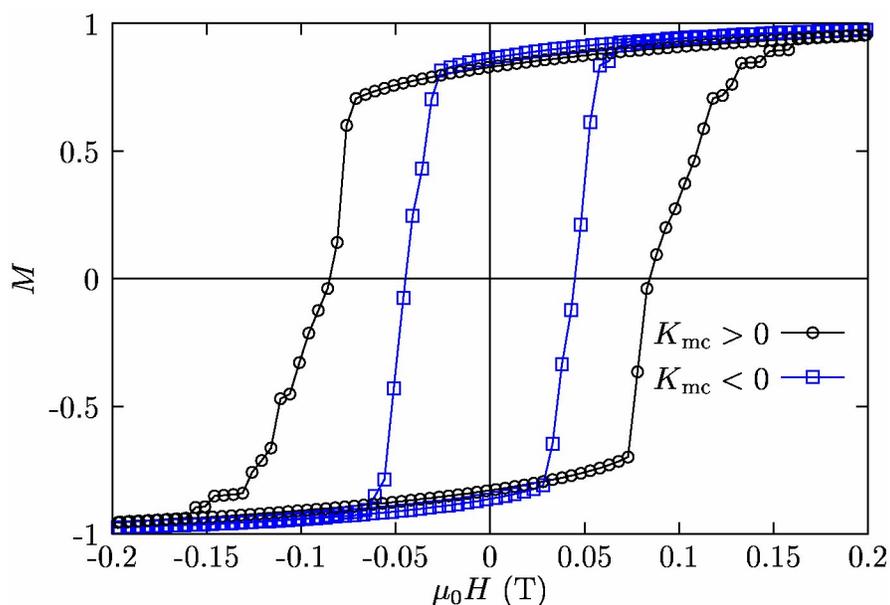


FIG. 4.34 – Courbes d'aimantation calculées pour une assemblée de particules sphériques à anisotropie cubique d'axes magnéto-cristallins ($[100],[010],[001]$) distribués aléatoirement (50 particules). Les paliers observés sont *a priori* d'origine statistique étant donné le faible nombre de particules utilisé pour le calcul.

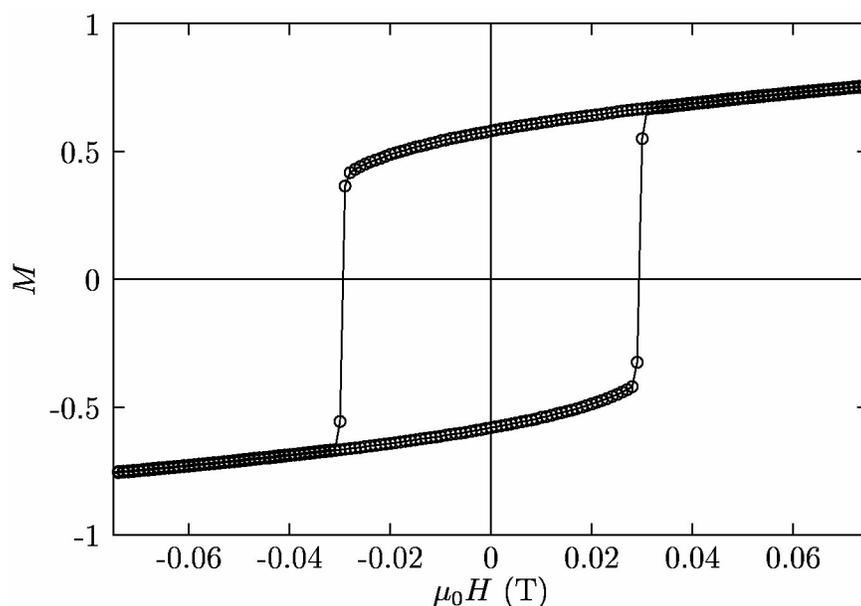


FIG. 4.35 – Courbes d'aimantation calculées pour une assemblée de particules sphériques à anisotropie cubique d'axes magnéto-cristallins ($[100],[010],[001]$) pointant tous selon les directions x , y et z ($K_{mc} < 0$). (50 particules)

4.5.1 Comparaison expérience/simulation

Sur la figure 4.36 est présenté le résultat de la simulation numérique de la courbe d'aimantation d'une assemblée de nanoparticules de cobalt. Les paramètres utilisés sont en accord avec les observations expérimentales (tableau 4.2) avec $r = 2$, $n = 10^{14} \text{ m}^{-2}$ et la distribution de taille observée expérimentalement (figure 4.31).

paramètre	valeur	référence
M_s	$1,44 \cdot 10^6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$	[157]
V_i	distribution log-normal	(figure 4.31)
K_{mc}	$2 \cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$	[160]
A_{ex}	$2,5 \cdot 10^{-11} \text{ J}\cdot\text{m}^{-1}$	[69]
n	$[10^{14} - 10^{18}] \text{ m}^{-2}$	
r	[1 - 10]	
T	300 K	

TAB. 4.2 – Paramètres expérimentaux utilisés pour les calculs.

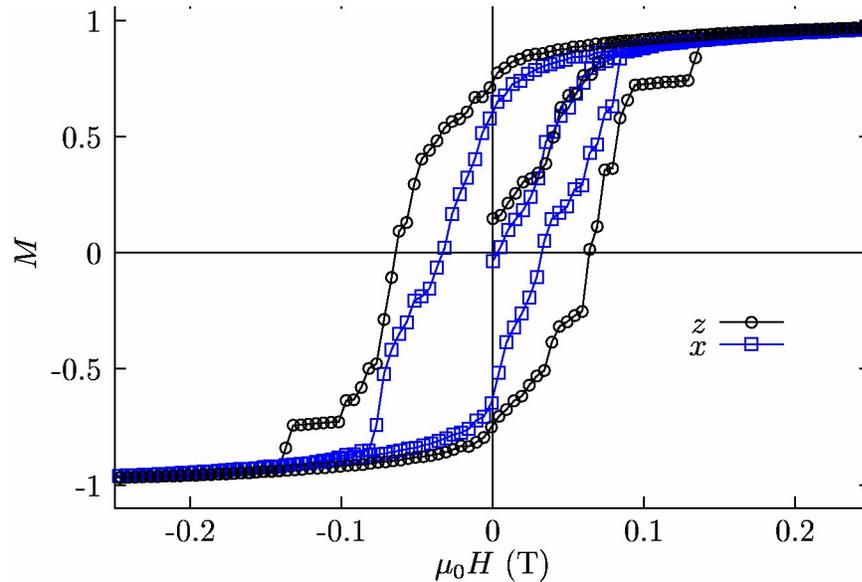


FIG. 4.36 – Cycle d'aimantation pour $r = 2$ et $n = 10^{14} \text{ m}^{-2}$. (50 particules)

Les valeurs obtenues pour les champ coercitifs selon \vec{x} et \vec{z} sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (voir tableau 4.3). En revanche les aimantations à rémanence sont surévaluées par rapport aux valeurs expérimentales.

La valeur du champ coercitif selon \vec{z} vaut environ 0,07 T ce qui est environ deux fois moins que la valeur attendue pour un nanofil infini de cobalt à température ambiante [135]. Ceci s'explique en partie à cause de la distribution en taille des particules. En effet, les particules ont un volume moyen de $2 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3$ ce qui est 4 fois la valeur du volume de

	expérience	simulation
m_r^z	0,39	0,74
m_r^x	0,20	0,63
H_c^z (T)	0,073	0,065
H_c^x (T)	0,031	0,033

TAB. 4.3 – Comparaison des résultats obtenus par simulation numérique avec les résultats expérimentaux.

blochage à température ambiante [135] dans notre cas ($V_B = 25k_B T / K_{mc} \sim 5 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3$, calculé avec les paramètres du tableau 4.2). Mais environ 15% des particules ont un volume inférieur à V_B . Ces petites particules sont donc superparamagnétiques à 300 K et sont ainsi responsables de la baisse observée du champ coercitif (figure 4.37).

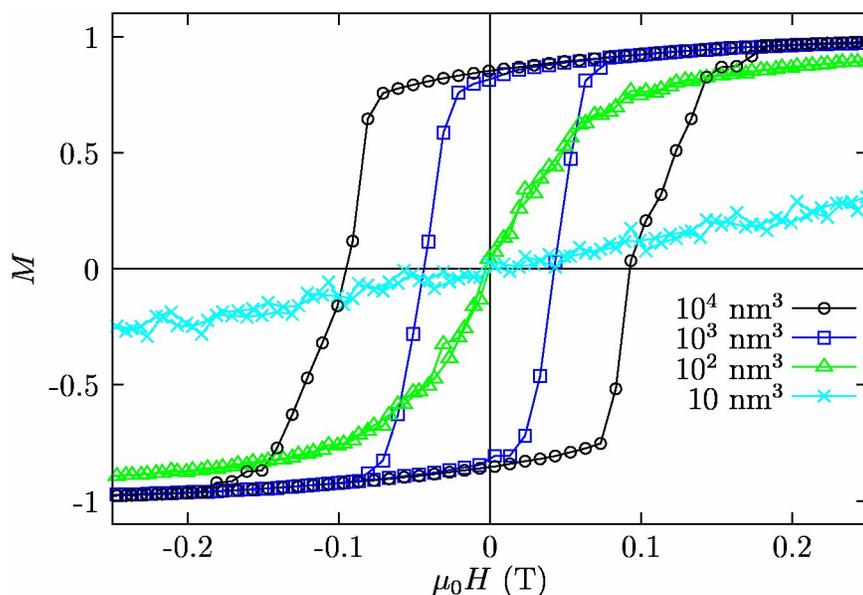
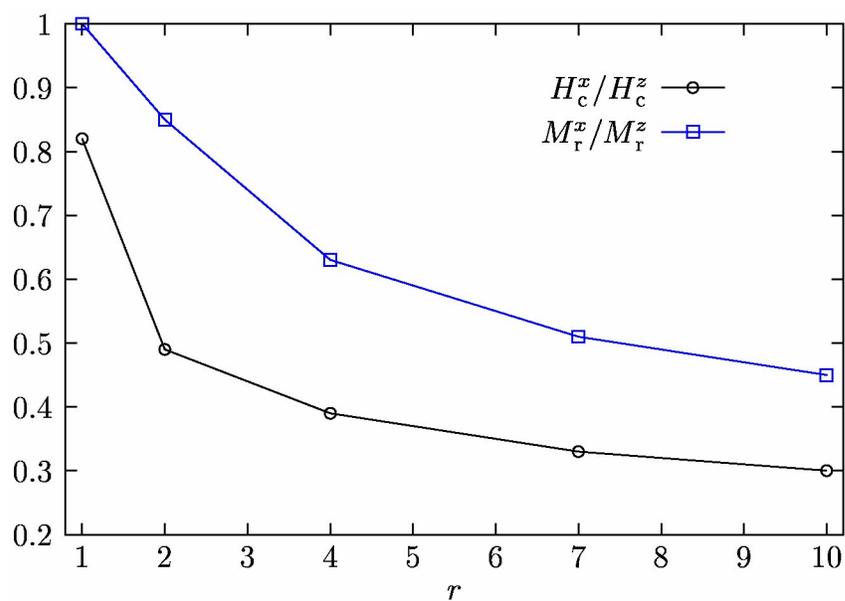


FIG. 4.37 – Cycles d'aimantation calculés pour $r = 2$ et pour des nanoparticules de volume V allant de 10^{-26} à 10^{-23} m^3 à 300 K. Une transition entre comportement ferromagnétique et superparamagnétique est observée pour V de l'ordre de 10^{-25} m^3 .

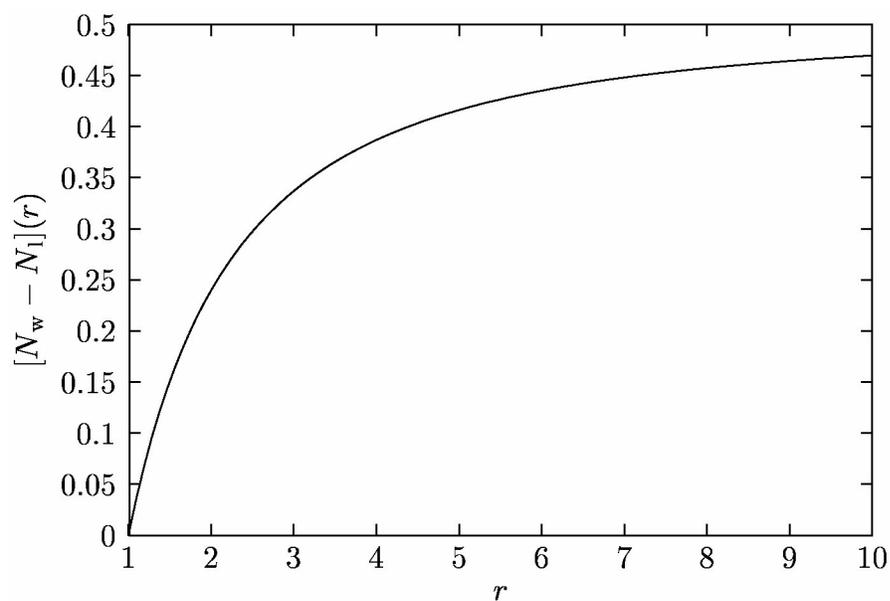
4.5.2 Influence du rapport d'aspect

L'évolution des rapports M_x^r / M_z^r et H_x^c / H_z^c en fonction du rapport d'aspect r (figure 4.38) a été calculé pour $n = 10^{-14} \text{ m}^{-2}$ et la distribution de volume expérimentale (les autres paramètres étant fixés à ceux du tableau 4.2). H_x^c et M_x^r (H_z^c et M_z^r) sont les champs coercitifs et l'aimantation à rémanence le long de l'axe \vec{x} (le long de l'axe \vec{z}).

On constate donc, à l'aide des simulations numériques, qu'un rapport d'aspect supérieur à 4 n'affecte pas de manière quantitative les propriétés magnétiques de l'assemblée de

FIG. 4.38 – Évolution de M_r^x/M_r^z et H_c^x/H_c^z en fonction de r .

nanoparticules. En effet, $K_f \propto (N_{\perp} - N_{\parallel})(r)$ sature pour $r = 4$ (figure 4.39).

FIG. 4.39 – $[N_{\perp} - N_{\parallel}](r)$

4.5.3 Influence de la température sur le champ coercitif

Nous avons calculé la dépendance en température du champ coercitif pour deux configurations différentes :

1. 100 particules de volume fixe (100 nm^3), symétrie cubique, axes magnéto-cristallins aléatoires ;
2. 500 particules de volumes distribués selon la distribution observée expérimentalement, symétrie cubique, axes magnéto-cristallins aléatoires.

Dans les deux cas, nous avons négligé l'interaction dipolaire entre particules. Les résultats sont représentés sur la figure 4.40 où sont tracés pour les deux cas le champ coercitif réduit $h(T) = H_c(T)/H_c(0)$. Nous avons ensuite ajusté les résultats à l'aide d'une fonction du type $h(T) = 1 - (T/T_B)^{1/m}$ [161]. Les résultats de l'ajustement sont regroupés dans le tableau 4.4.

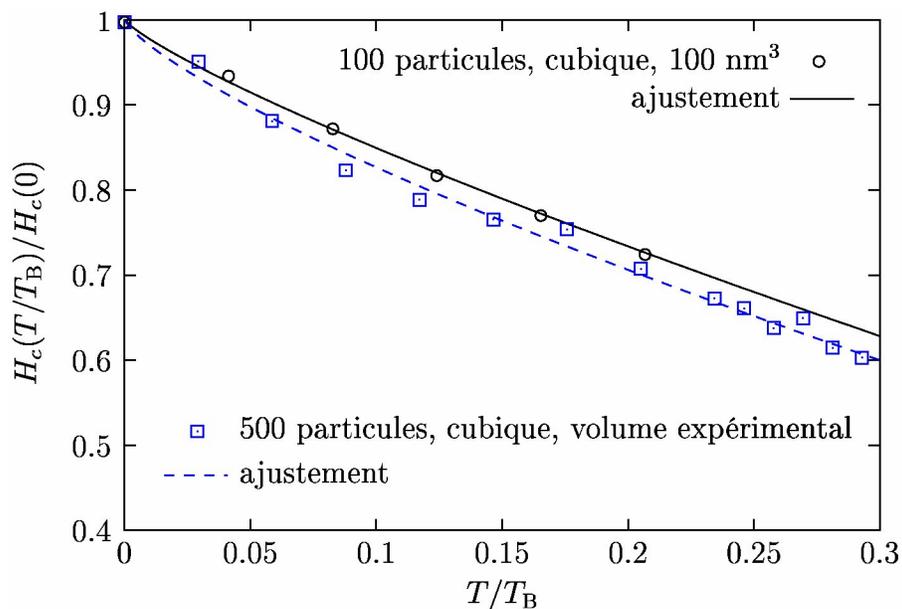


FIG. 4.40 – Résultats des simulations de la dépendance en température du champ coercitif.

configuration	T_B (K)	m
1	50	$1,22 \pm 0,04$
2	850	$1,32 \pm 0,09$

TAB. 4.4 – Paramètres de l'ajustement réalisés pour $h(T)$.

Les résultats concernant T_B sont en accord qualitatif avec ceux attendus. En effet, pour la configuration 1, $T_B \simeq \frac{K_{mc}V}{25k_B}$ et vaut donc 58 K pour $V = 100 \text{ nm}^3$ et $K_{mc} = 2 \cdot 10^5 \text{ J.m}^{-3}$.

Pour la configuration 2, le volume moyen est de 2000 nm^3 , soit une température de blocage d'environ 1100 K . Quant à la valeur de m , une discussion s'impose.

Le modèle de Stoner et Wolfarth [153] prévoit une valeur de m égale à 2. En effet, on peut montrer dans le cadre de ce modèle que la barrière d'énergie ΔE à franchir pour que l'aimantation se retourne est proportionnelle à $(1 - H/H_0)^2$, où H_0 est le champ de retournement. Ceci implique une dépendance du champ coercitif réduit en $m = 2$. Mais ce modèle est trop simpliste en ce sens qu'il ne considère que des particules uniaxes dont l'axe de facile aimantation est colinéaire au champ magnétique appliqué. Ce modèle n'est donc pas adapté pour décrire une assemblée de particules dont les axes de facile aimantation sont orientés aléatoirement. Victora [161] prédit, dans le cas de particules uniaxes dont l'axe de facile aimantation est distribué aléatoirement dans l'espace, que la barrière d'énergie a une dépendance en $(1 - H/H_0)^{3/2}$, soit $m = 3/2$. Cette valeur de $m = 3/2$ a été rapportée dans la littérature par Zeng *et al.* [135] et Paulus *et al.* [162] (figure 4.41) pour le fer, le cobalt et le nickel.

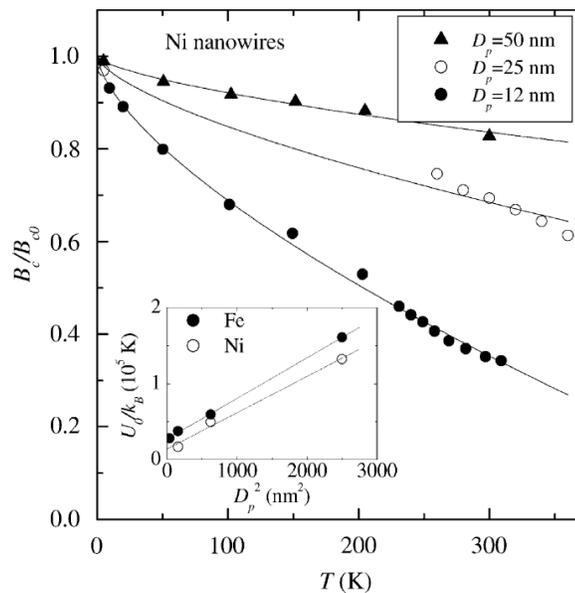


FIG. 4.41 – Dépendance en température du champ coercitif réduit de nanofils de Ni de trois diamètres différents. Les lignes représentent le meilleur ajustement avec $m = 3/2$.

Dans nos simulations numériques, on obtient dans les deux cas des valeurs de m similaires de l'ordre de 1,3. Ces valeurs de m ne sont pas éloignées de la valeur de 1,5 attendue dans le cas particules de symétrie uniaxe dont l'axe facile d'aimantation est réparti aléatoirement. La différence obtenue peut sûrement s'expliquer par le fait que dans notre cas la symétrie n'est pas uniaxe mais cubique.

4.5.4 Influence de la densité

L'effet de la densité sur les cycles d'aimantation a également été étudié. Pour $r = 4$ (les autres paramètres étant fixés à ceux du tableau 4.2) nous avons calculé différents cycles

d'aimantation pour des densités de particules n de 10^{14} à 10^{17} m^{-2} (figure 4.42). L'évolution du champ coercitif et de l'aimantation à rémanence selon \vec{z} est représenté sur la figure 4.43.

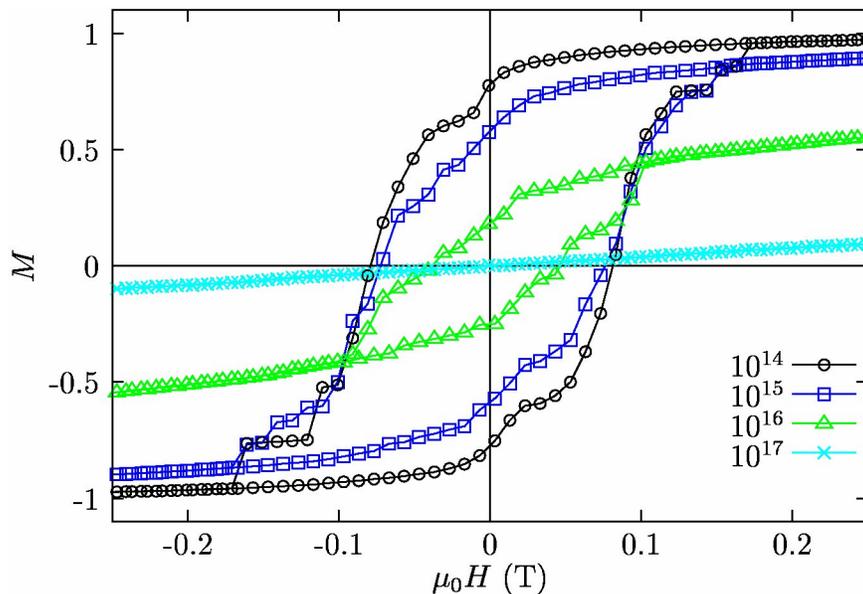


FIG. 4.42 – Évolution des cycles d'aimantation (avec le champ magnétique appliqué selon z en fonction de la densité (m^{-2})). (100 particules)

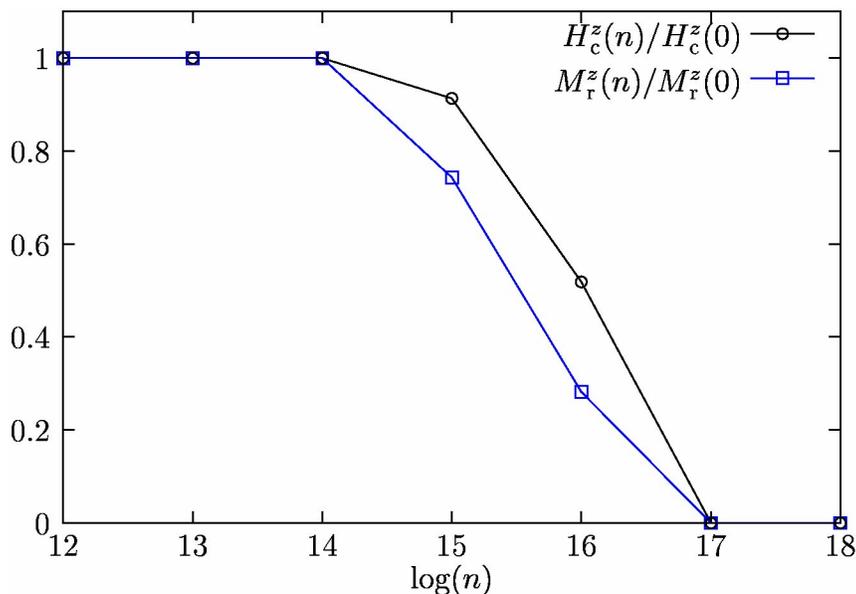


FIG. 4.43 – Évolution en fonction de la densité m^{-2} de H_c^z et M_r^z . (100 particules)

Une transition entre deux régimes à $n = 10^{16} \text{ m}^{-2}$ est nettement observée. Pour $n < 10^{16} \text{ m}^{-2}$, les interactions dipolaires sont faibles par rapport à l'énergie d'anisotropie et les particules

sont indépendantes. À l'inverse, pour $n > 10^{16} \text{ m}^{-2}$, les interactions dipolaires prédominent sur toutes les autres interactions et les particules ne sont plus indépendantes.

4.6 Discussion et conclusion

Dans cette section, nous avons présenté la réalisation d'un modèle numérique visant à reproduire dans une certaine mesure les résultats expérimentaux obtenus sur le magnétisme d'assemblées de nanoparticules magnétiques encapsulées dans des nanotubes de carbone. Ce modèle numérique prend en compte l'interaction entre un champ magnétique externe et le moment magnétique de chaque particule, les effets d'anisotropie de forme et d'anisotropie magnéto-cristalline ainsi que l'interaction dipolaire entre particules.

Nous avons pu constater que notre modèle reproduisait fidèlement quelques cas limites bien connus et qu'il donnait les bonnes tendances quant aux résultats expérimentaux obtenus précédemment dans ce laboratoire.

