



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- CHIKHOUNE Amal
- FATHI Karima

Filière: PHYSIQUES

Spécialité: Nano-Physique

Intitulé

l'effet thermique dans les nanomataériaux

Devant le jury composé de :

President	Mr. Djoudi Lakhdar	MCA	Centre universitaire de Tissemsilt
Encadreur	Mr. Boumia Lakhdar	MCB	Centre universitaire de Tissemsilt
Examineur	Mr. Dahmane Fethallah	MCA	Centre universitaire de Tissemsilt
Examineur	Mr. Merabet Mostefa	MCA	Centre universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2017/2018

Table des matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Généralités Sur Les Nanomatériaux	
I.1.Introduction.....	3
I.2. Définition	3
I.3. Les Familles des Nanomatériaux.....	3
I.3.1. Nano-objet.....	3
a. Nanoparticule	3
b. Nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes.....	4
c. Nano-fibres, nanotubes, nano-filaments ou nano-bâtonnets	4
I.3.2. Les matériaux nanostructures.....	4
a. Les agrégats et agglomérats de nano-objets.....	4
b. Les Nano-composites.....	5
c. Les matériaux Nano-poreux	5
I.4.Classification des Nanomatériaux	5
I.4.1 Topologie et nature des défauts	7
I.5.Propriétés des Nanomatériaux	7
I.5.1. Propriétés électroniques.....	7
I.5.2. Propriétés catalytiques.....	8
I.5.3. Propriétés optiques : résonance de plasmon localisée.....	9
I.6.Fabrication des Nanomatériaux	10
I.6.1. L'approche (ascendante).....	10
I.6.2. L'approche (descendante).....	10
I.7.Différent types des Nanomatériaux.....	11
I.7.1. Matériaux nano-chargés ou nano-renforcés.....	11
I.7.2. Matériaux nanostructures en surface.....	11
I.7.3. Matériaux nanostructures en volume.....	11
I.8.Les Risques des Nanomatériaux.....	11
I.8.1. Pour la santé	12
a. Appareil respiratoire.....	12
b. Appareil digestif.....	12
c. la Peau.....	12
I.8.2. Pour l'environnement	13
I.8.3. Pour la population	13
I.9.Les Applications des Nanomatériaux.....	13

I.10.CONCLUSION	14
Chapitre II : Nanotube de Carbone et Les Calculs Thermiques	
II.1. Introduction	15
II.2. Historique.....	15
II.3. Les Différentes Formes Allotropiques du Carbone.....	15
II.3.1. Diamant.....	15
II.3.2. Le Graphite.....	16
II.3.3. Fullerène C60.....	17
II.4. La Structure de Carbone	18
II.4.1. Hybridation et liaisons moléculaires	18
a. L'hybridation sp.....	18
b. L'hybridation sp2.....	19
c. L'hybridation sp3	19
II.5.Les Nanotubes de Carbone.....	20
II.5.1. Les Structures de NTC	20
a. Les nanotubes mono Feuillet (SWCNT)	20
b. Les nanotubes multi feuillets (multi-Wall carbone nanotubes MWCNT)	23
II.6. Les propriétés des NTC	23
II.6.1. Propriétés électriques	23
II.6.2. Propriétés Mécaniques.....	24
II.6.3. Propriétés Thermiques	25
II.6.4. Propriétés optiques	25
II.6.5. Propriétés d'adsorption	26
II.7.Voies de Synthèse des Nanotubes de Carbone.....	26
II.7.1. Voie de synthèse à haute température.....	26
II.7.2. Voie de synthèse à moyenne température : CVD.....	28
II.8.Les Applications	28
II.8.1. Le stockage d'énergie.....	28
II.8.2. Les capteurs.....	29
II.8.3. L'électronique.....	30
II.8.4. Transistors/Ordinateurs	31
II.8.5. Détecteurs.....	31
II.8.6. Piles	33
II.8.7. Interconnexions dans le packaging	33
II.9. Les Conditions de Calcul	34
II.9.1. Modèle Timoshenko	35

a. Inertie de rotation	39
II.9.2. Le modèle élastique non local de nanotubes de carbone double paroi avec l'effet de la température.....	39
II.10. Conclusion.....	47
Chapitre III : Résultats Et Discussion	
III.1. Introduction	48
III.2. Le Paramètre Nonlocal.....	51
III.3 Discussion sur l'effet de changement de température	54
III.4. Conclusion	55
Conclusion Générale	56
Références	57

La liste des abréviations

Fo	Ferromagnétique
Fi	Ferrimagnétique
AF	Antiferromagnétique
Pa	Paramagnétique
Di	Diamagnétique
SWCNT	mono-parois nanotube de carbone
MWCNT	Multi-parois nanotube de carbone
DWCNT	Double-parois nanotube de carbone
NTC	Nanotube de Carbone
Ppb	partie par milliard

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Evolution du pourcentage d'atome situés en surface en fonction du nombre d'atome constituant la nanoparticule.....	8
---	---