Finalement, nous avons pu sonder l'influence de différents paramètres tels que le rapport d'aspect des particules et leur densité sur le comportement magnétique dans le but d'en déduire des limites numériques quant à la fabrication de futurs media de stockage. Nos résultats indiquent qu'un rapport d'aspect supérieur à 4 n'augmente pas significativement l'effet de forme et que la densité maximale de stockage que l'on pourrait espérer avec ce type de dispositif est de l'ordre de 10^{16} m^{-2} , ce qui représente une capacité de stockage encore largement supérieure au Tbit.inches⁻².

Plusieurs axes restent à développer pour améliorer la qualité des résultats et prendre en compte plus fidèlement la réalité expérimentale :

- l'augmentation du nombre de particules dans la simulation, ce qui nécessite bien entendu un temps de calcul plus long et/ou des ordinateurs plus performants ;
- la dispersion en altitude des particules, car en effet, dans nos simulations, nous avons considéré que toutes les particules étaient dans un même plan parallèle au plan du substrat ce qui est une approximation ;
- les effets de magnétisme de surface, notamment à l'interface métal-carbone et de magnétostriction, la particule encapsulée dans le nanotube de carbone pouvant subir des contraintes de la part de ce dernier ;
- le rôle des parois de graphène dans une possible diminution de l'interaction dipolaire, tel que prédit par De Heer *et al.* [75].

Nous avons démontré dans le cas du fer par XMCD que son moment magnétique dans les particules encapsulées possédait un moment magnétique par atome de $1,1 \mu\text{B.atome}^{-1}$, non négligeable, mais inférieur à ce qui est attendu avec le fer bcc ($2,2 \mu\text{B.atome}^{-1}$) et avec le fer fcc cubique (entre 2 et $4 \mu\text{B.atome}^{-1}$). Ces dernières valeurs ont été obtenues avec des films de fer fcc déposés sur différents substrats tels que Cu, Pd ou Pt [163]. Ces valeurs sont extrapolées en tenant compte d'une densité de trous de 3,34 par atome de fer, ce qui strictement est valable pour le fer bcc. La cause de cette diminution peut être recherchée dans ces effets de magnétostriction et d'interface avec le carbone, mais aussi dans l'incorporation de carbone dans la particule de fer au niveau de la croissance. En effet, alors outre les effets d'hybridation qui peuvent conduire à une modification de la structure

électronique, l'incorporation de fer conduit à une augmentation du paramètre de maille. Plus d'études s'avèrent nécessaires pour mieux maîtriser ces propriétés. Expérimentalement cela passe par une mesure du carbone dans les particules de fer, post mortem, par imagerie XPS. Par ailleurs la mise en œuvre du code MEAM devrait permettre de mieux décrire l'anisotropie magnétocristalline dans l'étude du magnétisme de tels systèmes.

Chapitre 5

Conclusion

Les nanotubes de carbone représentent une classe de nanomatériaux dont les propriétés suscitent un intérêt considérable. Bien que sous forme de nanotubes et encore plus sous forme de nanofibres ils soient connus et étudiés depuis maintenant bien longtemps et que le mécanisme global de leur croissance CVD soit assez bien compris, il reste de nombreuses questions qui ne font pas l'objet d'un consensus. Nous nous étions fixés un objectif à ce stade lors de cette thèse : décrire de façon correcte par une modélisation appropriée les résultats obtenus par une technique *in situ* d'étude de la croissance de nanotubes de carbone. Avant de se lancer dans une modélisation poussée, nous avons tout d'abord effectué une analyse fine des prises de masse obtenus par thermobalance. Nous avons ainsi distingué une étape transitoire d'une étape en régime stationnaire, ce qui nous a permis de scinder le problème en plusieurs étapes et nous a permis d'avoir accès expérimentalement à des constantes cinétiques. Nous avons développé alors un modèle par différences finies de la nucléation et de la croissance tenant compte de toutes les étapes d'un processus de type VLS (ou VSS). A partir de deux hypothèses seulement il est possible de très bien reproduire les résultats expérimentaux.

La première concerne l'état physique (solide ou quasi liquide) du catalyseur susceptible d'une transformation d'état dont l'influence est importante sur la vitesse initiale. Nous avons discuté des différents effets physiques ou chimiques qui peuvent être à l'origine de la fusion à une température anormalement basse de la particule et en particulier nous avons indiqué que l'incorporation de carbone et l'effet de taille seuls ne peuvent expliquer une telle transformation. Il faut tenir compte des chaleurs de réaction dégagées lors des réactions à la surface du catalyseur et, dans une moindre mesure, de l'adhésion.

La deuxième hypothèse concerne l'étape limitante de la réaction globale, que nous avons attribuée à l'étape initiale d'adsorption/désorption dans un processus d'adsorption/désorption monosite compétitif de l'hydrocarbure et de l'hydrogène. La valeur extraite de l'énergie d'activation en régime stationnaire (100 kJ/mole) sur un large intervalle de températures ne s'accorde pas alors avec une croissance contrôlée par diffusion dans le volume de la particule où l'énergie d'activation est de l'ordre de 135-150 kJ/mole, ni semble-t'il avec l'énergie d'activation nécessaire pour l'insertion du carbone dans le nanotube, encore que les données sur ce point soient très parcellaires. Il faut noter que des études récentes sur la croissance des nanotubes ont également conclu que l'étape limitante était bien l'adsorption/désorption du précurseur carboné. La transition d'un état solide vers un état quasi-liquide se produirait

vers 1000 K et ne jouerait un rôle important que dans l'étape initiale de régime transitoire, jusqu'au moment où une concentration stationnaire de carbone est établie dans et à la surface du catalyseur. Il faut noter que cette étape de régime transitoire joue un rôle important dans la nucléation même des nanotubes. En particulier, c'est à ce moment que suivant les paramètres CVD le catalyseur est empoisonné ou non par une couche de carbone. D'après les concentrations de carbone rendant compte de cette étape de nucléation bien mise en évidence à basse température, nous proposons que des chaînes de type carbyne soient les précurseurs de la nucléation du nanotube de carbone. Il apparaît important en perspective de conforter cette hypothèse, expérimentalement par des analyses Raman et par une modélisation plus poussée et plus précise grâce au code MEAM.

Lorsque l'on compare avec les données de la littérature, il faut garder à l'esprit cependant que la cinétique de cette étape dépend fortement du précurseur de carbone choisi. En effet, alors que l'adsorption est très exothermique pour des précurseurs carbonés insaturés tels que l'éthylène C_2H_4 ou l'acétylène C_2H_2 , ce n'est pas le cas de l'éthane ou du méthane où l'adsorption est, dans le domaine de température considéré, athermique ou même légèrement endothermique. Par conséquent, il est fort probable que l'adsorption d'alcane saturés sera bien plus activée que l'adsorption d'hydrocarbures insaturés. Il n'y a pas eu d'études à notre connaissance sur cet effet des précurseurs carbonés sur la cinétique de croissance des nanotubes mais elle pourrait donner des cinétiques bien différentes suivant la nature des précurseurs carbonés. Il faut également noter qu'en vertu du modèle d'adsorption compétitif d'hydrocarbures et d'hydrogène, l'énergie d'activation réelle est une fonction complexe des taux de recouvrement respectifs en carbone et en hydrogène et il est donc difficile de statuer définitivement à partir d'une donnée unique sur l'énergie d'activation. La détermination des taux de recouvrement, en carbone et en azote, par la méthode de la microbalance TEOM peut s'avérer tout à fait complémentaire et apporter de nouvelles informations.

Finalement une perspective particulièrement intéressante de ces travaux seraient son extension à la croissance de nanotubes à simples parois. Ceci peut se concevoir soit en modifiant le catalyseur par alliage (Fe-Mo, Co-Mo) soit en modifiant le mélange gazeux, avec la présence d'un alcool ou d'eau par exemple.

Nous avons ensuite développé le modèle MEAM qui permet en utilisant des potentiels empiriques décrivant assez bien les interactions carbone-métal, de travailler avec un nombre respectable d'atomes. Ils nous ont apporté d'utiles précisions sur des étapes précises du procédé VLS, et notamment sur l'étape de diffusion du carbone. L'énergie d'activation de la diffusion de surface du carbone est de l'ordre de 60 kJ/mole, bien loin des 100 kJ/mole obtenu pour le processus global à l'état stationnaire. Cette étude indique également que l'échange concerté fer-carbone est tout à fait envisageable. L'étude d'autres étapes du processus VLS global sera abordée dans le futur, en particulier la nucléation des nanotubes à partir d'une chaîne carbyne ou l'insertion de carbone dans un nanotubes, ces deux procédés étant assistés par le fer.

Dans la section suivante, nous avons ensuite présenté la réalisation d'un modèle numérique visant à reproduire dans une certaine mesure les résultats expérimentaux obtenus sur le magnétisme d'assemblées de nanoparticules magnétiques encapsulées dans des nanotubes de carbone. Ces assemblées de particules magnétiques encapsulées et toutes orientés dans une direction perpendiculaire au substrat plan bénéficie en effet d'une forte anisotropie,

imposée dans notre cas par le fait que ces particules sont les catalyseurs de la croissance des nanotubes. Ce modèle numérique prend en compte l'interaction entre un champ magnétique externe et le moment magnétique de chaque particule ferromagnétique, les effets d'anisotropie de forme et d'anisotropie magnéto-cristalline ainsi que l'interaction dipolaire entre particules.

Nous avons pu constater que notre modèle reproduisait fidèlement quelques cas limites bien connus et qu'il donnait les bonnes tendances quant aux résultats expérimentaux obtenus précédemment dans ce laboratoire. En particulier, il prédisait le rôle du rapport d'aspect et de la densité des particules sur le comportement magnétique dans le but d'en déduire des limites numériques quant à la fabrication de futurs media de stockage. Nos résultats indiquent qu'un rapport d'aspect supérieur à 4 n'augmente pas significativement l'effet de forme et que la densité maximale de stockage que l'on pourrait espérer avec ce type de dispositif limitée par l'interaction dipolaire est de l'ordre de 10^{16} m^{-2} , ce qui représente une capacité de stockage encore largement supérieure au Tbit/inches².

Plusieurs axes restent à développer pour améliorer la qualité des résultats et prendre en compte plus fidèlement la réalité expérimentale tels que l'augmentation du nombre de particules dans la simulation, la dispersion en altitude des particules, les effets de magnétisme de surface, notamment à l'interface métal-carbone et les effets de magnétostriction, la particule encapsulée dans le nanotube de carbone pouvant subir des contraintes de la part de ce dernier. Enfin, le rôle des parois de graphène dans l'interaction dipolaire, tel que prédit par De Heer *et al.* [75], doit pouvoir être explicité. Nous avons démontré dans le cas du fer par XMCD que son moment magnétique dans les particules encapsulées possédait un moment magnétique par atome de $1,1 \mu_{\text{B}}.\text{atome}^{-1}$, non négligeable, mais inférieur à ce qui est attendu avec le fer cubique entre 2 et $4 \mu_{\text{B}}.\text{atome}^{-1}$ [163]. La cause de cette diminution peut être recherchée dans ces effets de magnétostriction et d'interface avec le carbone, mais aussi dans l'incorporation de carbone dans la particule de fer au niveau de la croissance. Plus d'études s'avèrent nécessaires pour mieux maîtriser ces propriétés. Expérimentalement cela passe par une mesure du carbone dans les particules *post mortem* par imagerie XPS. Par ailleurs la mise en oeuvre du code MEAM devrait permettre de mieux décrire l'anisotropie magnétocristalline dans l'étude du magnétisme de tels systèmes.

Annexe A

Algorithme de Monte-Carlo Metropolis

Notre but est de déterminer pour chaque valeur du champ appliqué \vec{H} et pour une température T donnée la valeur de l'aimantation à l'équilibre $\langle \vec{M} \rangle$ où \vec{M} est définie par $\vec{M} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \vec{m}_i$ dans le but de simuler des courbes d'aimantation. On sait par ailleurs calculer l'énergie $E(l)$ du système pour n'importe quelle configuration l d'après les équations 4.36, 4.37 et 4.43. l désignera dans toute la suite une configuration donnée de l'ensemble des vecteurs unité aimantation : $l \equiv \{\mathbf{m}_i, i = 1..p\}$.

A.1 Rappels de physique statistique

Notre système étant un système fermé (« absence d'échange de matière » ce qui se traduit ici par « nombre constant de particules ») et en contact avec un thermostat à la température T , on se place dans l'ensemble canonique. À l'équilibre thermodynamique la probabilité $P(l)$ associée à un état microscopique donné l d'énergie $E(l)$ vaut d'après la distribution canonique des états microscopiques [164] :

$$P_{\text{eq}}(l) = \frac{e^{-E(l)/k_B T}}{\sum_{(l)} e^{-E(l)/k_B T}} \quad (\text{A.1})$$

où $\sum_{(l)}$ désigne la sommation sur tous les états microscopiques possibles. On vérifie aisément que $\sum_{(l)} P_{\text{eq}}(l) = 1$. La valeur moyenne à l'équilibre thermodynamique d'une grandeur donnée A vaut donc :

$$\langle A \rangle = \sum_{(l)} P_{\text{eq}}(l) A(l) = \frac{\sum_{(l)} A(l) e^{-E(l)/k_B T}}{\sum_{(l)} e^{-E(l)/k_B T}} \quad (\text{A.2})$$

A.2 Calcul numérique d'une moyenne statistique dans l'ensemble canonique

Cette section s'inspire fortement de l'ouvrage de K. Binder [165]. La dernière sommation (équation A.2) est en pratique irréalisable numériquement. En effet dans notre cas

l'aimantation étant traitée classiquement, l'espace des configurations est infini. Il faut donc imaginer une méthode permettant d'approcher au mieux cette somme pour un coût en temps de calcul minimum.

A.2.1 Algorithme naïf

Un algorithme naïf consiste à tirer au hasard N configurations l selon une loi de probabilité $P(l)$. On obtient ainsi un ensemble $\{l\}$ de configurations l_i , qui permet d'estimer pour la valeur moyenne de A , notée $\overline{A(\{l\})}$ (la barre désigne la moyenne calculée numériquement par opposition aux « $\langle \rangle$ » qui désigne la valeur exacte de la moyenne) :

$$\overline{A(\{l\})} = \frac{\sum_{i=1}^n A(l_i) e^{-E(l_i)/k_B T} / P(l_i)}{\sum_{i=1}^n e^{-E(l_i)/k_B T} / P(l_i)} \quad (\text{A.3})$$

A.2.2 Algorithme de Metropolis

Principe.

Le choix le plus naturel est de prendre $P(l_i) \propto e^{-E(l_i)/k_B T}$. En effet, ce choix favorise les états de fort poids statistique. L'équation A.3 se réduit dans ce cas à une simple moyenne arithmétique :

$$\overline{A} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A(l_i) \quad (\text{A.4})$$

Quelle procédure utiliser pour réaliser cet échantillonnage-là ? Metropolis *et al.* [166] proposent de ne pas choisir les états successifs l_i de manière indépendante, mais de construire une chaîne de Markov où chaque état l_i est construit à partir du précédent avec une probabilité de transition $w(l_i \rightarrow l_{i+1})$ bien définie. Ils démontrent qu'il est possible de choisir w tel que la loi de probabilité $P(l)$ tende vers la loi de probabilité de la distribution canonique $P_{\text{eq}}(l)$ si N tend vers l'infini.

Nous allons montrer qu'une condition suffisante est d'imposer la condition d'« équilibre » suivante :

$$P_{\text{eq}}(l)w(l \rightarrow l') = P_{\text{eq}}(l')w(l' \rightarrow l) \quad (\text{A.5})$$

soit :

$$\frac{w(l \rightarrow l')}{w(l' \rightarrow l)} = e^{-\delta E/k_B T} \quad (\text{A.6})$$

où $\delta E = E(l') - E(l)$. Un choix, non unique, pour w est de prendre :

$$w(l \rightarrow l') = \begin{cases} e^{-\delta E/k_B T} & \text{si } \delta E > 0 \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Il faut montrer que la chaîne de Markov générée avec la condition A.7 possède bien la propriété que sa loi de probabilité $P(l)$ converge vers $P_{\text{eq}}(l)$ quand N tend vers l'infini.

Démonstration.

Considérons un grand nombre de chaînes de Markov parallèles de longueur N . Soit r et s deux configurations données et $N(r)$ et $N(s)$ le nombre de chaînes dans les états r et s . Supposons que $E(s) > E(r)$, ce qui est toujours possible quitte à intervertir r et s . Il est possible de construire aléatoirement une chaîne ($r \rightarrow s$) qui va de l'état r à l'état s . En supposant que $\delta E = E(s) - E(r) = 0$, la probabilité de transition pour une telle chaîne doit être symétrique : $w_{\delta E=0}(r \rightarrow s) = w_{\delta E=0}(s \rightarrow r)$. À partir de ces « transitions a priori », on peut construire des probabilités de transition qui sont en accord avec la condition A.7 :

$$w(r \rightarrow s) = w_{\delta E=0}(r \rightarrow s)e^{-(E(s)-E(r))/k_B T} \quad (\text{A.8})$$

$$w(s \rightarrow r) = w_{\delta E=0}(s \rightarrow r) = w_{\delta E=0}(r \rightarrow s) \quad (\text{A.9})$$

Le nombre $N(r \rightarrow s)$ de transitions de r à s vaut donc :

$$N(r \rightarrow s) = N(r)w(r \rightarrow s) = N(r)w_{\delta E=0}(r \rightarrow s)e^{-(E(s)-E(r))/k_B T} \quad (\text{A.10})$$

tandis que le nombre de transitions inverses $N(s \rightarrow r)$ vaut :

$$N(s \rightarrow r) = N(s)w(s \rightarrow r) = N(s)w_{\delta E=0}(r \rightarrow s) \quad (\text{A.11})$$

Le bilan net de transitions $\Delta N(r \rightarrow s)$ vaut :

$$\begin{aligned} \Delta N(r \rightarrow s) &= N(r \rightarrow s) - N(s \rightarrow r) \\ &= N(r)w_{\delta E=0}(r \rightarrow s) \left(\frac{e^{-E(s)/k_B T}}{e^{-E(r)/k_B T}} - \frac{N(s)}{N(r)} \right) \\ &= N(r)w_{\delta E=0}(r \rightarrow s) \left(\frac{P_{\text{eq}}(s)}{P_{\text{eq}}(r)} - \frac{N(s)}{N(r)} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Cette dernière équation implique que :

- si $N(s)/N(r) > P_{\text{eq}}(s)/P_{\text{eq}}(r)$, alors $\Delta N(r \rightarrow s) < 0$ donc $N(s)/N(r)$ diminue vers $P_{\text{eq}}(s)/P_{\text{eq}}(r)$;
- si $N(s)/N(r) < P_{\text{eq}}(s)/P_{\text{eq}}(r)$, alors $\Delta N(r \rightarrow s) > 0$ donc $N(s)/N(r)$ augmente vers $P_{\text{eq}}(s)/P_{\text{eq}}(r)$;

Ainsi, pour N tendant vers l'infini, $N(s)/N(r)$ tend vers $P_{\text{eq}}(s)/P_{\text{eq}}(r)$ conformément à la distribution canonique des états microscopiques.

Au lieu de considérer un grand nombre de chaînes de Markov parallèles, on peut, de manière équivalente, couper une très longue chaîne de Markov en chaînes d'égaux longueurs et utiliser le même raisonnement.

Implémentation de l'algorithme.

Nous allons maintenant décrire de façon pratique comment implémenter cette algorithme dans notre code informatique. On génère de manière aléatoire ou non (cela dépend du problème traité) une configuration initiale notée l^1 . Dans notre cas, cette configuration sera décrite par $\{\theta_i^1, \phi_i^1, i = 1..p\}$, où (θ_i^1, ϕ_i^1) représente les coordonnées sphériques du vecteur unité aimantation \vec{m}_i^1 . On pose $n = 1$, où n est le numéro de la configuration analysée. On note N le nombre de pas par particule de l'algorithme de Monte Carlo - Metropolis (PMCP) que l'on désire effectuer. On fixe enfin la température T et le champ magnétique appliqué \vec{H} .

On répète ensuite la procédure suivante autant de fois que désiré :

1. On incrémente n d'une unité.
2. On choisit au hasard une particule i de la configuration l^{n-1} dont on change l'orientation de l'aimantation d'une valeur $(\delta\theta, \delta\phi)$ (voir paragraphe suivant).
3. On calcule la variation d'énergie δE engendrée par cette variation.
4. On calcule la transition de probabilité w correspondante. Si $w = 1$ le changement est accepté, on stocke cette nouvelle configuration dans l^n et on passe à l'étape 6. Si $w < 1$ on passe à l'étape suivante.
5. On tire un nombre aléatoire ξ uniformément distribué sur $[0,1]$. Si $\xi < w$, le changement d'aimantation est accepté et on stocke cette nouvelle configuration dans l^n . Dans le cas contraire, le changement d'aimantation est refusé et on stocke la configuration l^{n-1} dans l^n .
6. On calcule l'aimantation de la configuration l^n que l'on stocke dans la variable $\mathbf{M}(n)$. Si $n < Np$, on passe à l'étape 1.

Une fois ce processus terminé, on peut calculer la valeur approchée de $\langle \vec{M}(\vec{H}, T) \rangle$:

$$\langle \vec{M}(\vec{H}, T) \rangle \simeq \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{M}(n) \quad (\text{A.13})$$

Calcul de $(\delta\theta, \delta\phi)$.

On désire générer de manière aléatoire un couple $(\delta\theta, \delta\phi)$ de telle manière que l'orientation de la nouvelle aimantation $(\theta + \delta\theta, \phi + \delta\phi)$ se trouve uniformément distribuée sur une calotte sphérique centrée en (θ, ϕ) .

Un couple $(\delta\theta, \delta\phi)$ uniformément distribué sur une sphère s'obtient à partir de deux variables aléatoires (u, v) uniformément distribuées sur $[0,1] \times [0,1]$. On démontre que :

$$\cos \delta\theta = 1 - 2u \quad (\text{A.14})$$

$$\delta\phi = 2\pi(v - 1/2) \quad (\text{A.15})$$

On introduit ensuite un paramètre α qui sert à « régler » la taille de la calotte. Le couple $(\delta\theta, \delta\phi)$ est alors défini par :

$$\cos \delta\theta = \alpha(1 - 2u) \quad (\text{A.16})$$

$$\delta\phi = 2\pi\alpha(v - 1/2) \quad (\text{A.17})$$

A.3 Application aux calculs de courbes d'aimantation

On souhaite simuler numériquement les courbes d'aimantation $\vec{M}(\vec{H})$ réalisées expérimentalement. Pour ce faire, il convient de choisir le jeu de paramètres désiré (température, nombre de particules, rapport d'aspect, densité, volume). Ensuite, il faut faire varier \vec{H} . Lors des expériences, seuls le module et le sens de \vec{H} varient, sa direction étant fixée au préalable selon x ou z . On fait donc varier l'intensité H du champ magnétique selon un cycle : $0 \rightarrow H_{\max} \rightarrow -H_{\max} \rightarrow H_{\max}$, où H_{\max} représente le maximum en valeur absolue de l'intensité du champ magnétique appliqué. Ce cycle est parcouru par pas de champ magnétique δH . Ainsi, pour chaque valeur de H , on calcule M où M est la projection de \vec{M} selon la direction de \vec{H} . Cette méthode nous permet de tracer des courbes $M(H)$.

A.3.1 États métastables

Position du problème.

Dans notre cas, un problème supplémentaire intervient. En effet, la méthode de Monte-Carlo Metropolis fournit, pour un nombre virtuellement infini de PMCP, la valeur moyenne de l'aimantation. Or, dans le cas d'un matériau ferromagnétique non superparamagnétique placé en dessous de la température de Curie (T_C) sous champ nul, on sait qu'il présente expérimentalement une aimantation spontanée non nulle. Or, si l'on simule un tel matériaux en dessous de T_C sous champ nul avec un nombre de PMCP suffisamment grand, on obtient numériquement une valeur moyenne pour \vec{M} nulle. Ceci peut se comprendre à l'aide d'un modèle d'Ising à deux spins S_1 et S_2 , dont l'énergie en champ nul vaut :

$$E = -4JS_1S_2 \quad (\text{A.18})$$

où J représente l'énergie d'échange. On peut dénombrer deux états d'aimantation $M = 0$ $(-1/2, 1/2)$ et $(1/2, -1/2)$ de poids statistique $e^0 = 1$, un état d'aimantation $M = +1$ $(1/2, 1/2)$ de poids statistique $e^{J/k_B T}$ et un état d'aimantation $M = -1$ $(-1/2, -1/2)$ de poids statistique $e^{J/k_B T}$. Ce qui donne donc $\langle M \rangle = 0$. Numériquement, si l'on prend comme configuration initiale $(1/2, 1/2)$, la barrière d'énergie à franchir pour passer dans la configuration $(-1/2, -1/2)$ vaut J . Or, quelle que soit T non nulle, la probabilité de franchissement de cette barrière est non nulle. Donc pour un nombre de PMCP suffisamment grand cette barrière sera franchie aboutissant à une aimantation moyenne nulle.

Physiquement, cela signifierait que quelle que soit la particule ferromagnétique, son aimantation « sauterait » d'états métastables en état métastables d'aimantation non nulle mais serait nulle en moyenne. Ceci impliquerait que toutes les particules ferromagnétiques sont superparamagnétiques. Or, une particule ferromagnétique ne devient superparamagnétique qu'au-delà de la température de blocage T_B définie par $25k_B T_B = KV$ (voir section 4.2.5).

Une solution.

La résolution de ce problème passe par un ajustement correct de N , δH et α ainsi qu'en prenant comme configuration initiale pour un pas de champ donné la configuration finale du

pas de champ précédent. Ceci permet au système de conserver sa « mémoire » – indispensable pour traiter le ferromagnétisme. Nous avons choisi de conserver $\alpha = 0,1$ constant pour tous les calculs et de seulement faire varier le rapport $\delta H/N$, équivalent d'une vitesse de balayage en champ magnétique. Comme l'indiquent García-Otero *et al.* [149], une manière pour déterminer N est de l'ajuster de sorte que l'on trouve une température de blocage correcte. En effet, si N est suffisamment petit, l'algorithme de Monte Carlo Metropolis « n'aura pas le temps » d'explorer des configurations situées hors du puits de potentiel local dans lequel se situe la particule. En pratique, on trace des courbes d'aimantation pour un volume V donné et une température $T = T_B$ pour différentes valeurs de N . Puis on repère la valeur N_0 telle que si $N < N_0$ le comportement soit ferromagnétique et que si $N > N_0$ le comportement apparaisse superparamagnétique.

Pour déterminer le rapport $\delta H/N$ nous avons les conditions expérimentales suivantes : $V = 100 \text{ nm}^3$, $r = 1$, $\delta H = 0,01$, $K = K_{mc} = 2 \cdot 10^5 \text{ J.m}^{-3}$. Avec ces paramètres T_B vaut 58 K. On déduit de ce test (voir Figure A.1) qu'une valeur acceptable pour $\delta H/N$ est $10^{-6} \text{ T.PMCP}^{-1}$, valeur que l'on conserve dans toute la suite.

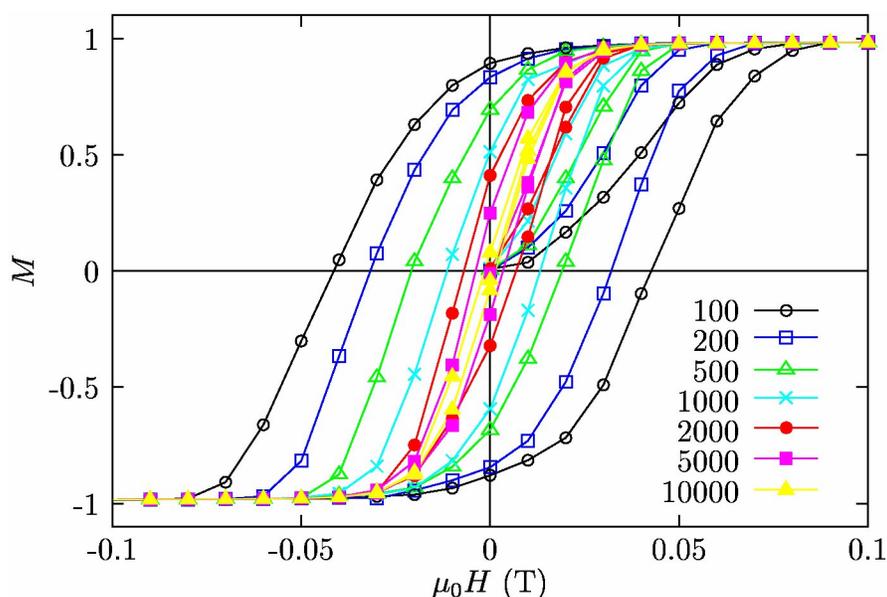


FIG. A.1 – Courbes d'aimantation calculée pour différentes valeur de N (nombre de PMCP) pour $T = T_B = 58 \text{ K}$. Calcul effectué sur 100 particules identiques avec $V = 100 \text{ nm}^3$, $r = 1$, $\delta H = 0,01$, $K = K_{mc} = 2 \cdot 10^5 \text{ J.m}^{-3}$.

Annexe B

Distribution de la distance du premier voisin

On cherche la distribution de la distance du premier voisin dans le cas d'une distribution aléatoire et uniforme de points sur une surface infinie.

B.1 Surface finie

Pour résoudre le problème, on se place d'abord à surface finie S . On considère la surface comme étant un disque de rayon R , donc $S = \pi R^2$. On suppose qu'il y a un point, noté O au centre de ce disque et on cherche la distribution de la distance de son premier voisin. Il y a N points sur la surface.

Pour que O ait un premier voisin dans la couronne de rayon $(r, r + dr)$ centré sur O , il faut qu'il n'y ait aucun point dans le disque de rayon r de centre O , excepté O bien sûr. Il faut également qu'il y ait au moins un voisin dans cette couronne.

On note $ds = 2\pi r dr$ la surface de la couronne et $s = \pi r^2$. La probabilité qu'il n'y ait pas de points dans la couronne vaut $P_1 = (1 - ds/S)^N$, donc la probabilité qu'il y ait au moins un point dans la couronne vaut $P_2 = 1 - (1 - ds/S)^N$. La probabilité qu'il n'y ait pas de points dans le disque de rayon r vaut $P_3 = (1 - s/S)^N$ (les N points doivent être en dehors de s). Donc la probabilité qu'il existe un premier voisin de O dans la couronne $(r, r + dr)$ vaut $P(r)dr = P_2(r)P_3(r)dr$ pour une particule :

$$P(r)dr = \left[1 - \left(1 - \frac{2\pi r dr}{\pi R^2} \right)^N \right] \left(1 - \frac{\pi r^2}{\pi R^2} \right)^N \quad (\text{B.1})$$

B.2 Surface infinie

On note $\rho = N/\pi R^2$ la densité surfacique de points. Donc

$$P(r)dr = \left[1 - \left(1 - \frac{2\rho\pi r dr}{N} \right)^N \right] \left(1 - \frac{\rho\pi r^2}{N} \right)^N \quad (\text{B.2})$$

En faisant tendre N vers l'infini, on obtient

$$P(r)dr = (1 - e^{-2\rho\pi r dr}) e^{-\rho\pi r^2} \quad (\text{B.3})$$

dr étant infinitésimal l'argument de la première exponentielle est très inférieur à 1 et on obtient au final

$$P(r)dr = 2\pi r \rho e^{-\rho\pi r^2} dr \quad (\text{B.4})$$

On vérifie bien que $\int_0^\infty P(r)dr = 1$.

B.3 Distance au premier voisin moyenne

Si on note a la distance au premier voisin moyenne, on a :

$$a = \int_0^\infty r P(r) dr = \frac{1}{2\rho^{1/2}} \quad (\text{B.5})$$

Annexe C

Code de calcul de l'énergie de paires

```
subroutine fphi(alpha,d,re,Ec,beta,Z1,Z2,S,a,AA,n,r,phi)
double precision alpha,d,re,Ec,beta,S,a,AA,r,phi,xx
double precision Erosc,F,rho0,rho0barre,phitmp
integer Z1,Z2,j,n

phi=0.d0
phitmp=0

do 300 j=n,0,-1
  call rose(alpha,d,re,r*a**j,Ec,Erosc)
  call densite(beta,re,Z1,Z2,S,r*a**j,a,rho0)
  call densite(beta,re,Z1,Z2,S,re,a,rho0barre)
  xx=rho0/rho0barre
  call embed(xx,AA,Ec,F)

  phi=2.d0/real(Z1)*(Erosc-F)-real(Z2)*S/real(Z1)*phitmp
  phitmp=phi
300 continue
return
end
```


Annexe D

In situ monitoring the thermal dependence of the growth of carbon nanotubes by Chemical Vapor Deposition by Tapered Element Oscillating Microbalance

Reproduction de l'article soumis le 18 décembre 2008 à Journal of Physical Chemistry (jp-2008-111952).

**In situ monitoring the thermal dependence of the
growth of carbon nanotubes by Chemical Vapor
Deposition by Tapered Element Oscillating
Microbalance**

F. Le Normand^{1,}, V. Švrček^{2,§}, A. Senger¹, T. Dintzer², C Pham-Huu²*

*¹IPCMS, UMR 7504 CNRS-University Louis Pasteur, 23, rue du Loess, BP 43, F-67034
Strasbourg Cedex2, France*

*²LMSPC-ECPM, UMR 7515 CNRS-Ecole de Chimie-Polymères-Matériaux, 25, rue
Becquerel, F-67087 Strasbourg, France*

** : Corresponding author*

§ : Present address: to be completed, Tsukuba, Ibaraki 305 8565, Japan

ABSTRACT

Recently it has been shown that the Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD) synthesis of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) and carbon nanofibers (CNFs) at atmospheric pressure can be very well monitored with a Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM) (V. Svrcek et al, J. Chem. Phys., 124 (2006) 184705). In this paper the temperature dependence of the MWCNTs growth by thermal CCVD is investigated. Iron nanoparticles catalysts are dispersed on porous alumina powders. It is shown by Scanning Electron Microscopy that MWCNTs appear above 903K. The mass increase obtained from decomposition of an ethane-hydrogen gas mixture monitored with TEOM occurs with a large initial transient rate v_1 generally followed by a constant steady state rate v_2 . An activation energy of around 100 kJ/mole is derived for the constant steady state mass increase throughout the temperature range. A kinetic 3D model based on finite differences is developed to account for these kinetic results. With only two basic assumptions, the calculations well agree with the experimental results. The first assumption supposes a variable adsorption/desorption kinetic constant and the other one assumes a transition of the iron catalyst from a solid to a liquid-like state at 973K. It is thus inferred that the steady state growth is mainly governed by the competitive adsorption of hydrocarbon with hydrogen on the catalytic surface, the first step of the process. By contrast the transient step displays abrupt changes that are governed by partial melting of the iron-based nanoparticles above 973K. In the solid state below 973K, carbon diffusion is controlled by the surface diffusion. In the liquid phase above 973K, the carbon diffusion is enhanced by several orders of magnitude corresponding to "liquid-like" diffusion. At high temperature the suppression of the transient state is accounted for by an enhanced hydrocarbon desorption. A nucleation step, involving carbon saturation of the catalytic nanoparticle as well as carbon surface coverage by the nucleation precursor is observed at low temperatures. From simulations, it is proposed that a carbene chain circumventing the catalytic nanoparticle may provide the nucleation precursor

to subsequent carbon nanotube growth. A collective poisoning of the catalyst at high temperatures, may interfere with this general scheme.

Keywords: Carbon nanotubes, Silicon; Chemical Vapor Deposition, Growth kinetics; Nucleation; Tapered Element Oscillating Microbalance.

Table of Contents

I. INTRODUCTION

II. EXPERIMENTAL DETAILS

II-A Supports and Catalysts

II-B TEOM apparatus and growth

III. RESULTS

III-A Experimental temperature dependence on Fe/Al₂O₃ catalyst investigated by TEOM

III.B. Modelization of the overall carbon nanotubes nucleation and growth process by a finite difference 3D model.

III.B.1 Physical model

III.B.1-a. Hydrocarbon adsorption on the catalytic facet

III.B.1-b. Carbon diffusion step

III.B.1-c Nucleation

III.B.1-d Carbon incorporation into CNT

III.B.1-e Overall CNT growth

III.B.2 Numerical treatment

III.B.2-a. Geometrical model within a cylindrical coordinates system

III.B.2-b. Variable time step

III.B.2-c. Boundary conditions

III.B.2-d. Calculations

III.B.2-d-1) Growth

III.B.2-d-2) Nucleation

III.B.2-d-3) Diffusion

III.B.2-d-4) Aspect ratio

IV DISCUSSION.

V SUMMARY

VII ACKNOWLEDGMENTS

VIII REFERENCES

IX Captions for the figures

X Captions for the Schemes

XI Captions for the Tables

XII Supplementary Materials

I. INTRODUCTION

Carbon nanotubes (CNTs) are of great current interest in both fundamental and applied science [1-2]. Various methods of preparation have been implemented, including high temperature methods like arc discharge or laser vaporisation, and low temperature methods like Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD) or pyrolysis processes. These last methods require the use of a transition metal as catalyst. To achieve the selective CNT synthesis at high growth rates on a large area, CCVD methods are now believed to be most pertinent. Another wide class of similar nanomaterials concerns carbon nanofibers (CNFs), former obtained as undesirable side-products in important chemical processes, but more and more used for their specific properties that closely match the properties of multiwall CNTs (MWCNTs) [3-4]. Generally however a large distribution of anisotropic carbon nanostructures is obtained, ranging from single-wall CNTs (SWCNTs) to multi-wall CNTs (MWCNTs) and to carbon nanofibers at larger sizes, mainly depending on the initial size of the catalyst and the operating conditions. A comprehensive understanding of the growth and the nucleation of these carbon nanostructures obtained by chemical vapour deposition is still needed, because of the unusually close and strong connections between the morphological and structural arrangement of these materials (diameter, aspect ratio, helical wrapping, short range defects like Stone-Wales defects, impurities incorporation, or long range defects like compartments (bamboo-like), misorientation of the wrapped graphene shells relative to the growth axis (parallel, cusp-like, herringbone-like, cone stacked shapes,...) and their properties (electrical, mechanical, optical, thermal, chemical properties,...). In the framework of the general Vapor-Liquid-Solid mechanism [5] adapted to CNFs growth [6], the need for a transition metal catalyst to strongly adsorb and decompose hydrocarbon into carbon is strongly underlined, but there are still many questions in debate for the subsequent steps of the overall process. Thus how carbon diffuses from the active catalytic surface towards the growth surfaces, either inside the bulk or on the surface of the catalytic particle? Moreover,

what is the physical state of the nanoparticle during the CCVD process, either as a solid state or as a partially or fully melt particle? What is the chemical composition of the particle during the growth, either remaining in a metallic state with some carbon insertion, or transformed into a carbide state? What is the rate determining step (rds) governing the growth rate of the overall process? What tell us the activation energy and/or the partial reaction order of the reactant gas? On the other hand two different processes leading to the CNT formation from the metallic particle have been reported: one occurs with the catalytic particle lying on top of the growing CNT (tip growth process) and in the other one occurs the catalytic particle remains on the surface of the catalytic powder (root growth process) [1-4].

In spite of the importance in addressing these kinetics issues by *in situ* studies, only a few such ones have been yet achieved in the growth of CNTs. This is in contrast with the many *post-mortem* investigations where however the quenching of the temperature and the change in gas composition and pressure may alter the information, especially on the true chemical and physical states of the catalyst. Perhaps one explanation holds in the experimental difficulties of *in situ* investigations on nanomaterials at both high temperatures and special gas environments. By contrast, the growth of carbon nanofibers is better documented both for kinetic and thermodynamic studies. Controlled-environment E-Transmission Electron Microscopy (CE-TEM) [6-12], microbalance [13-23] and magnetic measurements [24-25] diagnosis have been reported since a long time. Thus Baker et al concluded from CE-TEM images that carbon nanofibers grows by a bulk diffusion-limited process [6]. More recent CE-TEM studies have however pointed out that the growth occurs by carbon surface diffusion and accumulation to step edges followed by a pulsed growth with reshaping and step edge propagation of the metallic particle on top of the growing CNF [12]. These results are however obtained at temperatures generally lower ($T < 873\text{K}$) than those required for the growth of CNTs (up to 873K) about which deals this paper. As far as the growth of CNTs is concerned, Puretzky et al used the oscillations of the reflectivity of a laser

beam to monitor the thermal dependence of the CCVD growth. They concluded to a complex process with strong deactivation at high temperatures, but they could not extract an activation energy from their data [26]. Tian et al, using mass spectrometry coupled with differential thermal analysis (MS-DTA) pointed out that the CNT growth started as soon as the transition metal was reduced to the metallic state, but they did not investigate the kinetics of carbon growth [27]. Other in situ investigations are of limited interpretation [28]. Post-mortem studies of the thermal dependence conclude to quite different interpretations [29-33]. Lee et al report activation energy of 126 kJoule/mole at least when growing high density vertically aligned CNTs within 1073-1373K [31]. By contrast, Hofmann et al concluded to lower activation energy at lower temperatures by monitoring the growth of individual CNTs obtained either by Plasma-enhanced or by Thermally-activated CCVD processes [32-33]. It appears from this short review of the scarce data available in the literature that the thermal dependence of CNTs growth is widely varying, indicating that the parameters of the CCVD process, as well as the nature of the catalyst, might strongly influence the growth process.

We have recently shown [34] that the kinetics of the CCVD growth of MWNTs by decomposition of ethane (C_2H_6) can fairly be *in situ* monitored, either on powders or on Si(100)-based flat substrates, by a Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM). TEOM allows this goal because a packed bed reactor can be simulated in which the reactive gas flows through the sample bed and achieves a high contact with the catalyst. This unique facility allows recording small mass changes at high temperatures under different atmosphere and permits to monitor the initial growth as well as the steady state growth. Controls of the flow and the heating of the microreactor with high precision are other advantages of this probe [35]. Whatever the kind of substrate, ie metallic nanoparticles spread on powders like Al_2O_3 , zeolites or $SiO_2/Si(100)$ flat surfaces, it has been shown that the initial growth kinetics obeys a first-order law relative to the molar $[C/H]$ concentration ratio. This indicates that a true surface process, like hydrocarbon adsorption, controls the CNTs growth process, and

neither an external gas diffusion through the grains of the powder nor an internal gas diffusion through the pore of the catalyst substrate limits the growth rate. We have thus applied this microbalance technique to the complex thermal behaviour of the carbon nanotubes growth, in relation with Scanning Electron Microscopy (SEM) observations. A modelling of the mass variation kinetics by a finite elements simulation is subsequently developed to interpret the results. The main conclusions of this study are that the activation energy of the steady state CNT growth rate is constant (100 kJ/mole) over a wide temperature range (933-1113K) and can be accounted by the adsorption of hydrocarbon precursor as the rate limiting step. This adsorption step is competing with the reverse hydrocarbon desorption and with hydrogen adsorption/desorption. By contrast the initial transient step is strongly dependent on the chemical (metallic, carbide,...) and physical (solid, liquid) nature of the catalyst.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

II-A Supports and Catalysts

The support used was a high surface area γ -Al₂O₃ (CK 300B Ketjen with 220 m². g⁻¹) with a mesoporous pore size within 20 - 400 nm. Iron deposited on alumina (Fe/Al₂O₃) was used as catalyst for the growth of MWCNTs. The alumina support was crushed and sieved and a fraction of 40-80 μ m grain size was retained for the catalyst preparation. The catalyst was prepared by impregnation with an aqueous solution of Fe(NO₃)₃·9H₂O, with a Fe concentration fixed at 20 wt. % (20% Fe/Al₂O₃ catalyst). The wet solid was dried at 373 K and further heated in air at 623 K for 2 h in order to obtain an oxide form of the catalyst precursor.

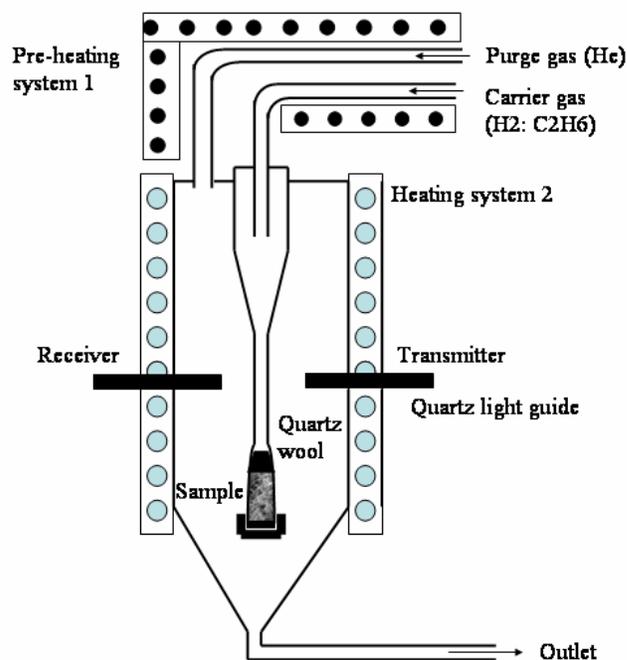
II-B TEOM apparatus and growth

The CCVD synthesis of MWCNTs was performed in a commercially available Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM from Rupprecht & Patashnick Co., Inc.)

apparatus (Scheme 1) that had been elsewhere described in details [35]. To ensure reproducible results the TEOM was provided with an automatic flow and heating controls. A purge gas flow passed through the tapered element. Two heating control zones maintained

Scheme 1.

Experimental set up of the Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM).



the temperatures at their set points. The pre-heating zone (system 1) controlled the temperature of the gas stream in the upper part of the sensor. The lower heating zone (system 2) controlled both the temperature of the tapered element and the temperature of the sample bed where the reaction took place with a precision of ± 1 K. The gas stream reached its maximum temperature as it crossed through the test material, and then the gas stream temperature dropped as it flowed towards the gas outlet. The vibration frequency of the tapered element was monitored by an optical way, by mean of both a transmitter and a receiver set up located on the opposite sides of the tapered element. The system determined

the mass variation $\Delta m = m(t) - m_0$ of the sample bed between times t and $t = 0$, respectively, using the following equation (1):

$$\Delta m = k \left(\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) \quad (1)$$

where f_0 and f_1 are the natural oscillating frequencies at times $t = 0$ and t , respectively, and k is an apparatus constant that depends on the geometry of the experiment (in $\text{Hz}^2 \cdot \text{mg}$ units).

When a new experiment was planned, the frequency f_0 is settled after the catalyst has been introduced into the microreactor. The change of the frequency f_1 was measured by comparison with f_0 . Therefore the TEOM permitted to evaluate the absolute values of the mass changes with sensitivity less than $1 \mu\text{g}$. 10 mg of the impregnated support was placed in the weighting pan of the TEOM apparatus between quartz cotton. Synthesis of MWCNTs was achieved with a gas mixture of ethane and hydrogen ($\text{C}_2\text{H}_6\text{:H}_2$ at 60 ml/min). Helium was used as a vector gas with a flow rate similar to the total flow rate of C_2H_6 and H_2 . The catalytic mass was previously in situ reduced with hydrogen at a flow rate 60 ml/min and with a temperature rise 10K/min, followed by 5 min at the reaction temperature. The reduction of the catalyst was monitored by the mass decrease of the TEOM balance [34]. The reduction of the iron nanoparticles was achieved at 873K. The hydrogen flow was then replaced by a mixture of ethane/hydrogen (60 sccm $\text{C}_2\text{H}_6\text{:H}_2$ at 1:2 ratio) and the CCVD started. Since the volume of the catalyst increased markedly as a result of CNT growth, a relatively large void volume was created in the catalytic bed and the growth time was consequently limited to 5 min. The sample was further cooled down with hydrogen to room temperature. It was examined by SEM on a Philips FEG working with 5 nm resolution.

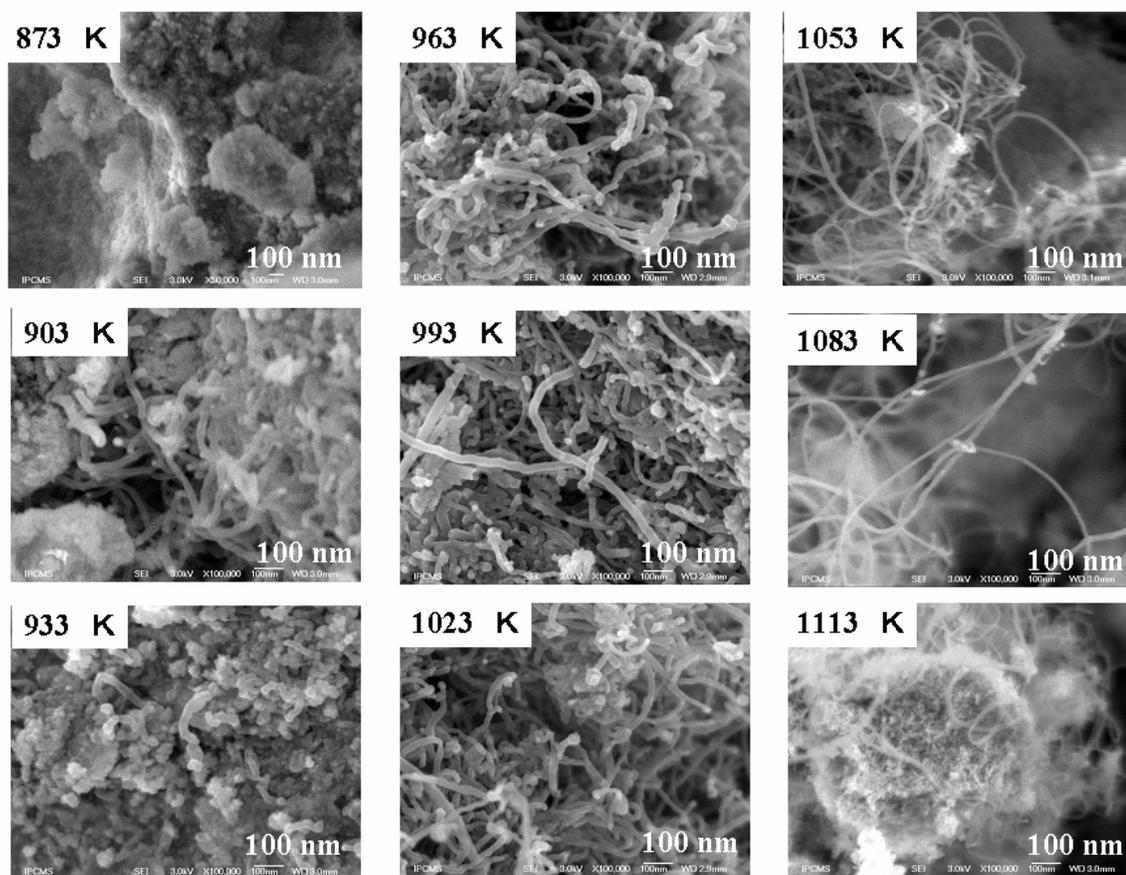
Blank experiments (either a $\text{C}_2\text{H}_6\text{:H}_2$ gas mixture on Al_2O_3 alone or H_2 on $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$) did not display significant mass changes. The starting of the growth process was shifted from

the admission time from a constant time at identical flow rates and catalyst weights, and was set as the origin of time t_0 .

III. RESULTS

III-A Experimental temperature dependence on Fe/Al₂O₃ catalyst investigated by TEOM

Figure 1. SEM images of carbon and MWCNTs grown 5 min at different temperatures from a gas mixture of ethane and hydrogen (C₂H₆:H₂ at molar ratio 1:2 and flow rate 60 sccm).

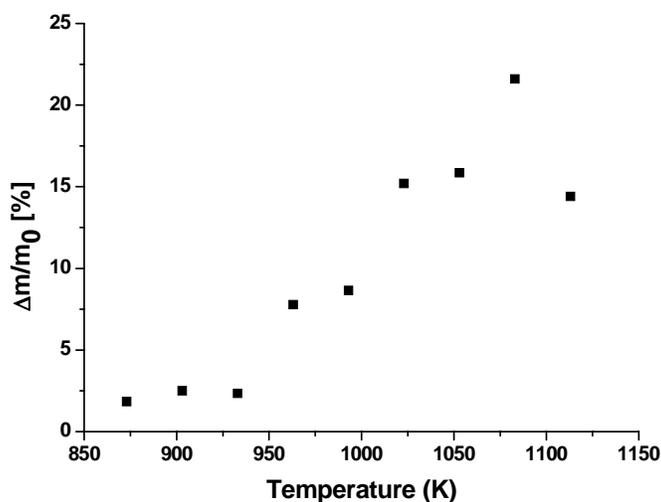


In the Figure 1 are shown the SEM images of the samples after CCVD carbon deposition in the TEOM weighting pan at different temperatures within the 873-1113 K range. The formation of MWCNTs starts clearly around 903 K whereas a high selectivity can be observed above around 963K. Otherwise amorphous carbon is mainly formed below 933K.

Raman spectra (shown in supplementary material) confirm the occurrence of MWCNTs above 933K.

The relative overall mass variation ($\Delta m/m_0 = (m - m_0)/m_0$ in %), where m is the overall mass at the end of the synthesis ($t = 5$ min) and m_0 the initial mass of catalyst (around 10 mg), is shown as a function of temperature in Figure 2. The mass increase is very low up to 933K around 2%, then it strongly increases from 933 K up to 1083 K around 20% and finally it markedly drops at 1113K. The temperature range above 933K with significant mass changes corresponds to the growth of CNTs.

Figure 2. Mass increase $\Delta m/m_0$ (%) as a function of growth temperature in the weighting pan of TEOM at the end of the process ($t = 5$ min).



With increasing temperatures, the MWCNTs are longer and their mean outer diameter (OD) is modified as shown in Figure 3. OD may vary in the 20-45 nm range. Up to 993 K the mean OD increases and reaches about 43 nm as a maximum, corresponding to the uppermost size of the initial Fe particle, and then decreases to 20 nm at 1113K. On the other hand the evaluation of the MWCNTs length is hopeless because of a complete tangle of the MWCNTs.

Figure 3. Mean outer diameter (OD) of CNTs as a function of growth temperature. The full line is a guide for the eye.

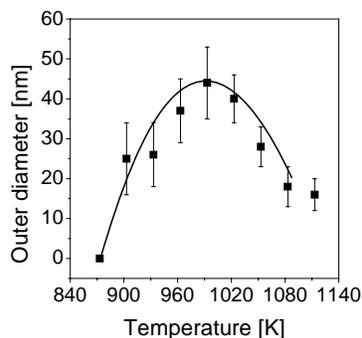
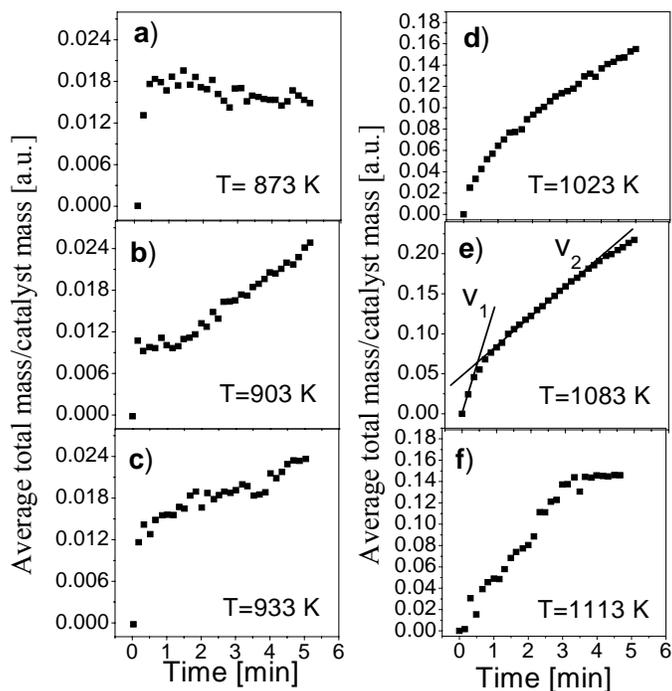


Figure 4. Time dependence of the relative mass increase in the weighting pan of TEOM at different temperatures for a constant $C_2H_6 : H_2$ ratio 1:2, 60 sccm and a time synthesis 5 min. The Δm scale is normalized to the catalytic mass. The growth rates v_1 and v_2 are illustrated on Figure 4e. The nucleation step is clearly apparent on Figure 4b. For convenience purposes, the mass increase scales are not identical. See Figure 3 for a normalized mass increase at different temperatures.



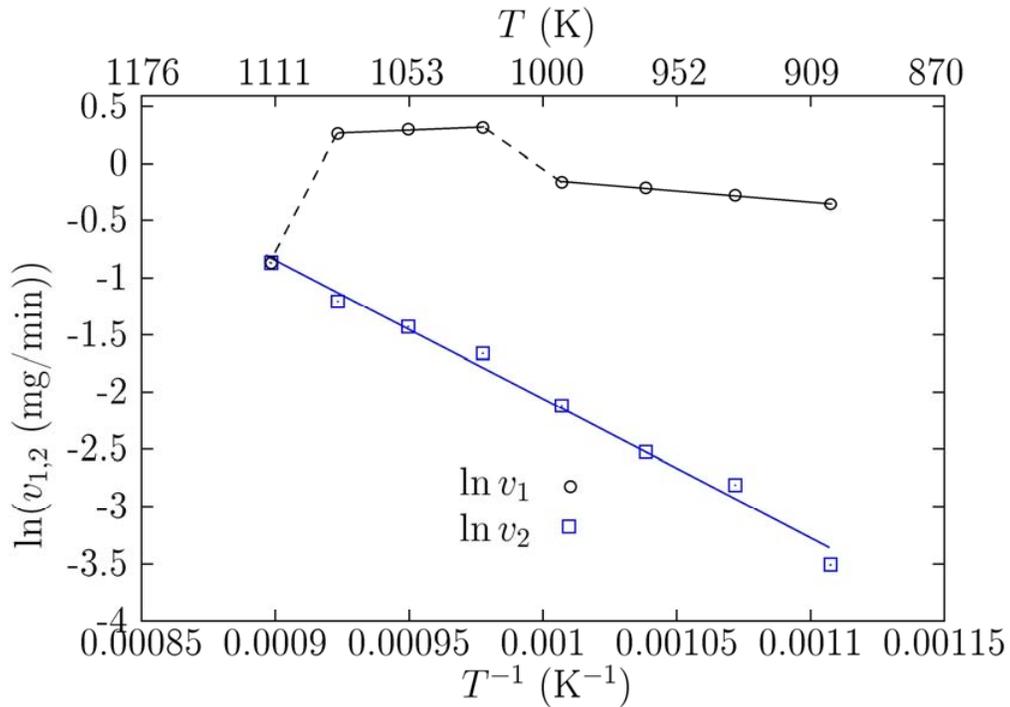
One of the main advantages of the TEOM technique is the ability to investigate the very initial stages of MWCNT growth as illustrated in Fig 4. At 873 K (Figure 4a), a first and rapid mass increase is observed, with a slope corresponding to a mass rate noted v_1 (mg/min). This could be interpreted as hydrocarbon adsorption on the free catalytic surface of the iron nanoparticle and carbon incorporation into the nanoparticle until supersaturation. This rapid mass increase is followed by a nil and even slightly negative mass variation. It must be kept in mind that at this temperature MWCNTs are not observed at all. Adsorption and full coverage of the surface of the catalytic nanoparticle by some amorphous carbon infer a poisoning of the catalyst. Thus the absence of further mass increase is due to the achievement of an equilibrium between hydrocarbon adsorption and desorption at the surface of these amorphous carbon nanoparticles with (or without) a metallic core inside. At 903 K, as already observed by SEM, some MWCNTs are now observed and this corresponds to a new positive and constant mass increase with a rate growth v_2 . However this new mass variation displays an incubation time t_N slightly higher than 1 minute (Figure 4b). This incubation time could be assigned to a nucleation time for subsequent growth of CNTs. The growth at rate v_2 , much slower than the rate v_1 , might correspond to the net formation of multiwall carbon nanotubes as it has been checked that, neither the metallic particles covered with amorphous carbon, nor the catalyst support yield further mass increase. This incubation time t_N decreases above 933K and it can be inferred that the CNTs nucleation is then quite rapid. In the range 903-1073 K, both rates v_1 and v_2 can be clearly differentiated from the experimental data. However this distinction between these two mass rates becomes more and more attenuated as the temperature is increased, so that they overwhelm at 1113K (Figure 4f). Above 1083K, the growth rate v_2 displays a trend for some saturation with time (Figure 4e). Accordingly at 1113K (fig. 4f), a strong saturation occurs after only 3 minutes of deposition. This break might correspond to a poisoning of the growth of MWCNTs.

The mass rates v_i ($i = 1,2$) defined as the initial rate of mass increase (at t_0) and the steady state rate of mass increase, respectively, can be written as an Arrhenius-type law:

$$v_i = A_i \cdot \exp\left\{-\frac{E_a}{R_C T}\right\} \quad (2)$$

where R_C is the perfect gas constant ($R_C = 8.31$ J/K), T (K) is the temperature of the growth, A_i are frequency factors and E_a is the activation energy. They were both reported in an Arrhenius plot on Figure 5.

Figure 5. Arrhenius plots of the rates of mass increase v_1 and v_2 . Experimental data (see Figure 4) (circles and squares, respectively) and simulated curve (full line). v_1 is the initial rate assigned to carbon adsorption and incorporation into the catalytic particle and v_2 is the “steady state” rate assigned to the MWCNTs growth rate. The simulated rate of mass increase has been obtained by a continuous modelling by finite differences



Clearly different behaviours can be inferred from these plots. The rate v_2 displays a linear Arrhenius behaviour over the whole temperature range, with activation energy around 100 kJ/mol (Table 1). By contrast the initial rate v_1 displays many breaks. At low temperatures v_1 slowly increases with activation energy around 16 kJ/mole. A steep increase is recorded between 993K and 1023K, followed by a very small decrease between 1023K and 1083K, and finally a large drop at 1113K corresponding to the collapse of a distinct initial mass increase. The steep changes observed in v_1 between 993K and 1023K and above 1083K must be considered with great care: they cannot be ascribed to an abrupt increase of the activation energy, but more probably to a change of state of the Fe particle around 1000K and a change of the rate determining step above 1083K.

The mass increase has been further modelled with a temporal multiscale continuous model by finite differences (Figure 5). The agreement between the experimental results and the simulations is fairly good. This point is further developed in details in the next section.

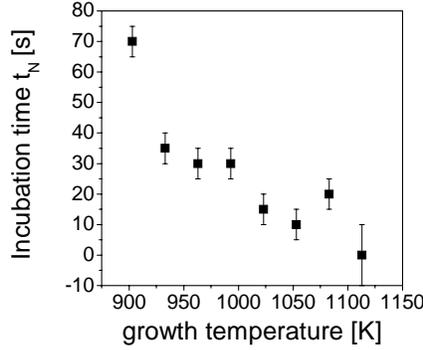
Table 1

Activation energies deduced from Figure 5

ΔT	$E_A^{v_1}$ (kJ/mole)	$E_A^{v_2}$ (kJ/mole)
903-993	16	101
993-1023	-	101
993-1083	-8	101
1083-1113	-	101

The incubation time t_N , defined as the intersect of the initial rate v_1 and the constant growth rate v_2 , is reported in Fig. 6 as a function of temperature. It is evaluated to around 70 s at 903K. Within the experimental error, this incubation time displays slowly decreases above 903K down to 0 at 1113K.

Figure 6 : Incubation time t_N as a function of the growth temperature.

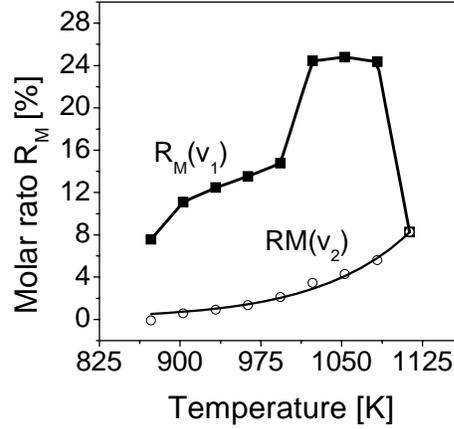


The separate determination of an initial carbon incorporation followed by a constant carbon mass increase allows estimating the molar rate of carbon deposition $R_M(v_i)$ at each step, by comparison with the incoming rate of gaseous carbon [34]. In our case, it is assumed that i) the hydrocarbon flow fully contacts the catalytic bed; ii) the mass increase is entirely due to carbon (no change in the oxidation state of iron), and iii) the gas is perfect. Then the molar ratio $R_M(v_i)$ of molar carbon let on the catalyst n_i for step i over the incoming molar carbon n_d can be expressed as

$$R_M(v_i) = n_i/n_d = v_i \cdot R_C \cdot T / (2 \cdot P_{C_2H_6} \cdot F \cdot M_c) \quad (3)$$

where the overall flow rate F is $60 \text{ sccm} = 60 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{min}$ for the $C_2H_6:H_2$ gas mixture. $P_{C_2H_6}$ is the partial pressure of ethane ($0.25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$); $R_C = 8.31 \text{ USI}$; $M_c = 12 \text{ g/mole}$ and v_i states for the respective rates of mass increase v_1 and v_2 . As we can see from Figure 7 both molar rates $R_M(v_1)$ and $R_M(v_2)$ increase in a somewhat similar manner to the overall mass increase displayed in Figure 5. However it should be noted that high rates of carbon adsorption and incorporation $R_M(v_1)$ can be obtained at the initial step (up to 25% of the incoming gas), whereas the rate of carbon incorporation into MWCNTs during the steady state step is always increasing but it does not exceed 8%. Again this representation underlines the stagnation of the initial carbon incorporation between 1023K and 1083K, and a steep drop above 1083K. Despite some crude approximations used, these results might be considered as representative of the yields of carbon incorporation.

Figure 7 Molar rates for carbon incorporation and carbon growth $R_M(v_1)$ and $R_M(v_2)$, respectively, as a function of temperature. Ethane/hydrogen flow ratio and flow rate are 1:2 and 60 sccm, respectively. The curve $R_M(v_2)=f(T)$ is fitted from expressions (2) and (3).



It is also possible to normalize the molar rate of carbon incorporation during the initial increase relative to the molar content of metallic iron catalyst $(C/Fe)_{\text{molar}}$, that can be expressed by

$$(C/Fe)_{\text{molar}} = \Delta m_1 \cdot M_{\text{Fe}} / (s \cdot m_{\text{Cat}} \cdot M_{\text{C}}) \quad (4)$$

where Δm_1 is the mass of carbon adsorbed or incorporated into the catalytic nanoparticles in step 1, m_{cat} the initial mass of catalyst (10 mg), s the weight content of iron (0.2), M_{Fe} and M_{C} the atomic masses of iron and carbon, respectively. Δm_1 is evaluated either as the intersect of the v_1 (fixed) and v_2 vectors, or as the constant plateau when an incubation time is clearly detected (903K). The results are reported in Table 2. If we compare the carbon incorporation with the different Fe_xC_y phases reported in the literature of the Fe-C phase diagram [36], we can tentatively assign this carbon incorporation to possible phase changes of Fe into Fe_xC_y nanoparticles. This simple treatment is assumed to neglect however i) the carbon surface adsorption on the catalyst and ii) the carbon adsorption on the surface of the support through either direct adsorption (but no mass variation can be detected at all when $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ alone is used) or through a carbon spill-over initiated by the catalyst. Therefore the values $(C/Fe)_{\text{molar}}$

for carbon incorporation into iron are probably slightly overestimated. Nevertheless it can be seen that at low temperatures a Fe₃C-type cementite phase should be formed, which is expected from the phase diagram by transformation of the γ Fe phase saturated with carbon. The formation of such Fe₃C-like at low temperatures has been reported in the literature [24, 37, 38]. The strong increase of carbon incorporation above 993K might correspond to the formation of even richer carbide phases like FeC, Fe₇C₃ or Fe₂C (Table 2). The formation of such carbon-rich phases has also been reported in the literature in the growth of CNFs [39].

Table 2

Expected molar composition Fe_xC_y of the Fe catalytic nanoparticles deduced from the initial carbon mass increase Δm_1 (mg)

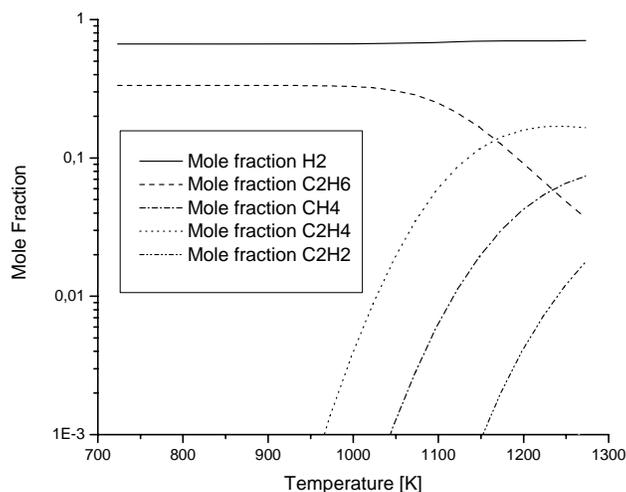
T (K)	Δm_1 (mg)	(C/Fe) _{molar} from (4)	Tentative corresponding iron carbide phases
873	0.180	0.42	Fe ₂ C or Fe ₃ C or Fe ₇ C ₃
903	0.120	0.28	Fe ₃ C
933	0.135	0.31	Fe ₃ C
963	0.165	0.38	Fe ₂ C or Fe ₃ C
993	0.172	0.42	Fe ₂ C + Fe ₃ C + Fe ₇ C ₃
1023	0.520	1.20	FeC
1053	0.54	1.25	FeC
1083	0.560	1.30	FeC
1113	0.300	0.70	Fe ₂ C or FeC

Finally we have determined the thermal dissociation of the hydrocarbon precursor (C₂H₆) at different temperatures in the TEOM reactor without catalyst. The software Chemkin^R is used. In this software, the design of the reactor, the heating profile along the reactor, the gas phase initial composition, pressure and flow are considered [40]. The gas

phase composition at the catalytic location is displayed in Figure 8 for an initial composition $C_2H_6:H_2$ (1:2). It can be seen that some ethane decomposition starts around 1073K with production of ethylene, acetylene and methane, respectively, as expected from the thermodynamic data [41]. These products of thermal decomposition are more reactive than ethane. Their concentrations are nevertheless small below 1100K. This could be not the case above 1100K where both the thermal decomposition of alkanes into reactive unsaturated hydrocarbons and the catalytic carbon gasification, the reverse reaction of carbon deposition, cannot yet be neglected.

Figure 8

Gas phase composition as a function of the temperature of the TEOM reactor determined by Chemkin^R calculations from an initial composition $C_2H_6:H_2$ (1:2) with 60 sccm.



III.B. Modelization of the overall carbon nanotubes nucleation and growth process by a finite difference 3D model.

There are previously kinetic models published in the literature, mainly devoted to the growth of carbon nanofibers [19-22, 42-48]. Comparatively to these models however, there are two basic new insights into the model of carbon nanotube growth which will be here developed. In the case of CNT growth, high temperature and relative low hydrocarbon partial

pressures, generally diluted with carrier gases like H₂, NH₃, Ar, ..., are used. It is then believed that hydrocarbon may enter in competition with the carrier gas for adsorption-desorption on the surface of the catalytic particles. Moreover, for smaller particles with an increasing surface-to-volume (S/V) ratio, transitions both in the chemical state and the physical nature of the nanoparticle must be considered with an increasing temperature.

The model developed here is a multiscale 3D finite difference computation encompassing a large range of carbon deposition times with variable time steps and with a full description of the catalytic particle. Experimental curves of the total mass increase were obtained as a function of time for different temperatures. It has been experimentally shown that different kinetic regimes take place with increasing temperatures and this model has been developed further in order to account for these different observed kinetic regimes. However, as many kinetic or thermodynamic data of individual steps are yet unknown, it is not possible to determine absolute values of the different rates of growth v_1 and v_2 . Thus only the relative behaviour with respect to temperatures will be discussed.

Two rates of growth have been experimentally defined:

- Initial transient state, with an initial rate v_1 ;
- Steady state, with a constant rate v_2 .

In this kinetic model the following subsequent steps, previously described in a classical VLS scheme [49], are included:

- Adsorption/desorption of hydrocarbon and hydrogen;
- Decomposition of the adsorbed hydrocarbon into carbon;
- Bulk dissolution of surface carbon into the nanoparticle;
- Bulk/surface diffusion of carbon;
- Nucleation of a graphene shell through carbon segregation and precipitation;
- Growth of carbon nanotube through carbon incorporation into a graphene shell.

We will not enter into considerations whether the growth mechanism is either the base (or root)-growth mode, or the top-growth mode [1, 2]. Whatever this mechanism is however, the surface of the catalytic particle must indeed be partitioned into catalytic facets (CF), where the carbon-containing gas species are adsorbed, and growth facets (GF) where the growth of carbon nanotubes (or other carbon nanostructures) occurs (Scheme 2). The former CF facets can be located either on the surface of the catalyst directly in front of the gas mixture (top-growth mode), or at the interface between the particle and the substrate (base-growth mode). Consequently, the GF facets are now the surface of the catalyst that is on the opposite side of the gas/particle and the particle/substrate interfaces, respectively, and they are reached by carbon through diffusion (surface, bulk,...) from the catalytic facets CFs. Obviously a different growth mode may deeply change the nature of the chemical reactions involved in the first and last steps of the overall process at the CFs and GFs, respectively. We believe that this model might equally be applied to the two mechanisms, albeit it is here more specifically developed in the case of a top-growth mechanism (Scheme 2). A prerequisite is however needed: whatever the mechanism, the hydrocarbon gas concentration above the CF is assumed to be equal to the hydrocarbon concentration in the gas mixture, *i.e.* the gas diffusion towards the catalyst particle is neglected, which is not always the case [50]. It has been checked that this assumption is correct for this specific CCVD reactor and for the mean velocities used in this work [34]. Thus it is assumed that the true hydrocarbon concentration in front of the catalyst is proportional to the hydrocarbon concentration within the gas through a diffusion constant k_g ($k_g \leq 1$) independent of the temperature. This is the unique assumption made on the design of the reactor, and we will further focus on the reactivity of the catalytic nanoparticles (chemical regime). It has been shown however that the design of the reactor is an important parameter to account, especially for large scale production [51].

III.B.1 Physical model

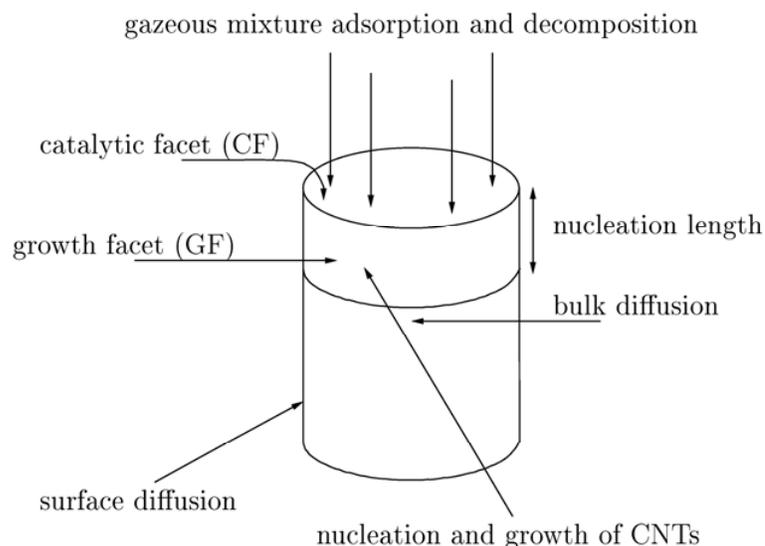
III.B.1-a. Hydrocarbon adsorption on the catalytic facet

An associative model is developed here for hydrocarbon adsorption/decomposition on the catalytic facet (CF) of the catalyst. Generally, a dissociative model is used in the literature [52], leading to adsorption/desorption chemical reactions like:



Scheme 2

Basics of the CNTs growth model



where S is a free surface site and the subscript s stands for an adsorbed state. It is assumed here that an associative model of adsorption/desorption is more pertinent for gaseous mixtures alkane - H₂ with a large H₂ excess operating at high temperatures [53]. Moreover, methane rather than ethane will be further considered here. In the case of ethane the chemical reactions {2-6} set in Table 3 describing the adsorption and decomposition of methane must be completed with a carbon-carbon bond breaking of a dehydrogenated adsorbed hydrocarbon C₂H_y, with y < 6. However this ethane hydrogenolysis reaction has been thoroughly studied in the literature on transition metals and is expected to occur ever more rapidly than any of the dehydrogenation reactions in the temperature range considered [54]. Thus, this step only introduces another parameter in the set of equations further developed and it will be neglected

in this first approach. The reactions {2} and {3} describe associative competitive adsorption/desorption reactions from an initial methane-hydrogen gas mixture, followed by associative dehydrogenation of the adsorbed species (reactions {4-6}), and finally carbon subsurface diffusion (reaction {7}).

Experimentally hydrocarbon chemisorbs in the vicinity of low-coordinated metal surface atoms at kinks, edges or steps [18] and the size of the adsorption site will

Table 3

Chemical reactions used in the associative competitive adsorption/decomposition of methane.

The slow step is black filled.

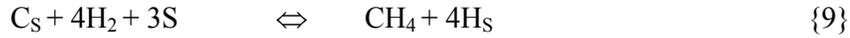
Reactants	Direct		Reverse	Products		Thermodynamic constant	Label
H ₂ + 2S		↔		2H _S		K ₁	{2}
CH ₄ + H _S	k _f	↔	k _d	CH _{3S} + H ₂		K = k _d / k _f	{3}
CH _{3S} + H _S		↔		CH _{2S} + H ₂ + S	}	K ₂	{4}
CH _{2S} + H _S		↔		CH _S + H ₂ + S			{5}
CH _S + H _S		↔		C _S + H ₂ + S			{6}
C _S		↔		C _d + S		K _d	{7}

depend on the size of the adsorbate molecule. Therefore the adsorption and dehydrogenation steps must be treated as multisite processes. For example, the adsorption of dihydrogen, methane and ethane requires 1, 6 and 9 equivalent single Pt sites on a Pt(111) surface, respectively [55], whereas the adsorption of dihydrogen or alkanes occurs on different sites of transition metals surfaces [56]. The assumption of a single and identical monosite whatever the adsorbate molecule, instead of different multisites, is therefore critical. However accounting for a multisite adsorption will considerably complicate the model and lengthen the calculation time without changing probably the main trends. The reaction {3} must be

considered with a special attention as this reaction is assumed to be not in equilibrium. Separate kinetic constants k_f and k_d are defined for the direct and the reverse reactions, respectively. The ratio of these kinetic constants $K = k_d/k_f$ measures the chemical activity for the methane associative adsorption and it is the only parameter that is allowed to vary in the overall calculations further described. Reactions {4-7} are considered to be equilibrated. Moreover we can merge the reactions {4-6} into one single equilibrated reaction {8} with a thermodynamic constant K_2



The reverse of carbon formation, ie the reverse reactions {3} and {8}, is the hydrogazification reaction {9}. This reaction is expected to take place at high temperatures with a thermodynamic constant $K' = 1 / (K \cdot K_2)$:



The reaction {2} corresponds to the adsorption/desorption of hydrogen, and is also considered at the thermal equilibrium. Hence the hydrogen adsorption is slightly activated on transition metals or even not activated [56].

The reaction {7} is the incorporation of carbon from the surface into a subsurface layer of the catalyst, with carbon concentrations C_s and C_d , respectively. C_D and other concentrations are surface concentrations and are thus expressed in moles/m². This step has been first introduced by Snoeck et al [15] in order to account for the kinetics of carbon bulk diffusion.

The thermodynamic constants K_1 , K_2 and K_d are thus defined as:

$$K_1 = [\text{H}_\text{S}]^2 / P_{\text{H}_2} \cdot [\text{S}]^2 \quad (5)$$

$$K_2 = [\text{C}_\text{S}] \cdot [\text{S}]^3 P_{\text{H}_2}^3 / [\text{CH}_3\text{S}] \cdot [\text{H}_\text{S}]^3 \quad (6)$$

$$K_d = [\text{C}_\text{d}] \cdot [\text{S}] / [\text{C}_\text{S}] \quad (7)$$

where $[\text{S}]$ is the surface concentration in free monosites (m⁻²).

In addition, the equation of conservation of the overall surface sites on the CF must be

accounted for by:

$$[\text{CH}_{3\text{S}}] + [\text{CH}_{2\text{S}}] + [\text{CH}_\text{S}] + [\text{C}_\text{S}] + [\text{H}_\text{S}] + [\text{S}] = [\text{S}]_0 \quad (8)$$

where $[\text{S}]_0$ is the total concentration of monosites, quoted to 10^{19} sites/m². $[\text{CH}_{3\text{S}}]$, $[\text{CH}_{2\text{S}}]$, $[\text{CH}_\text{S}]$ can be neglected as they are in fast equilibrium. Thus we obtain:

$$[\text{C}_\text{S}] + [\text{S}] + [\text{H}_\text{S}] \approx [\text{S}]_0 \quad (9)$$

Let r_1 (in g(carbon)/s. g(catalyst)) the net rate of carbon incorporation defined as:

$$r_1 = M_c \cdot N_{\text{cat}} \cdot \iint_{\text{SCF}} (d[\text{C}_\text{d}]/dt) \cdot dS_{\text{CF}} \quad (10)$$

where S_{CF} is the surface of the catalytic facet CF (m²) and N_{cat} the number density of catalytic particles (g(catalyst)⁻¹), respectively.

We express the net rate of incorporation as a function of the partial pressures and thermodynamic and kinetic coefficients. To evaluate $d[\text{C}_\text{d}]/dt$, we start from (7):

$$d[\text{C}_\text{d}]/dt = K_d \cdot \{ [d[\text{C}_\text{S}]/[\text{S}] \cdot dt] - [[\text{C}_\text{S}] \cdot d[\text{S}]/[\text{S}]^2 \cdot dt] \} \quad (11)$$

and from equations (5), (6) and (9):

$$d[\text{C}_\text{d}]/dt = (K_d/[\text{S}]) \cdot K_1^{3/2} \cdot K_2 \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2}^{-3/2} \cdot \{ 1 + [[\text{C}_\text{d}]/(K_d \cdot (1 + \sqrt{P_{\text{H}_2} \cdot K_1}))]] \} \cdot d[\text{CH}_{3\text{S}}]/dt \quad [12]$$

From the non equilibrated chemical reaction {3}

$$d[\text{CH}_{3\text{S}}]/dt = (k_f \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot [\text{H}_\text{S}] - k_d \cdot P_{\text{H}_2} \cdot [\text{CH}_{3\text{S}}]) \quad (13)$$

Combining equations (10), (12) and (13), we get an expression of the form

$$r_1 = (M_c \cdot N_{\text{cat}} / s \cdot m_{\text{cat}}) \cdot \iint_{\text{SCF}} \{ A - B \cdot [\text{C}_\text{d}] - C \cdot [\text{C}_\text{d}]^2 \} dS_{\text{CF}} \quad (14)$$

with

$$A = (k_f \cdot K_d) \cdot K_1^2 \cdot K_2 \cdot P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2} \quad (15)$$

$$B = D - E = \{ (k_d \cdot P_{\text{H}_2}) - \{ (k_f \cdot K_1^2 \cdot K_2 \cdot P_{\text{CH}_4} / [P_{\text{H}_2} \cdot (1 + \sqrt{P_{\text{H}_2} \cdot K_1})]) \} \} \} \quad (16)$$

$$D = k_d \cdot P_{\text{H}_2} \quad (17)$$

$$E = \{ k_f \cdot K_1^2 \cdot K_2 \cdot P_{\text{CH}_4} / [P_{\text{H}_2} \cdot (1 + \sqrt{P_{\text{H}_2} \cdot K_1})] \} \quad (18)$$

$$C = k_d \cdot P_{\text{H}_2} / [K_D \cdot (1 + \sqrt{P_{\text{H}_2} \cdot K_1})] \quad (19)$$

At high hydrogen partial pressures, the adsorbed carbon and even the free sites

concentrations can be neglected with regard to adsorbed hydrogen, i.e. $[C_s], [S] \ll [H_s]$. These assumptions have been fairly checked at rather low temperatures [52], but are more questionable at high temperatures. However expressing D / C as a function of $[H_s]$ leads to

$$C / E = \{[C_s] / [C_d]\} \cdot 1 / \{[H_s] \cdot [1 + ([S]/[H_s])]\} \ll 1$$

Hence we can neglect the last term C in equation (14) with regard to the term in $[C_d]$, and r_1 can be written as

$$r_1 \approx M_c \cdot N_{cat} \cdot \iint_{SCF} \{A - B \cdot [C_d]\} dS_{CF} \quad (20)$$

with $B = D - E$, D is given by equation (17) and E is in a first approximation given by

$$E \approx \{k_f \cdot K_1^2 \cdot K_2 \cdot P_{CH_4} / (P_{H_2}^{3/2} \cdot K_1^{1/2})\} \approx k_f \cdot K_1^{3/2} \cdot K_2 \cdot P_{CH_4} / P_{H_2}^{3/2} \quad (21)$$

III.B.1-b. Carbon diffusion step

Hydrocarbon and hydrogen adsorptions exclusively occur on a cylindrical-shaped catalytic particle displayed on Scheme 3. This cylinder is similarly decomposed to the model developed in ref [46]. The catalytic facet CF is assumed to be the upper side of the catalyst, defined by $(z = 0; 0 \leq r \leq r_p)$ where r_p is the radius of the cylindrical-shape nanoparticle. This particle is supposed unchanged throughout the process, so that the aspect ratio is $R = l_z / (2 \cdot r_p)$ where l_z is the length of the cylindrical-shape nanoparticle.

Inside the particle, the diffusion process is described by the classical diffusion equation:

$$\partial n_b / \partial t = D_b \cdot \Delta n_b \quad (22)$$

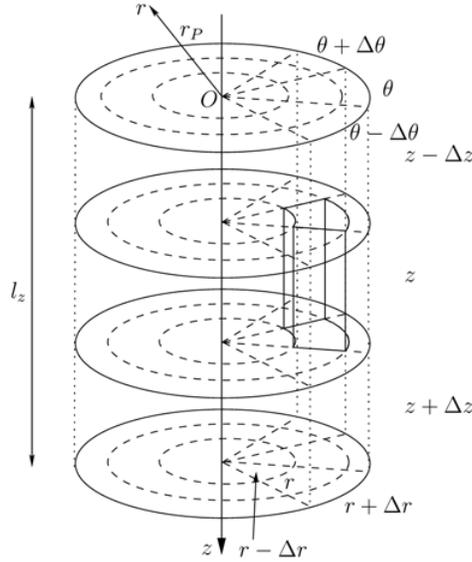
where $n_b(r, z)$ stands for the carbon bulk concentration in the particle (mole/m^3), Δn_b for the gradient of carbon bulk concentration and D_b for the bulk diffusion constant of carbon in the metal ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), respectively.

The surface diffusion equation is formally identical to the bulk diffusion equation excepted that a surface diffusion constant D_s ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) is now expressed as

$$\partial n_s / \partial t = D_s \cdot \Delta n_s \quad (23)$$

Scheme 3

Scheme of the catalytic particle. Each cylindrical shell is a discretization layer according to [46].



where n_s stands for the carbon concentration at the surface of the particle (mole/m²) and Δn_s for the surface gradient of the carbon concentration. In all that follows, the correspondence between the surface (moles/m²) and bulk (moles/m³) concentrations is $n_s = (n_b)^{2/3}$.

The bulk diffusion of carbon is extremely dependent both on the chemical nature of the iron phase (either metallic or carbide) and on its physical state (either solid or liquid). This is illustrated on Figure 9 by plotting the thermal dependence of the diffusion coefficients D_i on γ -iron and α -iron in a solid, on iron carbide Fe_3C , surface diffusion on γ -iron and iron in a liquid state, respectively.

The diffusion coefficients D_b for bulk and solid α -iron (bcc) and γ -iron (fcc) can be expressed as:

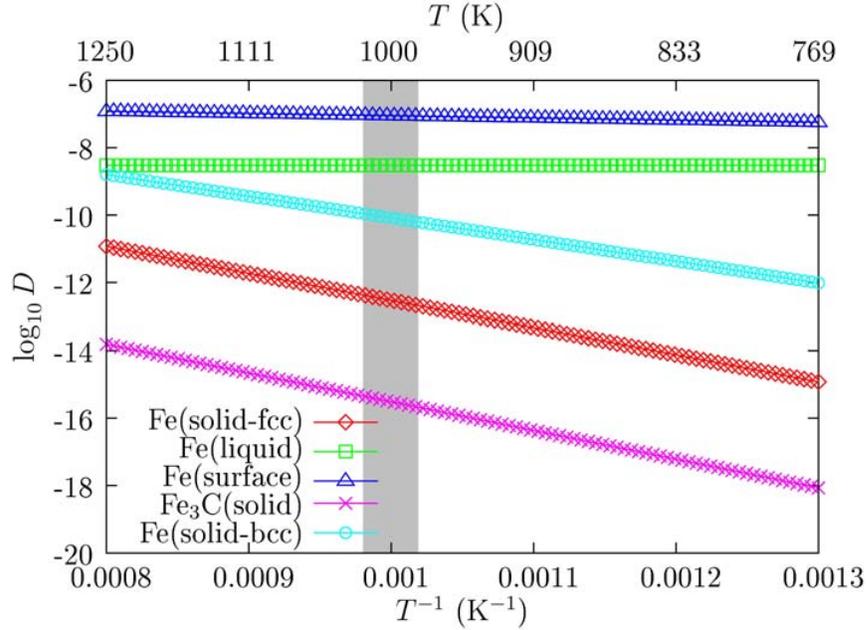
$$D_b(S, Fe) = D_0(S, Fe) \cdot \exp[-E_b(S, Fe) / R \cdot T] \quad (24)$$

with $D_0(S, \gamma-Fe) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $E_b(S, \gamma-Fe) = 150 \text{ kJ/mole}$ [57, 58] and $D_0(S, \alpha-Fe) = 22 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $E_b(S, \alpha-Fe) = 123 \text{ kJ/mole}$ [28, 58], where S stands for a solid state.

Figure 9

Diffusion coefficients of carbon with different physical and chemical states of iron.

The filled area corresponds to the suggested transition of the catalytic particles from a solid to a quasi-liquid state.



The surface diffusion coefficient D_s is expressed as

$$D_s = a_0^2 \cdot \nu \cdot \exp(-E_s / R \cdot T) \quad (25)$$

Where a_0 , ν , E_s are a characteristic length, the frequency and the activation energy of one atomic single jump, given as 0.14 nm, $2 \cdot 10^{13}$ Hz and 12.5 kJ/mole in ref [59], respectively.

For liquid (L) iron, we used $D_b(L, Fe)$ set to $3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, independent of the temperature [58]. Finally for the bulk diffusion in cementite Fe_3C :

$$D_b(S, Fe_3C) = D_0(S, Fe_3C) \cdot \exp[-E_b(S, Fe_3C) / R \cdot T] \quad (26)$$

The bulk diffusion constant $D_0(S, Fe_3C)$ and the activation energy $E_b(S, Fe_3C)$ on iron carbide are quoted to $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and 163 kJ/mole [60]. Figure 9 underlines the very high value of the liquid diffusion that is assumed to predominantly occur as soon as the particle is melt, above around 1000K. In the case of a solid particle below 1000K, the surface and bulk

diffusions are quite differently thermally activated with $E_b \gg E_s$ and therefore, within the temperature range considered, the surface diffusion is expected to overcome the bulk diffusion. Finally it can be checked that the bulk diffusion inside iron is definitely larger than inside iron carbide by two orders of magnitude.

III.B.1-c Nucleation

The hydrocarbon is adsorbed and decomposed at the CF, then the carbon diffuses and is segregated on the growing facets (GF) of the catalytic particle. These facets are the lateral surfaces of the particle, defined as ($r = r_p, -l_z < z < 0$) and the bottom facet of the particle defined as ($z = -l_z, 0 \leq r \leq r_p$) (Scheme 3). The carbon may segregate on these facets as either amorphous carbon, or graphitic cluster (GC), or SWCNT.

It is important at this step to address the nucleation problem, ie the smallest circular pavement of the catalytic nanoparticle with a graphitic precursor in the case of SWCNT nucleation. According to nucleation theories, segregation and precipitation of carbon species occur as soon as the carbon concentration exceeds a critical density. Thus a SWCNT is formed now if the carbon concentration overcomes a critical carbon concentration noted n^*_s over a full circumference of the particle on the GF, therefore $n_s(z, r_p) \geq n^*_s$. The calculations state that the carbon density remains vanishingly low on the bottom face of the particle, so that nucleation definitely occurs on the lateral surfaces (GF side). Other critical carbon concentrations would be considered for the nucleation of isolated graphitic clusters or other carbon nanostructures. We will not consider these competitive forms of graphitic carbon as the probability to grow such graphite species is low above 873K.

We define also the nucleation length l_c as the length of the critical shell concentration.

$$l_c \approx (n^*_c / n_s^G) \cdot (6 \cdot \sqrt{3} / \pi)^{1/2} \cdot d_{c-c} \quad (27)$$

where d_{c-c} is the carbon-carbon distance in a graphene network quoted to 0.142 nm.

III.B.1-d Carbon incorporation into CNT

The incorporation for the growth of SWCNT corresponds to the chemical equation {10}



where $[C_s]$ is a surface carbon on the GF. Then the rate of carbon incorporation r_2 (in g(carbon)/s.g(catalyst)) is expressed as

$$dr_2/dt = k_G^{\text{SWCNT}} \cdot n_S(z, r_p) \quad (0 < z < l_z, r_p) \quad \text{if } n_S(z, r_p) \geq n^*_c \quad (28)$$

where $k_G^{\text{SWCNT}} = k_G$ is the kinetic constant (s^{-1}) for carbon incorporation into SWCNT expressed as

$$k_G = A_{ci} \cdot \exp(-E_{ci}/kT) \quad (29)$$

where A_{ci} and E_{ci} are the frequency factor and the activation energy for the carbon incorporation, respectively. Thus

$$r_2(t) = M_c \cdot N_{\text{cat}} \cdot k_G \cdot \iint_{\text{GF}} n_S(z, r_p) \cdot dS_{\text{GF}} \quad (30)$$

with $S_{\text{GF}} = 2\pi r_p \cdot l_c$. The reverse reaction of {10} has been neglected, as it is shown in Figure 8 that the hydrogazification of carbon is negligible below 1100K. Concerning the rate of carbon incorporation k_G , few data exist in the literature on the mechanism of carbon incorporation into carbon graphene films, ribbons or shells. Recent DFT calculations points out activation energy E_{ci} of around 135 kJ/mole for carbon incorporation, either at terraces or at step edges of the catalyst, by an insertion process into the hexagon [61]. However this value can be quite different if the chemical process corresponds to an addition process. Thus we attempt to derive k_G , the frequency factor A_{ci} and the activation energy E_{ci} from our experimental results. Indeed, k_G can be related in a first approximation to the experimentally determined growth rate at steady state v_2 according to $v_2 = r_2(\infty)$ where $r_2(\infty)$ represents the carbon incorporation at the steady state. Thus

$$k_G \approx v_2 / \{l_c \cdot 2\pi r_p \cdot N_{\text{cat}} \cdot M_C \cdot n_s(\infty)\} \quad (31)$$

where $n_s(\infty)$ is the carbon surface concentration at steady state at GF. Assuming that the concentration of carbon is homogeneous over the whole particle, $n_s(\infty)$ can be estimated to

$$n_s(\infty) \approx \{\rho_{\text{Fe}} * [\text{C/Fe}]_{\text{molar}}\}^{2/3} \quad (32)$$

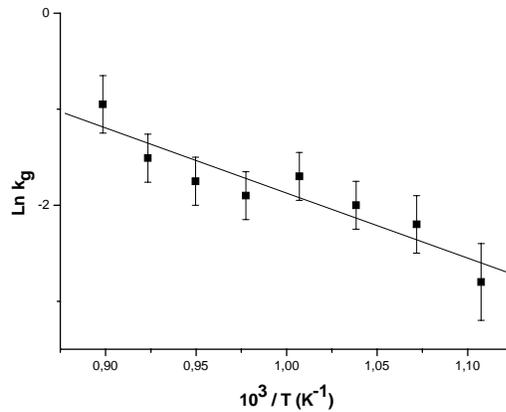
where ρ_{Fe} is the iron density ($8.4 \cdot 10^{28} \text{ at/m}^3$). The incorporation of carbon into iron modifies the iron density by no more than 1% in Fe_3C . N_{cat} can be estimated from the mean size of catalytic particle related to the mean size of the CNTs as

$$N_{\text{cat}} = s. m_{\text{cat}} / (2 \cdot d_{\text{Fe}} \cdot 4 \pi \cdot r_p^3) \approx s. m_{\text{cat}} / (2 \cdot d_{\text{Fe}} \cdot 4 \pi \cdot \text{OD}^3) \quad (33)$$

From expressions (29-33) where $[\text{C/Fe}]_{\text{molar}}$, v_2 and OD are dependent on temperature, the carbon incorporation rate is plotted as a function of temperature (Figure 10) and $E_{\text{ci}} \approx 60 \pm 20 \text{ kJ/mol}$ and $A_{\text{ci}} \approx 210 \text{ s}^{-1}$ are derived. Thus the activation energy found is more than twice less than the value derived by Abild-Pedersen [61] and significantly less than the experimental overall activation energy. This would indicate that the step of carbon incorporation does not occur through carbon insertion into a hexagon cycle and that this step is not the rate determining of the overall step.

Figure 10.

Rate of carbon incorporation k_G as a function of temperature deduced from expressions (29-33)



III.B.1-e Overall CNT growth

The total mass increase $M(t)$ can be expressed as the sum of carbon surface adsorption $M_s(t)$ and carbon incorporations, either into the particle $M_p(t)$ or into the growing nanotube $M_{CNT}(t)$

$$M(t) = M_s(t) + M_p(t) + M_{cnt}(t) \quad (34)$$

With

$$M(t) = N_{cat} M_C \int_0^t r_1(t) dt \quad (35)$$

$$M_s(t) = 2\pi N_{cat} M_C \int_0^{r_p} n_s(0, r, t) dr \quad (36)$$

$$M_p(t) = 2\pi N_{cat} M_C \int \int n_b(z, r, t) r dr dz \quad 0 < z \leq l_p, 0 \leq r \leq r_p \quad (37)$$

$$M_{CNT}(t) = N_{cat} M_C \int_{t_N}^t r_2(t) dt = 2\pi N_{cat} M_C \int \int k_G n_s(z, r_p, t') dz dt' \quad \text{with } t_N \leq t' \leq t, 0 < z \leq l_c \quad (38)$$

The 2π factor comes from the angular integration. To summarize, this model describes both VLS (Vapour-Liquid-Solid) and VSS (Vapour-Solid-Solid) processes and needs only two main assumptions: i) the first one considers the hydrocarbon adsorption/desorption as the slow step of the hydrocarbon adsorption/decomposition onto the CF of the catalyst and ii) the second one considers change in the physical nature and the chemical state of the catalyst with melting of the catalytic nanoparticle around 1000K.

III.B.2 Numerical treatment

The rate of carbon incorporation is solved by a finite-difference method using a fully explicit scheme [62].

III.B.2-a. Geometrical model within a cylindrical coordinates system

The particle is modelled by a cylinder of length l_z and radius r_p . This cylinder is divided into circular boxes of length dz and width dr , respectively (Scheme 3). The number of

boxes is then equal to $(l_z \cdot r_p) / (dz \cdot dr)$. The size of the particle is chosen as $r_p = 5$ nm and $l_z = 20$ nm (aspect ratio $R = l_z/2r_p = 2$) with 400 pixels. It has been checked that calculations with more boxes (typically $114 * 57$ pixels) do not significantly affect the results and do not change the trends observed.

III.B.2-b. Variable time step

The time step dt is not maintained constant in order to further decrease significantly the computation time. At each step for $t \geq 0$, dt must fulfil the following conditions

$$dn_b(r,z) \cdot dt / n_b(r,z,t) = [n_b(r,z,t + dt) - n_b(r,z,t)] \cdot dt / n_b(r,z,t) < 1\% \quad (39)$$

III.B.2-c. Boundary conditions

In the boundary conditions, at $t = 0$, all the $n_b(r,z)$ are equally null whatever r and z . Thus dt was chosen as high as possible without losing the computation precision. It was checked that these conditions ensure a high stability of the numerical solutions within an optimized speed of computation. The calculation is stopped once the steady-state conditions are reached, that means when the mass increase becomes quite constant with time.

The ratio A/B of kinetic constants given by equation (20) is the only parameter required to vary in order to fit both the initial mass increase v_1 and the steady state mass increase v_2 . A and B can be estimated from boundary conditions. The physical meaning of A is the rate of carbon incorporation into the subsurface layer and B corresponds to the inverse coefficient. From equation (20) at $t = 0$, $r_1(t) = v_1$ with $[C_d](0) = 0$, thus

$$A = N_{cat} \cdot S_{CF} \cdot M_c / v_1 \quad (40)$$

Once the steady-state is reached at each point, the concentration of carbon in the particle is stable and named $n_b^\infty(r, z)$ with

$$n_b^\infty(r, z) = (\rho_{Fe} / M_{Fe}) \cdot [C/Fe(r,z)^\infty_{molar}] \quad (41)$$

where $[C/Fe(r,z)^\infty_{molar}]$ is the molar ratio C/Fe at each point of the particle in the steady state conditions. These concentrations are not identical along the particle: the carbon concentration at the catalytic face exceeds the carbon concentration at the growth face, thus

maintaining a constant diffusion flux. However we will suppose that in the steady state the bulk concentration is homogeneous and noted $n_b^\infty(r, z) = n_b^\infty, \forall r, z$. Hence we have from equations (20) and (31)

$$[A - B \cdot (n_b^\infty)^{2/3}] \cdot S_{CF} - k_g \cdot (n_b^\infty)^{2/3} \cdot S_{CF} = 0 \quad (42)$$

Values of A and B extracted from equations (40) and (42) can be found in Table 4.

Table 4

Parameters A and B for the modelisation of the CNTs growth.

T (K)	Iron Phase	A (s ⁻¹ .nm ⁻²)	B (s ⁻¹)
873	Solid	0.83	0.072
903	Solid	1.16	0.134
933	Solid	1.25	0.131
963	Solid	1.27	0.113
993	Solid	1.4	0.112
1023	Liquid	2.29	0.091
1053	Liquid	2.29	0.083
1083	Liquid	2.17	0.073
1113	Liquid	0.70	9.4 10 ⁻⁵

III.B.2-d. Calculations

III.B.2-d-1) Growth

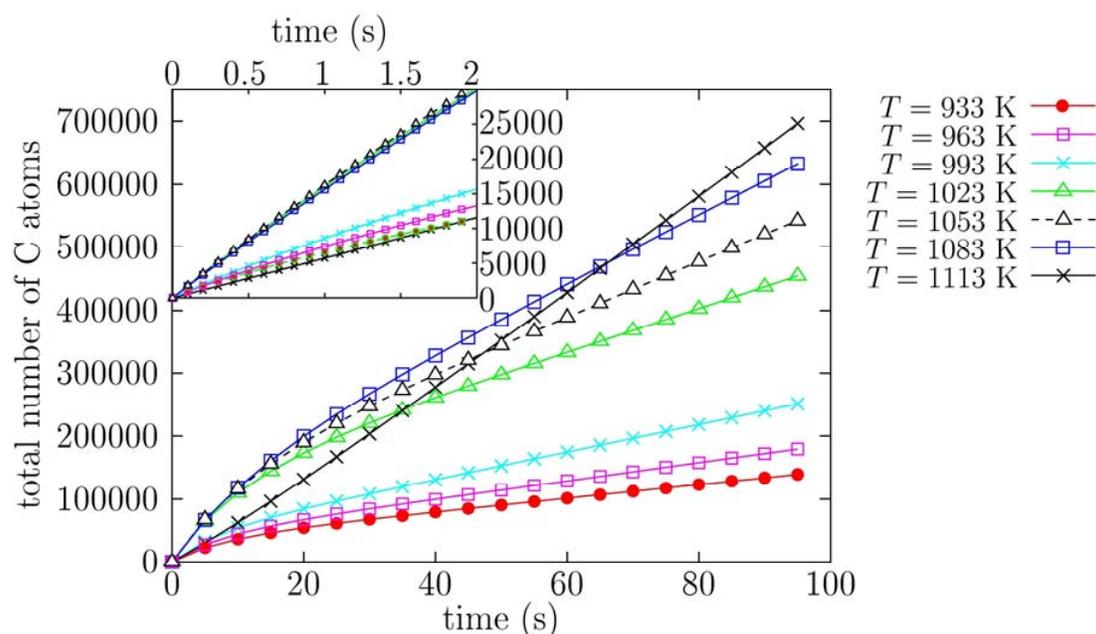
The kinetics of net mass rate of carbon incorporation $M(t)$ is displayed in Figure 11 for one particle as a function of the temperature. The parameters used are: $r_p = 5$ nm; $l_z = 10$ nm. The physical nature of the catalyst determines the mode of diffusion. A transition from a solid state to a liquid state is assumed to occur at 1023K, which means that the surface and bulk diffusion of γ -iron and liquid diffusion are accounted for below and above this temperature, respectively. As expected, two features can be stressed. First, above this transition the initial

rate strongly increases. Second, above 1113K the steady state of mass rate incorporation is slowly reached. The corresponding Arrhenius plots are displayed in Figure 5B, for the initial v_1 (transient state) and steady state v_2 rates of mass incorporation, respectively. It can be shown that the evolutions of v_1 and v_2 with temperatures are in fairly good agreement with the experimental results.

Figure 11

Calculated carbon atom increase per catalytic particle as a function of time and temperature.

The insert displays the initial rates in a time scale of 2s. In inset the first 2s of carbon atom increase is displayed to determine the initial step v_1 . No nucleation condition has been applied.



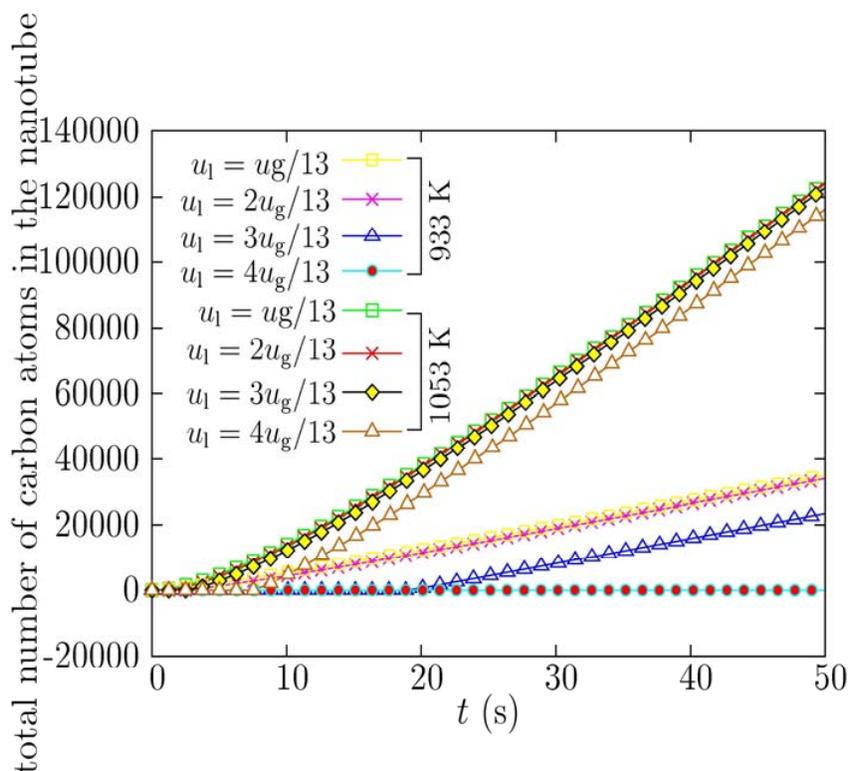
III.B.2-d-2) Nucleation

We have tested the nucleation of CNTs through the conditions imposed by equation (28). We will first consider that the precursor is a chain of graphitic hexagons n_s^G , equal to $3.9 \cdot 10^{19}$ atoms/m² (Scheme 4A). Thus $n_c^* = n_s^G$. Simulations indicate that the nucleation time is by far too long to fit the experimental data, and especially the nucleation time at $T = 933\text{K}$ (Figure 4b). Thus fractional parts of n_s^G were attempted, including transpolyacetylenic chain

(Scheme 4b) and a carbyne chain (Scheme 4C). A good fit with the experimentally observed nucleation times can be obtained when $n_c^* \approx n_s^G/3 \geq n_s(z_0, r_p) \geq n_s^G/4$ which correspond to $1.0\text{-}1.3 \cdot 10^{19}$ atoms/m². This critical concentration would correspond to the formation of a carbyne shell round the particle on the GF side. Thus according to (27), $l_c \approx (1/3) \cdot (6 \cdot \sqrt{3}/\pi)^{1/2} \cdot d_{c-c} \approx 0.087$ nm. In that case, the nucleation process is experimentally clearly detected at 933K with some incubation time (Figure 12). Above 933K, nucleation is very rapid in agreement with experimental observations. This may be consistent with the formation of a continuous chain of linear carbyne that would be a nucleus for carbon nanotube growth by encompassing the top side surface of the catalyst.

Figure 12

Low (933K) and high (1053K) temperatures calculated initial mass increase M_{CNT} according to different critical carbon concentrations n_s^ related to the graphite density n_s^G .*

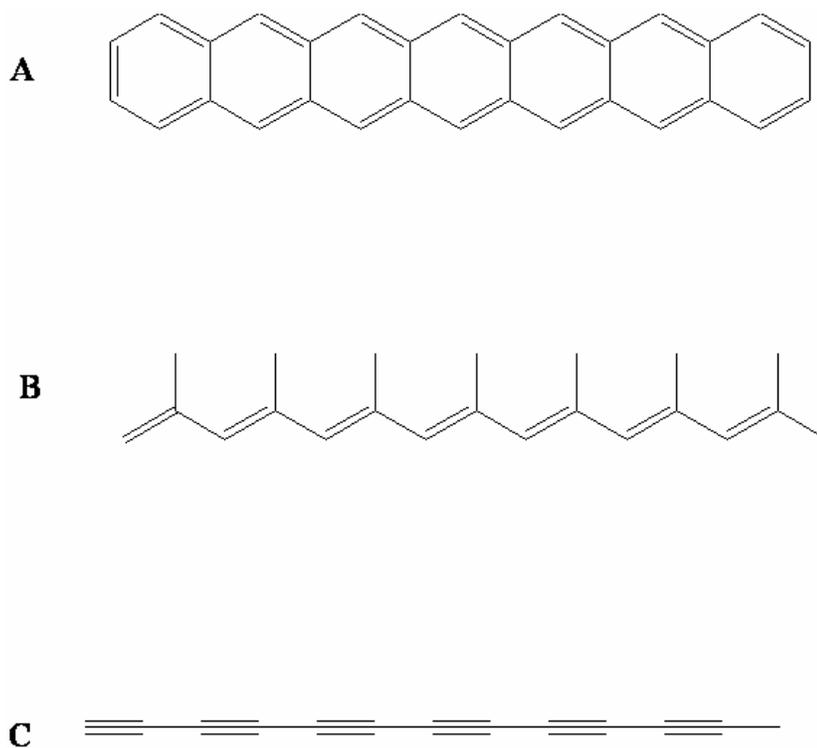


A carbyne chain may incorporate acetylene very easily with a sp to sp^2 transformation and

formation of a hexagon cycle without breaking the chain and without passing towards transition states far from either the sp or sp^2 hybridizations. This gives some consistency to the hypothesis of a carbon nanotube growth initiated by polyynes chain reported by several groups [63-64].

Scheme 4

Some carbon chains postulated as nucleation precursor for SWCNT nucleation by wrapping a catalytic particle. A) graphen chain (hexagon) with $n_c^ = n_s^G$; B) Transpolyacetylenic chain with $n_c^* = n_s^G / 2$ and C) a carbyne chain with $n_c^* = n_s^G / 3$*



III.B.2-d-3) Diffusion

The Figure 13 exhibits map of the carbon concentration in the catalytic nanoparticle during the initial steps ($0 < t < 10s$) at 933 K and 1083K, respectively. Particles are expected to be in a solid γ -iron state and in a liquid state, respectively. These maps illustrate clearly

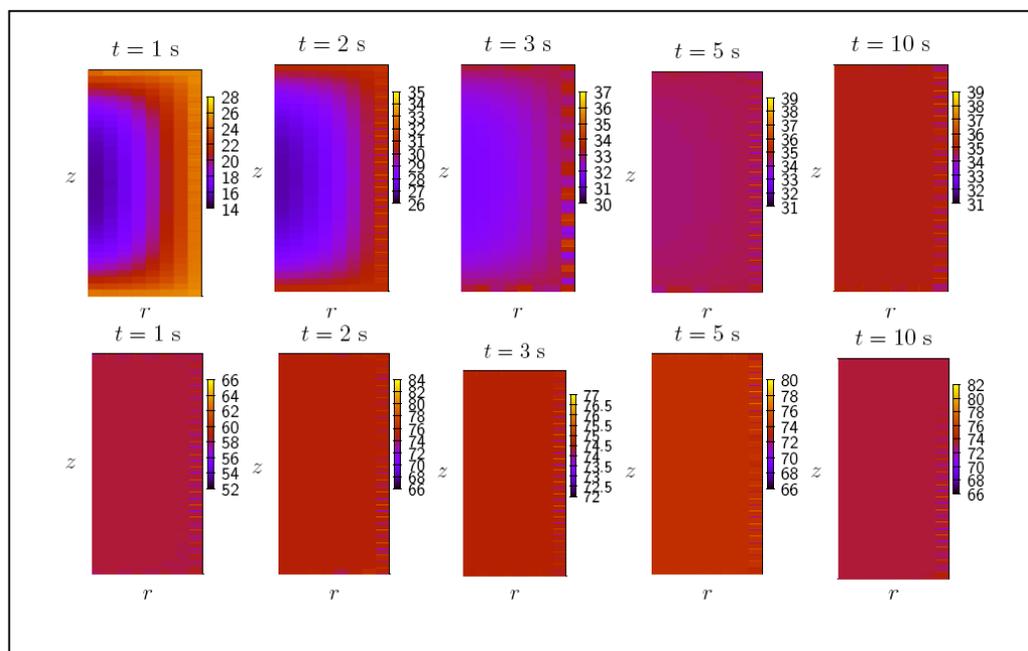
different modes of diffusion. Surface diffusion is the dominant mode at low temperature, whereas rapid diffusion in a liquid occurs at high temperature.

III.B.2-d-4) Aspect ratio

The effect of aspect ratio R on the growth rate has been tested at two temperatures (963K and 1023K, respectively, considering the same volume of the catalytic nanoparticle. The curve can be shown in supplementary materials. A power law as a function of R is obtained with a power exponent around $-2/3$ and $-1/3$ for v_1 and v_2 , respectively. This is consistent with the assumption that the initial rate is proportional to the catalytic surface SCF and the steady state is proportional to the gradient of the carbon concentration.

Figure 13

Carbon concentration maps on a nanoparticle (displayed as a hemi-cylinder) at A) 933 K (top) and B) 1083K (bottom), corresponding to carbon diffusion in solid state γ -iron and in a liquid state, respectively. The colour code is indicated at each step on the right.



IV DISCUSSION.

The carbon incorporation has been recorded with a precision thermobalance. The fair agreement observed in Figure 5 between the experimental and the calculated rates of carbon incorporation (initial and steady states, respectively) is obtained while changing only one set of parameters, ie the ratio of constants A and B including both kinetic and thermodynamic coefficients, and given by equations (15), (16) and (21), respectively. This corresponds to the assumption that the hydrocarbon competitive adsorption/desorption step is the rate determining step (rds) of the overall process. Another main assumption postulates a change in the physical state of the catalyst by melting of the nanoparticle around 1000K. The parameters A, B and the kinetic constant for carbon incorporation k_g have been estimated directly from a thorough analysis of the mass uptake, decoupling an initial rate v_1 from a steady state rate v_2 . At very low temperatures, ie below 933K, other carbon species like amorphous carbon, graphitic carbon ribbons and agglomerates could also be formed. A nucleation step is readily observable at 933K, with subsequent CNTs growth. At high temperatures, either slow or fast poisoning of the catalyst appears. It was asserted that the driving force for carbon diffusion along the particle was the carbon concentration gradient, instead of a temperature gradient [70].

The main assumptions used in the interpretation of the data deserve however some discussion. First the change of the physical state of the particle from a solid to a “liquid” state has been introduced to explain the steep variation of the initial rate of mass increase v_1 at 973 K. This temperature is consistent with recent reports on the physical transformation of the catalysts during nanotube growth [65-67]. It must be noted that a “quasi-liquid” state, intermediate between the true solid state and the pure liquid state is more likely in this temperature range. In this last state both Fe and C diffusions are expected to be highly increased. It is then assumed that the diffusion is at the same level than the diffusion in a liquid state given in [58]. An in situ experimental evidence of such quasi liquid catalytic

particle has been obtained by TEM at even lower temperatures [12]. The reasons for the melting of an iron-carbon particle, either in metallic [Fe⁰] or in carbide states (Fe₃C and higher) at so low temperatures are manifold:

- Size effect (high surface energy)
- Chemical effect through carbon incorporation or carbide formation
- Change in carbon solubility
- Exothermic catalytic dissociation of the gas reactants (hydrogen and hydrocarbon)
- Nanoparticle interaction with its support [68]
- Ionic bombardment in the plasma-activated CCVD process (not operating here)

The three former arguments are often invoked to explain this decrease of the melting temperature, but they cannot explain alone this drop of the melting temperature [42-43]. Even in the model of Qi [69], the melting temperatures for particles of mean size 10 nm are by far higher. Two effects must be stressed in this present work: i) first we get evidence for massive carbon incorporation with unexpected high values of the (C/Fe) molar ratio above 1000K (Table 2); ii) the catalytic dissociation of hydrogen may markedly increase the heat transfer in the initial step. Thus dissociation of hydrogen according to equation {2} occurs with dissociation heats around 88 kJ/mole and 74 kJ/mole on Fe(111) and Fe (100), respectively [70]. Quantitative hydrogen dissociation strongly helps to an increase of the local temperature in the initial step, especially as the nanoparticle lies on an insulating powder [71]. The temperature of this transition may be strongly dependent on the thermochemistry of the gas activation. According to the gas the catalytic decomposition may be strongly exothermic (H₂, high alkanes, ethylenic and acetylenic compounds, ...), rather athermic (C₂H₆, ..) or even endothermic (CO, CH₄). Thus it is expected that the temperature of this transition is highly dependent on the nature of the gas phase and the activation process. Finally it must be noted that the mean diameter of the MWCNT is resized at high temperature by enhanced carbon incorporation. The maximum size observed at 973K in Figure 3 could be explained by some

melting of the particle above 973K with formation of a more anisotropic particle. About now the chemical state of the catalytic particle, it is concluded from an analysis of the mass increase during the initial step that carbon is quantitatively incorporated into the catalytic nanoparticle, an effect which is enhanced with the physical transition to a quasi-liquid state above 1000K (Table 2). We must bear in mind however that the catalytic particle must achieve two functions for CNTs or CNFs growth in a VLS or VLL scheme: i) chemisorption and subsequent full deshydrogenation of hydrocarbon, chemical reactions which take place typically on metallic facets, and ii) carbon diffusion, segregation and incorporation into a carbon shell. It is hardly believed how does a strong hydrocarbon dehydrogenation take place on a strongly carbidized iron. Therefore, unstable surface or subsurface iron species have been proposed to reconcile these two requirements [45].

In conclusion it is quite likely that a transition in the physical state of catalyst occurs around 1000K. This transition from a solid to a quasi liquid state has a strong incidence on the initial step of carbon nanotubes growth and may control the nucleation, the size and the nature of the CNT. It should be stressed however that this transition has no effect on the steady state behaviour, once the particle is saturated with carbon.

We now turn on to considerations on the rds from the thermal dependence of the overall CNT growth. In Table 5 we have displayed some literature data collected from the growth of CNTs as well as CNFs, where the rds has been clearly determined and claimed. The rds could be one of the following steps: i) the adsorption of hydrocarbon; ii) the dissociation by dehydrogenation of it into carbon; iii) the carbon diffusion throughout (bulk) or over (surface) the catalyst; iv) the CNT nucleation and finally v) the carbon incorporation into the growing CNT. Of course the gas and catalytic conditions are quite different according to the studies, so are the activation energies and the postulated rds too. However some clear trends are merging from a careful examination of the results. The nature of the reactant hydrocarbon, and the mixing with hydrogen or ammonia, play a major role in the kinetics. If a saturated

hydrocarbon like CH_4 is used, then the adsorption of this molecule [12, 20, 44, 45] is proposed as the rds, with activation energies in the range 60-90 kJ/mol. Sometimes the graphene formation at a step edge is also taken into consideration. Combining Controlled-Atmosphere TEM and DFT-GGA calculations, Helveg et al [12] conclude that the activation barrier could be either the carbon incorporation at the step edge of a growing facet of quasi-liquid Ni (39 kJ/mole) or the carbon adsorption at the Ni surface (68 kJ/mole). However a somewhat different value has been reported for the carbon incorporation into the graphene (135 kJ/mole) [61]. We infer, from an analysis of the mass uptake, a barrier to the carbon incorporation of around 60 kJ/mole, in rather good agreement with the results of Helveg et al [12]. In addition the kinetics is often first order relative to the partial pressure hydrocarbon.

Reversely with unsaturated hydrocarbons like C_2H_2 , the adsorption process is much exothermic and most generally the carbon diffusion (bulk [6, 7, 16, 26, 32, 31] or surface [33]) is claimed as the rds. Surface and bulk diffusions are taken into account at low temperatures and high temperatures, with small (around 20 kJ/mole) and large (above 120 kJ/mole) activation energies, respectively. In addition the kinetics is zero-order with the partial pressure of carbon precursor and the growth rate is decreasing as the metallic particles were larger, two additional arguments in agreement with such a rds. Alternative propositions are the diffusion at the carbide/metal interface [22] or Ni_3C formation [16], indicating local equilibrium at the metal-carbide interface. It should be noted however that when monocrystalline or polycrystalline iron is precovered with carbon, then the carbon grows with a considerable lowering of the activation energy. This is interpreted as a transition to a kinetically-controlled adsorption of the C_3H_6 reactant [72]. A bell curve is sometimes observed with a marked decrease of the growth rate at high temperatures [26, 72]. To our opinion, this is related to the competitive hydrocarbon adsorption/desorption step that shifts towards desorption at high temperatures. H_2 is generally a competitor for the hydrocarbon adsorption. Without hydrogen, the catalyst is generally rapidly poisoned [7-10]. We believe

its role in the overall process is important, for controlling the carbon surface coverage at the CF to avoid competitive formation of other carbon nanostructures or poisoning.

Our result quoted to 100kJ/mole is rather in good agreement with most of the results of the literature obtained when considering saturated hydrocarbons as the reactant. In addition this is in fairly good agreement with the barrier to the methane dissociation evaluated to 87 kJ/mole [33]. It must however be pointed that the activation energy for the competitive dissociation of a mixture of hydrogen and a saturated hydrocarbon is strongly dependent on the hydrogen and hydrocarbon coverages, on the mode of hydrocarbon chemisorption: dissociative or associative, according to equations {1} and {3}, respectively [52, 76] and on the nature of the active catalytic facets. Therefore the results displayed in Table 5 are not so easy to compare with our experimental results while considering different composition of the gas phase mixture. Moreover the last step of carbon incorporation into the nanotube could not be excluded as this step can also be mediated by adsorbed hydrogen.

Recent TEOM results obtained by subsequent flashes with H₂ and He show that the carbon coverage is strongly decreased at high temperatures [76]. Indeed this is the rapid hydrocarbon desorption that may explain the drop of the initial rate, as well as the drop of the coefficient A above 1100K. Another explanation might be the hydrogazeification of the carbon nanotubes according to the reverse reactions {2}, {9} and {10} according to:



This reaction is expected to occur at high temperature [77]. Finally these results are coherent with the pressure-dependence results obtained with the same reactor and the same catalyst. A growth rate proportional to $(P_{\text{C}_2\text{H}_6}/P_{\text{H}_2})^{1/2}$ [34] is found, inferring that the adsorption of hydrocarbon competes with the hydrogen adsorption. In addition the

competitive adsorption of methane is also claimed to control the kinetics at so high temperature as 1353K [78].

One point that clouds direct comparisons with existing data of the literature is that some growth rates or kinetic parameters are directly deduced from the length of individual or collective nanotubes. This is mostly the case of microscopy studies like SEM, TEM, whereas other growth rates are determined through an overall mass incorporation in thermogravimetric studies. Linear and volumic growth rates are then monitored, respectively. However the linear growth does not account for the broadening of the nanotubes, as seen in Figure 3. Thus the mean linear rate at steady state v_2^L (in $\mu\text{m}/\text{min}$) of the CNT can be expressed from the mass rate v_2 and the CNT widths ϕ displayed in Figure 3 by:

$$v_2^L = 4 \cdot v_2 / (d_G \cdot \pi \cdot \phi^2) \quad [42]$$

where d_G is the graphite density ($2.27 \text{ g}/\text{cm}^3$). It is assumed that the hollow part of the tube is weak and does not change within the temperature range, so that $\phi^2 = (\text{OD} - \text{ID})^2 \approx (9/16) \cdot \text{OD}^2$, where OD and ID are the outer and inner diameters of the nanotubes and $\text{ID} \approx \text{OD} / 4$, respectively. The Arrhenius plot of $v_2^L(T)$ (see supplementary information) displays now a slope that corresponds to 130 kJ/mole. Therefore the error could be significant if the broadening of CNT is not accounted, as this broadening is also a thermally-activated process. It must be noted however that the dissociation of hydrocarbon is the key step determining the thermal and pressure dependences of the linear rate of growth [74, 75].

At high temperatures, the casual distinction experimentally observed between initial (transient) and constant (steady state) growth rates does no longer operate, which is expected if the adsorption/desorption equilibrium governs the kinetics of the overall process with a shift towards the reverse desorption reaction. It must be underlined that when hydrogen is absent, for example in the case of arc discharge at high temperatures in He, the growth of carbon nanotubes is normal to the surface of the substrate [79, 80].

At low temperature the nucleation of CNTs may kinetically limit the growth to a certain extent. The nucleation of either carbon nanotubes or carbon nanofibers may be defined as a rolling up process of carbon species like carbyne, but this process competes with the formation of other graphitic carbon species like amorphous carbon or graphitic patches. These last species may lead to a rapid poisoning of the catalyst, as observed below 853K. Again the role of the hydrogen/hydrocarbon mediated reactions must be stressed by controlling the kinetics of these nucleation pathways.

Finally let's consider the deactivation or the poisoning observed at high temperatures and evidenced by a decrease or drop of the growth rate, respectively. One explanation could be a propagation process due to the poisoning of the adsorption/desorption sites of the hydrocarbon/hydrogen mixture at the CF. Indeed a small local deviation to the hydrogen/hydrocarbon partial pressures at the CF may infer large deviations to the hydrogen/hydrocarbon surface coverages, in the framework of a multisite associative model, and even a local poisoning of the CF [52]. Moreover this local poisoning must increase the local hydrocarbon pressure over the nearest active catalysts (by ca 10% according to Figure 7), triggering a poisoning of these CF again. Finally a propagation of the poisoning may occur, especially for a dense growth. If so, the relative dilution of hydrocarbon into hydrogen is expected to be quite sensitive for this high temperature poisoning. More results will be further reported [78].

Table 5*Literature data on the activation energies in the CNTs or CNFs growth*

Ref	Growth Mechanism	Products*	ΔT (°C)	Probe**	E_A (kJ/mole)	Rate determining step	Catalyst	Pressure (mbars)	Gas mixture Composition
[44]	-	CNF	530-590		96	Dissociative competitive adsorption	Ni	nd	CH ₄ /H ₂ (85/15)
[45]	-	CNF	500-550	(MB)	59	Hydrogen abstraction (dissociative)	Ni/K	11500	CH ₄ /H ₂ (10/1.5)
[20]	-	CNF	550-650	(MB)	60	Hydrocarbon adsorption	Ni (30%)/Al ₂ O ₃	75	CH ₄ /H ₂ (50/25)
[12]	tip	CNF	500	(CATEM + DFT)	39	Graphene formation at step edge	Ni/MgAl ₂ O ₄	2	CH ₄ /H ₂ (1/1)
[12]	tip	CNF	500	(CATEM + DFT)	68	Carbon bond breaking	Ni/MgAl ₂ O ₄	2	CH ₄ /H ₂ (1/1)
[61]	tip	CNF	530	(ab initio)	136	Surface diffusion or graphene formation at a step edge	Ni/MgAl ₂ O ₄	2	CH ₄ /H ₂ (1/1)
[74]	-	MWCNT	500-800	SEM + MB	96 (without) and	CH ₄ dissociation	Co _x Mg _{1-x} O and Mo _y	1000	CH ₄ /N ₂

					155 (with Mo)		$\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x-y}\text{O}$		
[33]	tip	MWCNT (PECCVD)	120-530	(TEM (I) + DFT)	23	Surface diffusion	Ni/SiO ₂	1.5	C ₂ H ₂ /NH ₃ (50/200)
[33]	tip	MWCNT (PECCVD)	150-530	(TEM (I) + DFT)	30	Surface diffusion	Co	1.5	C ₂ H ₂ /NH ₃ (50/200)
[33]	tip	MWCNT (PECCVD)	150-530	(TEM (I) + DFT)	35	Surface diffusion	Fe	1.5	C ₂ H ₂ /NH ₃ (50/200)
[6]	Tip	CNF	350-600	(CATEM)	67	Bulk diffusion	αFe	3	C ₂ H ₂
[6]	Tip	CNF	350-600	(CATEM)	142	Bulk diffusion	γFe	3	C ₂ H ₂
[6]	Tip	CNF	350-600	(CATEM)	138	Bulk diffusion	Co	3	C ₂ H ₂
[7]	Tip	CNF	350-600	(CATEM)	145	Bulk diffusion	Ni	3	C ₂ H ₂
[32]	Tip	MWCNT		(TEM (I) + DFT)	117	Hydrogen abstraction or bulk diffusion	Ni/SiO ₂	5.3	C ₂ H ₂ /NH ₃ (75/200)
[26]	base	VA-SWCNT	535-900	(RL)	Bell-curve	Bulk diffusion	Al/Fe/Mo/Si(100)	1000	C ₂ H ₂ /H ₂ /Ar (6/400/2000)
[31]	nd	MWCNT	800-1100	(SEM)	126	Bulk diffusion	Fe/SiO ₂	1000	C ₂ H ₂
[22]		MWCNT	725-800	(MB)	21	-	Fe (1%)/SiO ₂	1000	C ₂ H ₂ /H ₂ /Ar (7/7/86)

[22]		MWCNT	600-725	(MB)	79	Diffusion at the carbide/metal interface	Fe (1%)/SiO ₂	1000	C ₂ H ₂ /H ₂ /Ar (7/7/86)
[16]	-	CNF	380		96	Ni ₃ C formation	Ni(90%)/Al ₂ O ₃		Butadiene (C ₄ H ₆)
[16]	-	CNF	400-600		130-150	Bulk diffusion	Ni(90%)/Al ₂ O ₃		Butadiene (C ₄ H ₆)
[30]	-	VA-CNTs	750-950	TEM	74	-	Fe/SiO ₂	1000	C ₂ H ₂
[72]	-	carbon	400-650	(MB)	153 (Initial) with bell curve	Bulk diffusion	Fe mono (100), (110) and polycrystals	265	C ₃ H ₆ /H ₂ [1/1]
[72]	-	carbon	400-650	(MB)	85-90 (Carbon precovered) with bell curve	C ₃ H ₆ adsorption	Fe mono (100), (110) and polycrystals	265	C ₃ H ₆ /H ₂ [1/1]
[73]	base	MWCNT	600-680	SEM	159	C ₂ H ₂ adsorption	Fe/SiO ₂ /Si(100)	1000	C ₂ H ₂
[74]	-	MWCNT	500-800	SEM + MB	96 and 155 (without and with Mo)	CH ₄ adsorption	Co _x Mg _{1-x} O and Mo _y Co ₂ Mg _{1-x-y} O	1000	CH ₄ /N ₂
[75]	Base or top	Calculation	650	-	224	bulk diffusion and carbon solubility	Fe	20	C ₂ H ₂

* VA-SWCNT : vertically-aligned SWCNT

** CATEM : Controlled-Atmosphere TEM; DFT : Density functional theory; MB : microbalance; RL : reflectivity luminescence; SEM : Scanning electron microscopy; TEM (I) : TEM on individual CNF or CNT; Nd : non determined

5 SUMMARY

It has been shown that the CCVD synthesis of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) can be monitored with a Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM) at atmospheric pressure. In this paper the temperature dependence of the MWCNTs growth by thermal CCVD has been investigated with TEOM. Iron catalytic nanoparticles (size 20-50 nm) are prepared by aqueous impregnation on porous alumina. It is shown that MWCNTs growth appears above 903K. The mass increase obtained from decomposition of a gas ethane-hydrogen mixture occurs with a large initial rate v_1 followed by a constant steady state growth rate v_2 . An initial nucleation of the nanotubes, at low temperatures, and deactivation or even an abrupt poisoning of the catalyst, at high temperatures, complete this general scheme. A simple multiscale 3D finite difference model is developed to account for these kinetic results. The steady state growth rate displays activation energy of 100 kJ/mole throughout the temperature range investigated [903-1113K]. This suggests that the growth is governed by the adsorption/desorption of hydrocarbon on a catalytic facet of the particle as first step of the process. The transient initial step displays however abrupt changes that are explained by some solid-liquid phase transition of the iron-based nanoparticles near 973K. This melting abruptly enhances the carbon diffusion in the quasi-liquid catalytic nanoparticle through several orders of magnitude. A drop observed at high temperatures is accounted for by a shift of the adsorption-desorption equilibrium towards an enhanced desorption, limiting thus the growth rate. The nucleation of CNTs that can be evidenced at low temperature (903K) is also modeled. It is inferred from the kinetics that a carbyne chain encompassing the GF would be a precursor for the nucleation of a SWCNT. The validity of the model developed in this paper is discussed and further factors of improvement are suggested. Especially the importance of a full description of the first step of hydrocarbon adsorption/desorption must be stressed, both for determining the absolute growth rate but also for understanding the collective poisoning of

the CNT growth, often observed. For future works some of the assumptions done for the development of this growth model must be investigated in more details: multisite versus monosite hydrocarbon adsorption; associative versus dissociative model for hydrocarbon adsorption; hydrogen effect with temperature; nature, stability and reactivity of the nucleation precursor like carbyne chain, poisoning at low and high temperatures; chemical state and physical nature of the catalyst, carbon selectivity relative to the formation of other graphitic structures or the broadening of CNT.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported through a grant by the European NANOTEMP project (Contract No. HPRN-CT-2002-00192) (W. S.). M. Gulas is acknowledged for Chemkin^R calculations.

Supporting Information available at <http://ipcms.fr/gsi/le-normand> including

- References
- Raman spectrum of the sample at 973K
- Aspect ratio: growth rate as a function of different aspect ratios AR
- Glossary
- Arrhenius plot of the linear steady state growth rate $v_2^L(T)$

REFERENCES

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Avouris, in „Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications“, Springer, Berlin, (2001), 29
- [2] Loiseau A., Gadelle P., Peigney P., Blase X., Charlier J.C., Ducastelle M., in “Understanding Carbon Nanotubes: from theory to applications”, Springer, Berlin, 2006, 49
- [3] Rodriguez N.M., *J. Materials Research*, **8**, (1993), 3233
- [4] De Jong K.P., and Geus J.W., *Catal Rev.- Sci. Eng.*, **42**, (2000), 481
- [5] Wagner R.S. and Ellis W.C., *Appl. Phys. Letters* **4** (1964) 89
- [6] a) Baker R.T.K., *Carbon*, **27**, (1989), 315; b) Rodriguez N.M., *J. Materials Research*, **8**, (1993), 3233
- [7] Baker R.T.K., Barber M.A., Waite R.J., Harris P.S., and Feates F.S., *J. Catal.*, **26**, (1972), 51;
- [8] Audier M. and Coulon M., *Carbon*, **23**, (1985), 317;
- [9] a) Figueiredo J.L., Bernardo C.A., Chludzinski Jr J.J. and Baker R.T.K., *J. Catalysis*, **110**, (1988), 127; b) Kim M.S., N.M. Rodriguez, and R.T.K. Baker, *J. Catalysis*, **134**, (1992), 253; c) Rodriguez N.M., Kim M.S., and Baker R.T.K. , *J. Catalysis*, **140**, (1993), 16
- [10] Yang R.T. and Chen J.P., *J. Catalysis* **115** (1989) 52
- [11] Tibbetts G.G., Devour M.G., and Rodda E.J., *Carbon*, **25**, (1987), 367
- [12] Helveg S., Lopez-Cartes C., Sehested J., Hansen P.L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., Ablid-Pedersen F., and Norskov J.K., *Nature*, **427**, (2004), 426
- [13] Rostrup-Nielsen J.R., *J. Catalysis* **27** (1972) 343
- [14] Chen D., Gronvold A., Rebo H.P., Moljord K. and Holmen A., *Appl Catalysis A, General* **137** 173 (1996)
- [15] Snoeck J.W., Froment G.F. and Fowles, *J. Catal.*, **169**, (1997), 240,
- [16] Zaikovskii V.I., Chesnokov V.V. and Buyanov R.A., *Kinetics and Catalysis* **42** (2001) 890
- [17] D. Chen, R. Lodeng, A. Anundskas, O. Olsvik and A. Holmen, *Chem Eng. Science*, **56** (2001) 1371
- [18] Bengaard H.S., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., S. Sehested, Nielsen L.P., Molenbroek A.M. and Norskov J.K., *J. Catalysis*, **209**, (2002), 365;
- [19] a) Maroto Valiente A., Navarro Lopez P., Rodriguez Ramos I., Guerrero Ruiz A., Li C. and Xin Q., *Carbon* **38** (2000) 2003 ; b) Navarro-Lopez P., Rodriguez-Ramos I., and Guerrero-Ruiz A., *Carbon* **41**, (2003) 2509
- [20] Villacampa J.I., Romeo E., Royo C., Montoya J.A., Del Angel P. and A. Monzon, *Applied Catalysis A:General*, **252** (2003) 363

- [21] Chen D., Christensen K.O., Ochoa-Fernandez E., Yu Z., Totdal B., Latorre N., Monzon A. and Holmen A., *J. Catalysis*, **229** (2004) 82
- [22] Perez-Cabero M., Romeo E., Royo C., Guerrero-Ruiz D., Monzon A. and Rodriguez-Ramos I., *J. Catalysis*, **224** (2004) 197
- [23] Perez-Cabero M., Guerrero-Ruiz D., Monzon A. and Rodriguez-Ramos I., *Catalysis Today*, **93** (2004) 681;
- [24] Kock A.J.H.M., De Bokx P.K., Boellaard E., Klop W. and Geuss J.W., *J. Catal.*, **96**, (1985), 468;
- [25] Boellaard E, Kock A.J.H.M., De Bokx P.K. and Geuss J.W., *J. Catal.*, **96**, (1985), 481;
- [26] Puretzky A.A., Geohegan D.B., Jesse S., Ivanov I.N., and Eres G., *Appl. Phys. A*, (2005), 223
- [27] Tian Y., Hu Z., Yang Y., Wang X., Chen X., Wu Q., Ji W., Chen Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 1180
- [28] Bonard J.M., Chatelain A., *Phys. Rev. B*, **67**, (2003), 085412
- [29] Sun L.F., Mao J.M., Pan Z.W., Chang B.H., Zhou W.Y., Wang G., Qian L.X. and Xie S.S., *Appl. Phys. Letters*, **76**, (2000), 828
- [30] Lee C.J., Huh Y., Lee J.Y., and Park J., *Chem. Phys. Letters*, **343**, (2001), 33
- [31] Lee Y.T., Choi Y.S., Park J., Ryu H. and Lee H.J., *J. Phys. Chem. B*, **106**, (2002), 7614
- [32] Hofmann S., Ducati C., Kleinsorge B. and Robertson J., *New J. Physics*, **5**, (2003), 153.1-15
- [33] Hofmann S., Csanyi G., Ferrari A.C., Payne M.C. and Robertson J., *Phys. Rev. Letters*, **95**, (2005), 036101
- [34] Švrček V., Le Normand F., Kleps I., Cracioniou F., Paillaud J.L., Amadou J., Dintzer T., Louis B., Begin D., Pham-Huu C., Ledoux M.J., *J. Chem. Phys.*, **124**, (2006) 184705
- [35] Liu K., Fung S.C., Ho T.C. and Rumschitzki D.S., *J. Catal.* **169** 455 (1997); Patashnick H., Rupprecht G. and Wang J.C.P., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem* **25** (1980) 188
- [36] Hansen F. in “*Handbook of Binary Alloys*”, Mac Graw-Hill, 1959, 353
- [37] Oberlin A., Endo M. and Koyama T., *J. Crystal Growth*, **32**, (1976), 335;
- [38] Sacco A., Thacker P., Chang T.N., and Chiang A.T.S., *J. Catal.*, **85**, (1984), 224
- [39] Audier M., Oberlin A. and Coulon M., *J. Crystal Growth*, **55**, (1981), 549;
- [40] Kee R.J. et al, *CHEMKIN Release 4.0.2*, Reaction Design, San Diego, CA (2005).
- [41] Farkas A. “*Physical Chemistry of the Hydrocarbons*”, Academic Press, 1950, New York
- [42] Zhang Y. and Smith K.J., *Journal of Catalysis*, **231** (2005) 354-364.
- [43] Zavarukhin S.G. and Kuvshinov G.G., *Applied Catalysis A:General* **272** (2004) 219
- [44] Kuvshinov G.G., Mogilnykh Y.I. and Kuvshinov D.G., *Catalysis Today*, **42** (1998) 357

- [45] Snoeck J.W., Froment G.F. and Fowles, J. Catal., **169**, (1997), 250
- [46] Chitrapu P., Lund C.R.F. and Tsamopoulos J.A., Carbon **30**, 285 (1992)
- [47] Alstrup I., J. Catalysis, **109** (1988) 241
- [48] Grujicic M., Cao G. and Gersten B., Materials Science Engineering B, **94**, (2002), 247
- [49] Dollet A., Surface Coatings Technol., **177** (2004) 245
- [50] Gommès C., Blacher S., Bossuot C., Marchot P., Nagy J.B. and Pirard J.P. Carbon **42** (2004) 1473,
- [51] Pirard S.L., Douven S., and Pirard J.P., Carbon **45** (2007) 3042
- [52] Frennet A., in “Hydrogen Effects in Catalysis », Paal Z. and Menon P.G. Edtrs, Marcel Dekker, New York, 1988, 399
- [53] Frennet A., Lienard G., Crucq A. and Degols L., J. Catal, **53**, 150, (1978)
- [54] Sinfelt J.H., Journal of Catalysis, **27**, (1972), 468
- [55] Luck F., Thesis, University Louis Pasteur, Strasbourg, (1978)
- [56] Christmann K., Surface Science Report, **9** (1988) 1
- [57] Louchev O.A., Kanda H., A. Rosen and K. Bolton, J. Chem. Phys., **121**, (2004), 446
- [58] Brandes E.A. and Brook G.B., Smithells Metals reference Book, Butterworth-Heinemann, Oxford, 7edt, (1992) 13
- [59] Louchev O., Sato Y. and Kanda H., Appl. Phys. Letters, **80**, (2002), 2752.
- [60] Ozturk B., Fearing V.L., Ruth J.A. Jr, Simkovitch G., Metall. Trans A, **13** (1982) 1871
- [61] Abild-Pedersen F., Norskov J.K., Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J. and Helveg S., Phys. Rev. B, **73** (2006) 115419
- [62] “Numerical Recipes in C, the Art of Scientific Computing”, Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. Editors, Cambridge University Press, 2nd Edition, 1992, Cambridge (UK)
- [63] Kiang C.H. and Goddard III Jr W., Phys. Rev. Letters, **76** (1996) 2515
- [64] Yasuda A., Kawase N., Matsui T., Shimidzu T., Yamaguchi C. and Matsui H., React. Funct. Polymers, **41** (1999) 13
- [65] Harutyunyan A.R., Tokune T. and Mora E., Appl. Phys. Letters **87** (2005) 051919
- [66] Harutyunyan A., Mora E., Tokune T., Rosen A., Jiang A.Q., Awashti N., Bolton K. and Curtarolo S. Appl. Phys. Letters, **90** (2007) 163120
- [67] Ding F., Rosen A. and Bolton K., J. Vac. Sci. Technol., **A22**, (2004), 1471
- [68] Jiang A.Q., Awashti N., Kolmogorov A.N., Setyawan W., Borjesson A., Harutyunyan A.R. and Curtarolo S., Phys Rev. B, **75** (2007) 205426
- [69] Qi W.H., Wang M.P., Zhou M., Shen X.P. and Zhang X.F., J. Phys. Chem. B, **67** (2006) 851

- [70] Pasco R.W. and Ficalora P.J., Surface Science **134** (1983) 476
- [71] Cojocaru C.S., A. Senger and Le Normand F., J. of Nanoscience and Nanotechnology, **6** (2006), 1331
- [72] Cooper B.J. and Trimm D.L., J. Catalysis, **62** (1980) 35, 176
- [73] Liu K., Jiang K.L., Feng C., Chen Z. and Fan S.S., Carbon, **43** (2005) 2850
- [74] Ni L., Kuroda K., Zhou L.P., Kizuka T., Ohta T., Matsuishi K. and Nakamura J., Carbon, **44** (2006) 2265
- [75] Klinke C., Bonard J.M. and Kern K., Phys. Rev. B, **71**, (2005), 035403
- [76] Somorjai, G. in 'Surface Chemistry and Catalysis', John Wiley and Sons Edtrs, New York, 1994, 500
- [77] Le Normand F., Dintzer T., Janowska I. and Pham Huu C., unpublished results
- [78] Jourdain V., Kanzow H., Castignolles M., Loiseau A. and Bernier P., Chem. Physics Letters, **364** (2002), 27
- [79] Gavillet J., Amara H., Bichara C., Gaspard J.P., Loiseau A., Ducastelle F., Thibault J., J. Nanoscience Nanotechnology, **4** (2004), 1
- [80] Gavillet J., Loiseau A., Journet C., Willaime F., Ducastelle F. and Charlier J.C., Phys. Rev. Letters **87** (2001) 275504-1
- [81] Le Normand F. and Senger A., to be published

Captions for the figures

Figure 1: SEM images of carbon and MWCNTs grown 5 min at different temperatures from a gas mixture of ethane and hydrogen ($C_2H_6:H_2$ at molar ratio 1:2 and flow rate 60 sccm).

Figure 2: Mass increase $\Delta m/m_0$ (%) as a function of growth temperature in the weighting pan of TEOM at the end of the process ($t = 5$ min).

Figure 3: Mean outer diameter (OD) of CNTs as a function of growth temperature. The full line is a guide for the eye.

Figure 4: Time dependence of the relative mass increase in the weighting pan of TEOM at different temperatures for a constant $C_2H_6:H_2$ ratio 1:2, 60 sccm and a time synthesis 5 min. The Δm scale is normalized to the catalytic mass. The growth rates v_1 and v_2 are illustrated on Figure 4e. The nucleation step is clearly apparent on Figure 4b. For convenience

purposes, the mass increase scales are not identical. See Figure 3 for a normalized mass increase at different temperatures.

Figure 5: Arrhenius plots of the rates of mass increase v_1 and v_2 . Experimental data (see Figure 4) (circles and squares, respectively) and simulated curve (full line). v_1 is the initial rate assigned to carbon adsorption and incorporation into the catalytic particle and v_2 is the “steady state” rate assigned to the MWCNTs growth rate. The simulated rate of mass increase has been obtained by a continuous modelling by finite differences.

Figure 6: Incubation time t_N as a function of the growth temperature.

Figure 7: Molar rates for carbon incorporation and carbon growth $R_M(v_1)$ and $R_M(v_2)$, respectively, as a function of temperature. Ethane/hydrogen flow ratio and flow rate are 1:2 and 60 sccm, respectively. The curve $R_M(v_2) = f(T)$ is fitted from expressions (2) and (3).

Figure 8: Gas phase composition as a function of the temperature of the TEOM reactor determined by Chemkin^R calculations from an initial composition $C_2H_6:H_2$ (1:2) with 60 sccm.

Figure 9 : Diffusion coefficients of carbon with different physical and chemical states of iron. The filled area corresponds to the suggested transition of the catalytic particles from a solid to a quasi-liquid state.

Figure 10 : Rate of carbon incorporation k_G as a function of temperature deduced from expressions (29-33)

Figure 11: Calculated carbon atom increase per catalytic particle as a function of time and temperature. The insert displays the initial rates in a time scale of 2s. In inset the first 2s of carbon atom increase is displayed to determine the initial step v_1 . No nucleation condition has been applied.

Figure 12: Low (933K) and high (1053K) temperatures calculated initial mass increase M_{CNT} according to different critical carbon concentrations n_s^* related to the graphite density n_s^G .

Figure 13: Carbon concentration maps on a nanoparticle (displayed as a hemi-cylinder) at A) 933 K (top) and B) 1083K (bottom), corresponding to carbon diffusion in solid state γ -iron and in a liquid state, respectively. The colour code is indicated at each step on the right.

Captions for the Schemes

Scheme 1 Experimental set up of the Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM).

Scheme 2: Basics of the CNTs growth model

Scheme 3 : Scheme of the catalytic particle. Each cylindrical shell is a discretization layer according to [46].

Scheme 4: Some carbon chains postulated as nucleation precursor for SWCNT nucleation by wrapping a catalytic particle. A) graphen chain (hexagon) with $n_c^* = n_s^G$; B) Transpolyacetylenic chain with $n_c^* = n_s^G / 2$ and C) a carbyne chain with $n_c^* = n_s^G / 3$

Captions for the Tables

Table 1 Activation energies deduced from Figure 5

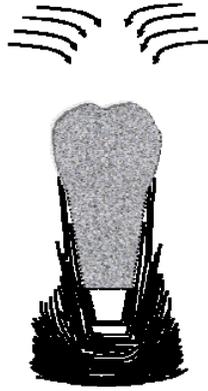
Table 2 : Expected molar composition Fe_xC_y of the Fe catalytic nanoparticles deduced from the initial carbon mass increase Δm_1 (mg)

Table 3 : Chemical reactions used in the associative competitive adsorption/decomposition of methane. The slow step is black filled.

Table 4: Parameters A and B for the modelization of the CNTs growth.

Table 5: Literature data on the activation energies in the CNTs or CNFs growth

Table of Content Graphic



Bibliographie

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 :162, 1985.
- [2] W. Krütschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman. Solid C_{60} : a new form of carbon. *Nature*, 347 :354, 1990.
- [3] S. Iijima. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56, 1991.
- [4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, and R.E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273 :483, 1996.
- [5] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors : graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68 :1579, 1992.
- [6] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J.E. Fischer. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388 :756, 1997.
- [7] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodríguez-Macías, P.J. Boul, A.H. Lu, D. Heymann, T. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund, and R.E. Smalley. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes : process, product, and characterization. *Applied Physics A*, 67 :29, 1998.
- [8] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, and R.E. Smalley. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chinese Physical Letters*, 260 :471, 1996.
- [9] Z.P. Huang, J.W. Xu, Z.F. Ren, J.H. Wang, M.P. Siegal, and P.N. Provencio. Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition. *Applied Physical Letters*, 73(26) :3845–3847, 1998.
- [10] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, and R.E. Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chinese Physical Letters*, 313 :91, 1999.
- [11] Z.F. Ren, Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, J.W. Xu, J.H. Wang, L.E. Calvet, J. Chen, J.F. Klemic, and M.A. Reed. Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot. *Applied Physics Letters*, 75(8) :1086–1088, 1999.
- [12] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A.C. Ferrari, A.M. Blackburn, K.-Y. Wang, and J. Robertson. Catalytic chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes at low temperatures. *Nano Letters*, 6 :1107, 2006.

- [13] J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle, and J.C. Charlier. Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 87 :275504, 2001.
- [14] J.R. Rostrup-Nielsen. -. *J. Catalysis*, 27 :343, 1972.
- [15] J.W. Snoeck, G.F. Froment, and M. Fowles. Kinetic study of the carbon filament by methane craking on a nickel catalyst. *Journal of Catalysis*, 169 :250, 1997.
- [16] B.J. Cooper and D.L. Trimm. -. *Journal of Catalysis*, 62 :176, 1980.
- [17] J.I. Villacampa, E. Romeo, C. Royo, J.A. Montoya, P. Del Angel, and A. Monzon. -. *Applied Catalysis A : General*, 252 :363, 2003.
- [18] D. Chen, K.O. Christensen, E. Ochoa-Fernandez, Z. Yu, B. Totdal, N. Latorre, A. Monzon, and A. Holmen. -. *Journal of Catalysis*, 229 :82, 2004.
- [19] M. Perez-Cabero, E. Romeo, C. Royo, D. Guerrero-Ruiz, A. Monzon, and I. Rodriguez-Ramos. -. *Journal of Catalysis*, 224 :197, 2004.
- [20] M. Perez-Cabero, D. Guerrero-Ruiz, A. Monzon, and I. Rodriguez-Ramos. -. *Catalysis Today*, 93 :681, 2004.
- [21] G.G. Kuvshinov, Y.I. Mogilnykh, and D.G. Kuvshinov. -. *Catalysis Today*, 42 :357, 1998.
- [22] E. Boellaard, A.J.H.M. Kock, P.K. De Bokx, and J.W. Geuss. -. *Journal of Catalysis*, 96 :481, 1985.
- [23] A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, S. Jesse, I.N. Ivanov, and G. Eres. *In situ* measurements and modeling of carbon array growth kinetics during chemical vapor deposition. *Applied Physics A*, 81 :223, 2005.
- [24] V. Svrcek, I. Kleps, F. Cracioniou, J.L. Paillaud, T. Dintzer, B. Louis, D. Begin, C. Pham-Huu, M.-J. Ledoux, and F. Le Normand. Monitoring the chemical vapor deposition growth of multiwalled carbon nanotubes by tapered element oscillating microbalance. *Journal of Chemical Physics*, 124 :184705, 2006.
- [25] D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, I.N. Ivanov, S. Jesse, G. Eres, and J.Y. Howe. *In situ* growth rate measurements and length control during chemical vapor deposition of vertically aligned multiwall carbon nanotubes. *Applied Physical Letters*, 83 :1851, 2003.
- [26] L.M. Dell'Acqua-Bellavitis, J.D. Ballard, P.M. Ajayan, and R.W. Siegel. Kinetics for the synthesis reaction of alligned carbon nanotubes : a study based on *in situ* diffractography. *Nano Letters*, 4 :1613, 2004.
- [27] Y. Tian, Z. Hu, Y. Yang, X. Wang, X. chen, Q. Wu, W. Ji, and Y. Chen. -. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :1180, 2004.
- [28] J.M. Bonard, M. Croci, C. Klinke, F. Conus, I. Arfaoui, T. Stockli, and D. Chatelain. -. *Physical Review B*, 67 :085412, 2003.
- [29] T. De los Arcos, M.G. Garnier, J.W. Seo, V. Thommen, P. Oelhafen, and D. Mathys. -. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 :7728, 2004.
- [30] R.T.K Baker. -. *Carbon*, 27 :315, 1989.

- [31] N.M. Rodriguez. -. *J. Materials Research*, 8 :3233, 1993.
- [32] R.T.K Baker, M.A. Barber, R.J. Waite, P.S. Harris, and F.S. Feates. -. *J. Catal.*, 26 :51, 1972.
- [33] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, and J.K. Nørskov. Atomic-scale imaging of carbon nanofiber growth. *Nature*, 427 :426, 2004.
- [34] F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, and S. Helveg. Mechanisms for catalytic carbon nanofiber growth studied by *ab initio* density functional theory calculations. *Physical Review B*, 73 :115419, 2006.
- [35] S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi, C. Cepek, M. Cantoro, S. Pisana, A. Parvez, F. Cervantes-Sodi, A.C. Ferrari, R. Dunin-Borkowski, S. Lizzit, L. Peticola, A. Goldoni, and J. Robertson. In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation. *Nano Letters*, 7 :602, 2007.
- [36] M. Lin, J.P.Y. Tan, C. Boothroyd, K.P. Loh, E.S. Tok, and Y.-L. Foo. Direct observation of single-walled carbon nanotube growth at the atomic scale. *Nano Letters*, 6 :449, 2006.
- [37] C.J. Lee, Y. Huh, J.Y. Lee, and J. Park. -. *Chinese Physical Letters*, 343 :33, 2001.
- [38] Y.T. Lee, Y.S. Choi, J. Park, H. Ryu, and H.J. Lee. -. *J. Phys. Chem. B*, 106 :7614, 2002.
- [39] S. Hofmann, C. Ducati, B. Kleinsorge, and J. Robertson. -. *New J. Physics*, 5 :153.
- [40] S. Hofmann, G. Csanyi, A.C. Ferrari, M.C. Payne, and J. Robertson. -. *Physical Review Letters*, 95 :036101, 2005.
- [41] L. Zhu, D.W. Hess, and C.-P. Wong. Monitoring carbon nanotube growth by formation of nanotube stacks and investigation of the diffusion-controlled kinetics. *Journal of Physical Chemistry B*, 110 :5445, 2006.
- [42] K. Liu, K. Jiang, C. Feng, Z. Chen, and S. Fan. A growth mark method for studying growth mechanism of carbon nanotube arrays. *Carbon*, 43 :2850, 2005.
- [43] P.E. Nolan, D. Lynch, and A.H. Cutler. -. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 :416, 1998.
- [44] A. Dollet. Multiscale modeling of CVD film growth – a review of recent works. *Surface and Coatings Technology*, 177-178 :245, 2004.
- [45] H. Amara, C. Bichara, and F. Ducastelle. Formation of carbon nanostructures on nickel surfaces : a tight-binding grand canonical Monte Carlo study. *Physical Review B*, 73 :113404, 2006.
- [46] H. Amara, C. Bichara, and F. Ducastelle. -. *Physical Review Letters*, 100 :056105, 2008.
- [47] S. Hofmann, A.C. Ferrari, M.C. Payne, and J. Robertson. Surface diffusion : the low activation energy path for nanotube growth. *Physical Review Letters*, 95 :036101, 2005.

- [48] J.-Y. Raty, F. Gygi, and G. Galli. Growth of carbon nanotubes on metal nanoparticles : a microscopic mechanism from *Ab initio* molecular dynamics simulation. *Physical Review Letters*, 95 :096103, 2005.
- [49] F. Ding, A. Rosén, and K. Bolton. Dependence of SWNT growth mechanism on temperature and catalyst particle size : bulk versus surface diffusion. *Carbon*, 43 :2215, 2005.
- [50] F. Ding, K. Bolton, and A. Rosén. Nucleation and growth of single-walled carbon nanotubes : a molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 :17369, 2004.
- [51] M. Grujicic, G. Cao, and B. Gersten. An atomic-scale analysis of catalytically-assisted chemical vapor deposition of carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering B*, 94 :247, 2002.
- [52] V.L. Kuznetsov, A.N. Usoltseva, A.L. Chuvilin, E.D. Obraztsova, and J.-M. Bonard. Thermodynamic analysis of nucleation of carbon deposits on metal particles and its implications for the growth of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 64 :235401, 2001.
- [53] C. Klinke, J.-M. Bonard, and C. Kern. Thermodynamic calculations on the catalytic growth of multiwall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71 :035403, 2005.
- [54] C.S. Cojocar, A. Senger, and F. Le Normand. A nucleation and growth model of vertically-oriented carbon nanofibers or nanotubes by plasma-enhanced catalytic chemical vapor deposition. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6 :1331, 2006.
- [55] O.A. Louchev and J.R. Hester. Kinetic pathways of carbon nanotube nucleation from graphitic nanofragments. *Journal of Applied Physics*, 94 :2002, 2003.
- [56] K.-E. Kim, K.-J. Kim, W.S. Jung, S. Y. Bae, J. Park, J. Choi, and J. Choo. Investigation on the temperature-dependent growth of carbon nanotubes using chemical vapor deposition of ferrocene and acetylene. *Chinese Physical Letters*, 401 :459, 2005.
- [57] S.G. Zavarukhin and G.G. Kuvshinov. The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄-H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation. *Applied Catalysis A : General*, 272 :219, 2004.
- [58] M. Pérez-Cabero, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón, A. Guerrero-Ruíz, and I. Rodríguez-Ramos. Growing mechanism of CNTs : a kinetic approach. *Journal of Catalysis*, 224 :197, 2004.
- [59] R. Brukh and S. Mitra. Mechanism of carbon nanotube growth by CVD. *Chinese Physical Letters*, 424 :126, 2006.
- [60] Y. Zhang and K.J. Smith. A kinetic model of CH₄ decomposition and filamentous carbon formation on supported Co catalysts. *Journal of Catalysis*, 231 :354, 2005.
- [61] S. Pannala and R.F. Wood. Multiscale simulations of carbon nanotube nucleation and growth : mesoscopic continuum calculations. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4 :463, 2004.
- [62] O.A. Louchev, H. Kanda, A. Rosén, and K. Bolton. Thermal physics in carbon nanotube growth kinetics. *Journal of Chemical Physics*, 121 :446, 2004.

- [63] O.A. Louchev, T. Laude, Y. Sato, and H. Kanda. Diffusion-controlled kinetics of carbon nanotube forest growth by chemical vapor deposition. *Journal of Chemical Physics*, 118 :7622, 2003.
- [64] R.T. Yang. Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes revisited. *Carbon*, 38 :623, 2000.
- [65] P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K.L. Tan. High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. *Science*, 285 :91, 1999.
- [66] E.T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites : a review. *Composite Science Technology*, 61 :1899, 2001.
- [67] R.S. Ruoff, D. Qian, and W.K. Liu. Mechanical properties of carbon nanotubes : theoretical predictions and experimental measurements. *C.R. Physique*, 4 :993, 2003.
- [68] M.S.P Shaffer and A.H. Windle. Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites. *Advanced Materials*, 11 :937, 1999.
- [69] C.S. Cojocaru. -. PhD thesis, Université – Strasbourg I, 2003.
- [70] S.J. Tans, M.H Devoret, H.J. Dai, A. Thess, and R.E. Smalley. *Nature*, 386 :474, 1997.
- [71] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, and J.-P. Salvetat. *Understanding carbon nanotubes*. Springer, 2006.
- [72] S.L. Tang, W. Chen, M. Lu, S.G. Yang, F.M. Zhang, and Y.W. Du. Nanostructure and magnetic properties of Fe₆₉Co₃₁ nanowires arrays. *Chemical Physical Letters*, 384 :1, 2004.
- [73] M. Terrones. Science and technology of the twenty-first century : Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res*, 33 :419, 2003.
- [74] F. Le Normand, C.S. Cojocaru, C. Fleaca, J.Q. Li, P. Vincent, G. Pirio, L. Gangloff, Y. Nedellec, and P. Legagneux. A comparative study of the field emission properties of aligned carbon nanostructures films, from carbon nanotubes to diamond.
- [75] W.A. de Heer and J.M. Bonnard. -. *Z. Phys. D*, 40 :418, 1998.
- [76] J.M. Bonard, T. Stockli, F. Maier, W.A. de Heer, A. Chatelain, J.P. Salvetat, and L. Forro. -. *Physical Review Letters*, 81 :1441, 1998.
- [77] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kocahnski, and S. Jin. -. *Applied Physical Letters*, 75 :873, 1998.
- [78] L. W. Liu, J. H. Fang, L. Lu, H. F. Yang, A. Z. Jin, and C. Z. Gu. Spin-dependent transport through a single-walled carbon nanotube coupled to a ferromagnetic and a nonmagnetic metal electrode. *Physical Review B*, 74(24) :245429, 2006.
- [79] L. Rosales, M. Pacheco, Z. Barticevic, C. G. Rocha, and A. Latge. Magnetic-field effects on transport in carbon nanotube junctions. *Physical Review B*, 75(16) :165401, 2007.

- [80] O. Chauvet, J.M. Benoît, and B. Corraze. Electrical, magneto-transport and localization of charge carriers in nanocomposites based on carbon nanotubes. *Carbon*, 42 :949, 2004.
- [81] C.M. Schneider, B. Zhao, R. Kozhuharova, S. Groudeva-Zotova, T. Mühl, M. Ritschel, I. Münch, H. Vinzelberg, D. Elefant, A. Graff, A. Leonhardt, and J. Fink. Towards molecular spintronics : magnetotransport and magnetism in carbon nbaotube-based systems. *Diamond and Related Materials*, 13 :215, 2004.
- [82] L.E. Hueso, J.M. Pruneda, V. Ferrari, J.P. Valdes-Herrera, B.D. Simons, P.B. Littlewood, E. Artacho, A. Fert, and N.D. Mathur. -. *Nature*, 445 :410, 2007.
- [83] F. López-Urías, J.A. Rodríguez-Manzo, E. Munoz-Sandoval, M. Terrones, and H. Terrones. Magnetic response in finite carbon graphene sheets and nanotubes. *Optical Materials*, 29 :110, 2006.
- [84] B.-J. Lee and J.W. Lee. A modified embedded-atom method interatomic potential for carbon. *Computer Coupling of Phase Diagramms and Thermochemistry*, 29 :7, 2005.
- [85] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris. *Carbon nanotubes : synthesis, structure, properties and applications*. Springer, Berlin, 2001.
- [86] K.P. De Jong and J.W. Geus. -. *Catl Rev. Sci. Eng.*, 42 :481, 2000.
- [87] M. Audier and M. Coulon. -. *Carbon*, 23 :317, 1985.
- [88] J.L. Figueirido, C.A. Bernardo, J.J. Chludzinski Jr, and R.T.K. Baker. -. *J. Catalysis*, 110 :127, 1988.
- [89] M.S. Kim, N.M. Rodriguez, and R.T.K Baker. -. *J. Catalysis*, 134 :253, 1992.
- [90] N.M. Rodriguez, M.S. Kim, and R.T.K. Baker. -. *J. Catalysis*, 140 :16, 1993.
- [91] R.T. Yang and J.P. Chen. -. *J. Catalysis*, 115 :52, 1989.
- [92] G.G. Tibbetts, M.G. Devour, and E.J. Rodda. -. *Carbon*, 25 :367, 1987.
- [93] D. Chen, A. Gronvold, H.P. Rebo, K. Moljord, and A. Holmen. -. *Appl. Catalysis A General*, 137 :173, 1996.
- [94] V.I. Zaikovski, V.V Chesnokov, and R.A. Buyanov. -. *Kinetics and Catalysis*, 42 :890, 2001.
- [95] D. Chen, R. Lodeng, A. Anundskas, O. Olsvik, and A. Holmen. -. *Chem Eng. Science*, 56 :1371, 2001.
- [96] H.S Bengaard, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, S. Sehested, L.P. Nielsen, A.M. Molenbrock, and J.K. Norskov. -. *Journal of Catalysis*, 209 :365, 2002.
- [97] A. Valiente Maroto, P. Navarro Lopez, I. Rodriguez Ramos, A. Guerrero Ruiz, C. Li, and Q. Xin. -. *Carbon*, 38 :2003, 2000.
- [98] P. Navarro Lopez, I. Rodriguez Ramos, and A. Guerrero Ruiz. -. *Carbon*, 41 :2509, 2003.
- [99] L.F. Sun, J.M. Mao, Z.W. Pan, B.H. Chang, W.Y. Zhou, G. Wang, L.X. Qian, and S.S. Xie. -. *Applied Physical Letters*, 76 :828, 2000.

- [100] M. Audier, A. Oberlin, and M. Coulon. -. *J. Crystal Growth*, 55 :549, 1981.
- [101] A. Frennet. *Hydrogen effects in catalysis*. Z. Paal and P.G. Menon, Marcel Decker, New York, 1988.
- [102] D. Bandyopadhyay, S.D. Singh, D. Sanyal, K.K. Singh, and K.N. Singh. A study on dissolution kinetics of carbon in liquid iron bath. *Chemical Engineering Journal*, 94 :79, 2003.
- [103] O.A. Louchev, Y. Sato, and H. Kanda. Growth mechanism of carbon nanotube forests by chemical vapor deposition. *Applied Physical Letters*, 80 :2752, 2002.
- [104] B. Ozturk, V. L. Fearing, Jr. J. A. Ruth, and G. Simkovich. Self-diffusion of carbon in Fe₃C at 723 K *via* the kinetics of formation of this compound. *Metallurgical Transactions A*, 13A :1871, 1982.
- [105] F. Ding, K. Bolton, and A. Rosén. Iron-carbide cluster dynamics for catalyzed carbon nanotube growth. *Journal of Vacuum and Science Technology A*, 22 :1471, 2004.
- [106] W.H. Qi, M.P. Wang, M. Zhou, X.Q. Shen, and X.F. Zhang. Modeling cohesive energy and melting temperature of nanocrystals. *Journal of Physics and Chemistry B*, 67 :851, 2006.
- [107] A.R. Harutyunyan, T. Tokune, and E. Mora. Liquid as required catalyst phase of carbon single-walled nanotube growth. *Applied Physical Letters*, 87 :051919, 2005.
- [108] A.Q. Jiang, N. Awashti, A.N. Kolmogorov, W. Setyawan, A. Borjesson, A.R. Harutyunyan, and S. Curtarolo. -. *Physical Review B*, 75 :205426, 2007.
- [109] Grégoire Allaire. *Analyse numérique et optimisation - Une introduction à la modélisation mathématique et à la simulation numérique*. École polytechnique, 2002.
- [110] W.A. Goddard III C.-H. Kiang. Polyyine ring nucleus growth model for single-layer carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 76 :2515, 1996.
- [111] T.Y. Lee, Y.S. Choi, J. Park, H. Ryu, and H.J. Lee. -. *J. Phys. Chem. B.*, 106 :7614, 2002.
- [112] G. Somorjai. *Surface Chemistry and Catalysis*. John Wiley and Sons Edtrs, New York, 1994.
- [113] F. Garin. -. *Catal. Today*, 2006.
- [114] M.S. Daw and M.I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Physical Review Letters*, 50 :1285, 1983.
- [115] B.-J. Lee. A modified embedded-atom method interatomic potential for the fe-c system. *Acta Materialia*, 54 :701, 2006.
- [116] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, 37 :6991, 1988.
- [117] J. Tersoff. Empirical potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters*, 61 :2879, 1988.
- [118] M. Ruda, D. Farkas, and J. Abriata. Interatomic potentials for carbon interstitials in metals and intermetallics. *Scripta Materialia*, 46 :349, 2002.

- [119] M.I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, 46 :2727, 1992.
- [120] M.I. Baskes. Determination of modified embedded atom method parameters for nickel. *Material Chemistry and Physics*, 50 :152, 1997.
- [121] R. Vogelgesang, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, M. Grimsditch, and T.R. Anthony. Brillouin and raman scattering in natural and isotopically controlled diamond. *Physical Review B*, 54(6) :3989–3999, Aug 1996.
- [122] J.J. Adams, D.S. Agosta, R.G. Leisure, and H. Ledbetter. Elastic constants of monocrystal iron from 3 to 500 K. *Journal of Applied Physics*, 100(11) :113530, 2006.
- [123] T. Halicioglu. Calculation of surface energies for low index planes of diamond. *Surface Science*, 259.
- [124] J. Furthmüller, J. Hafner, and G. Kresse. Dimer reconstruction and electronic surface states on clean and hydrogenated diamond (100) surfaces. *Physical Review B*, 53(11) :7334–7351, Mar 1996.
- [125] S. Terentiev. Molecular-dynamics simulation of the effect of temperature of the growth environment on diamond habit. *Diamond and Related Materials*, 8 :1444, 1999.
- [126] G. Kern, J. Hafner, and G. Kresse. Atomic and electronic structure of diamond (111) surfaces i. reconstruction and hydrogen-induced de-reconstruction of the one dangling-bond surface. *Surface Science*, 366 :445, 1996.
- [127] J.W. Snoeck, G.F. Froment, and M. Fowles. Kinetic study of the carbon filament by methane cracking on a nickel catalyst. *Journal of Catalysis*, 169 :240, 1997.
- [128] Robert C. O’Handley. *Modern Magnetic Materials – Principles and Applications*. Wiley-Interscience, 2000.
- [129] M.V. Rastei, S. Colis, R. Meckenstock, O. Ersen, and J.-P. Bucher. Pulsed electrodeposition and magnetism of two-dimensional assembly of controlled-size Co particles on Si substrates. *Surface Science*, 600 :2178, 2006.
- [130] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, 287 :599, 1998.
- [131] X.X. Zhang, G.H. Wen, S. Huang, L. Dai, R. Gao, and Z.L. Wang. Magnetic properties of Fe nanoparticles trapped at the tips of the aligned carbon nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 231 :L9, 2001.
- [132] D. Weller and A. Moser. Thermal effect limits in ultra-high magnetic recording. *IEEE Transactions on Magnetism*, 35 :4423, 1999.
- [133] C. Xu, P.M. Hui, C.W. Chow, and Z-Y Li. Switching behavior of magnetic particles with dipolar interaction. *Chinese Physical Letters*, 22 :211, 2005.
- [134] O. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel, and J. Kirschner. Self-organized growth of nanosized vertical magnetic Co pillars on Au(111). *Physical Review Letters*, 83 :2769, 1999.
- [135] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, and D.J. Sellmyer. Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays. *Physical Review B*, 65 :134426, 2002.

- [136] N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, M. Terrones, H. Terrones, P. Redlich, M. Ruhle, R. Escudero, and F. Morales. Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires. *Applied Physical Letters*, 75 :3363, 1999.
- [137] F. Geng and H. Cong. Fe-filled carbon nanotubes with high coercivity. *Physica B*, 382 :300, 2006.
- [138] A.L. Elías, J.A Rodríguez-Manzo, M.R. McCartney, D. Golberg, A. Zamudio, S.E. Baltazar, F. López-Urías, E. Munoz-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. *Nano Letters*, 5 :467, 2005.
- [139] A. Leonhardt, M. Ritschel, D. Elefant, N. Mattern, K. Biedermann, S. Hampel, Ch. Muller, T. Gemming, and B. Buchner. Enhanced magnetism in Fe-filled carbon nanotubes produced by pyrolysis of ferrocene. *Journal of Applied Physics*, 98 :074315, 2005.
- [140] Pawan K. Tyagi, Abha Misra, Manoj K. Singh, D. S. Misra, Jay Ghatak, P. V. Satyam, and F. Le Normand. High-resolution transmission electron microscopy mapping of nickel and cobalt single-crystalline nanorods inside multiwalled carbon nanotubes and chirality calculations. *Applied Physical Letters*, 86(25) :253110, 2005.
- [141] O. Fruchart and A. Thiaville. Magnetism in reduced dimensions. *C.R. Physique*, 6 :921, 2005.
- [142] H. Kachkachi, A. Ezzir, M. Nogués, and E. Tronc. Surface effects in nanoparticles : application to maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *European Physical Journal B*, 14 :681, 2000.
- [143] W.F. Brown. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Physical Review*, 130 :1677, 1963.
- [144] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, and D. Mailly. Experimental evidence of the Néel-Brown model of magnetization reversal. *Physical Review Letters*, 78 :1791, 1997.
- [145] D. Kechrakos and K.N. Trohidou. Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles. *Physical Review B*, 58 :12169, 1998.
- [146] V. Russier, C. Petit, J. Legrand, and M.P. Pileni. Hysteresis of cobalt nanoparticles organized in a two-dimensional network : dipolar interaction effects. *Applied Surface Science*, 164 :193, 2000.
- [147] O. Céspedes, M.S. Ferreira, S. Sanvito, M. Kociak, and J.M.D. Coey. Contact induced magnetism in carbon nanotubes. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16 :L155, 2004.
- [148] F. López-Urías, E. Munoz-Sandoval, M. Reyes-Reyes, A.H. Romero, M. Terrones, and J.L. Morán-López. Creation of helical vortices during magnetization of aligned carbon nanotubes filled with Fe : Theory and experiment. *Physical Review Letters*, 94 :216102, 2005.
- [149] J. García-Otero, M. Porto, J. Rivas, and A. Bunde. Monte Carlo simulation of hysteresis loops of single-domain particles with cubic anisotropy and their temperature dependence. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203 :268, 1999.

- [150] C. Xu, Z.Y. Li, and P.M. Hui. Monte Carlo studies of hysteresis curves in magnetic composites with fine magnetic particles. *Journal of Applied Physics*, 89 :3403, 2001.
- [151] Étienne du Trémolet de Lacheisserie. *Magnétisme*, volume I – Fondements. Collection Grenoble Sciences, 1999.
- [152] P. Panissod. Introduction to magnetism : scales and nano-magnetism. UEE, 2003.
- [153] E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, 27 :3475, 1991.
- [154] W. Wilhelm P. Kienle R. Zeller R. Frahm G. Schutz, W. Wagner and G. Materlik. Absorption of circularly polarized x rays in iron. *Physical Review Letters*, 58 :737, 1987.
- [155] J. Stohr. Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with x-ray magnetic circular dichroism (xmcd) spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200 :470, 1999.
- [156] C.T. Chen, Y.U. Idzerda, H.J. Lin, N.V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G.H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Physical Review Letters*, 75 :152, 1995.
- [157] E. Gu, S. Hope, M. Tselepi, and J.A.C. Bland. Two-dimensional paramagnetic-ferromagnetic phase transition and magnetic anisotropy in Co(110) epitaxial nanoparticle arrays. *Physical Review B*, 60 :4092, 1999.
- [158] R. Gans. Über das magnetische verhalten isotroper ferromagnetika. *Annalen der Physik*, 15 :28, 1932.
- [159] E.W. Lee and J.E.L. Bishop. Magnetic behaviour of single-domain particles. *Proceedings of the Physical Society*, 89 :661, 1966.
- [160] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, and A. Pérez. Magnetic of a single cobalt nanocluster. *Physical Review Letters*, 86 :4676, 2001.
- [161] R.H. Victora. Predicted time dependence of the switching field for magnetic materials. *Physical Review Letters*, 63 :457, 1989.
- [162] P.M. Paulus, F. Luis, M. Kroll, G. Schmid, and L.J. de Jongh. Low-temperature study of the magnetization reversal and magnetic anisotropy of Fe, Ni and Co nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 224 :180, 2001.
- [163] F. Pan, M. Zhang, and B. X. Liu. Magnetic properties of fcc iron in fe/fcc metal multilayers. *Thin Solid Films*, 334 :196, 1998.
- [164] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Physique statistique*. Hermann, 1989.
- [165] K. Binder and D.W. Heermann. *Monte Carlo simulation in statistical physics*. Springer, 2002.
- [166] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, 21 :1087, 1953.