Liste Des Figures

Figure I .1 : Classification des architectes de nanomatériaux suivant l'ordre de la dimensionnalité du nano-objet de la topologie.	7
Figure I .2 : évolution des niveaux d'énergies dans un atome, une nanoparticule et un métal	8
Figure I .3 : Résonance des plasmon localisé.....	9
Figure I .4 : nanoparticule excitée par une onde électromagnétique;polarisation de la nanoparticule.	10
Figure II .1 : Structure du diamant.	16
Figure II .2 : Structure du graphite.	17
Figure II .3 : fullerène C_{60}	18
Figure II .4: Hybridation du carbone et liaisons moléculaires	20
Figure II .5 : Structure d'un plan de graphène en deux dimensions .Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base a_1 et a_2	21
Figure II .6 : Représentation d'un nanotube de carbone mono Feuillet (SWCNT).	21
Figure II .7 : Représentation des trois types de tubes.....	22
Figure II .8 : Structure schématique d'un nanotube multi-feuillets (MWCNT), où l'on voit bien l'arrangement concentrique des feuilles de graphène.....	23
Figure II .9 : Elasticité du SWNTC.....	25
Figure II .10 : Schéma de principe du procédé de synthèse par arc électrique.	27
Figure II .11 : Schéma de principe du procédé de synthèse par ablation laser.	28
Figure II .12 : Schéma d'un dispositif d'affichage à l'aide de nanotube de carbone.....	31
Figure II .13 : Réponse d'un capteur de gaz d'Ar et CO_2 de réalisé à base de CNT. La tension chute quand le CO_2 est introduit dans la chambre, à la place de l'Ar	32
Figure II .14 : (a) Schéma du dispositif utilisant des NTC, (b) Micrographie du dispositif montrant les connexions électriques.	32
Figure II .15 : Images MEB de tapis de MWCNT sur substrat de silicium : a) Vue globale des tapis, b) Vue détaillée à 45° de deux tapis, c) Vue à fort grossissement.....	34
Figure III.1 : L'effet d'échelle sur la basse fréquence naturelle ω_{nI} du DWCNT avec le nombre de mode vibration $n=2$ dans le cas de la basse température ($\Theta=40K$).	49

Figure III .2 : L'effet d'échelle sur la haute fréquence naturelle ω_{nII} du DWCNT avec le nombre de mode vibratoire $n=2$ dans le cas de la basse température ($\Theta=40$ K).49

Figure III .3 : L'effet d'échelle sur la basse fréquence naturelle ω_{nI} du DWCNT avec le nombre de mode vibratoire $n=2$ dans le cas de la haute température ($\Theta=40$ K).50

Figure III .4 : L'effet d'échelle sur la haute fréquence naturelle ω_{nII} du DWCNT avec le nombre de mode vibratoire $n=2$ dans le cas de la haute température ($\Theta=40$ K).50

Figure III .5 : L'effet thermique sur la basse fréquence naturelle ω_{nI} du DWCNT avec le nombre de mode vibratoire $n=2$ et $e_0a=2nm$ dans le cas de la basse température.....52

Figure III .6 : L'effet thermique sur la haute fréquence naturelle ω_{nII} du DWCNT avec le nombre de mode vibratoire $n=2$ et $e_0a =2nm$ dans le cas de la basse température.53

Figure III .7 : L'effet thermique sur la haute fréquence naturelle ω_{nII} du DWCNT avec le rapport $Ld2 = 40$ et $e_0a=2nm$ dans le cas de la haute température.....53

Abstract

In this work we have studied the general nanomaterials among these substances NTC. Where we discussed the physical and dynamic properties that allow studied considering the effect of scale. We first discussed the equations of motion, then the theory of the non-local elasticity, the dynamic molecular source, the effect of the parameter, the number of modes of vibration and the relationship between the dimension and the dynamic properties of the NTCs (DWNNTC). The result obtained showed that the transmission offer quencies specific to the study factor was significant.

This work represents a contribution to the understanding of the Nano metric structure of physics.

Key words: the nonlocal, the effect of the parameter, DWCNT.

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les nanomatériaux de façon générale, parmi ces substances les NTCs (mono parois) Où nous avons discuté des propriétés physiques et dynamiques qui permettent de les étudiés en prenant en considération les effets d'échelle.

Nous avons d'abord évoqué les équations des mouvements, puis la théorie du nonlocal d'élasticité, la dynamique moléculaire, l'effet du paramètre, le nombre de modes de vibrations et le rapport entre la dimension et les propriétés dynamiques des SWCNT.

Le résultat obtenu a montré que la transmission des fréquences propres au facteur d'étude était significative

Ce travail représente une contribution à la compréhension de la structure nanométrique de la physique.

Les mots clés : la nonlocal , les effets d'échelle, DWCNT.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة المواد النانومترية العامة، من بين هذه المواد الانابيب النانومترية الكربونية احادية الجدار حيث ناقشنا الخصائص الفيزيائية والديناميكية التي تسمح بدراستها و الاخذ بعين الاعتبار تأثير المقياس النانومتري. ناقشنا أولاً معادلات الحركة ، ثم نظرية المرونة غير المحلية ، والمصدر الجزيئي الديناميكي ، وتأثير المعلم ، وعدد أنماط الاهتزاز والعلاقة بين البعد والخصائص الديناميكية .للانابيب النانومترية (الانبوب النانومتري مزدوج الجدار). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن إرسال الترددات الخاصة بعامل المقياس النانومتري في هذه الدراسة كان كبيراً. يمثل هذا العمل مساهمة في فهم البنية النانومترية في ميدان الفيزياء.

الكلمات المفتاحية: نظرية المرونة غير المحلية، تأثير المقياس النانومتري، الانبوب النانومتري مزدوج الجدار.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents.

A mes sœurs et mes frères.

A toute ma famille.

A tous mes amis (es).

A tous mes enseignants.

F. Karima

Ch. Amal

Remerciements

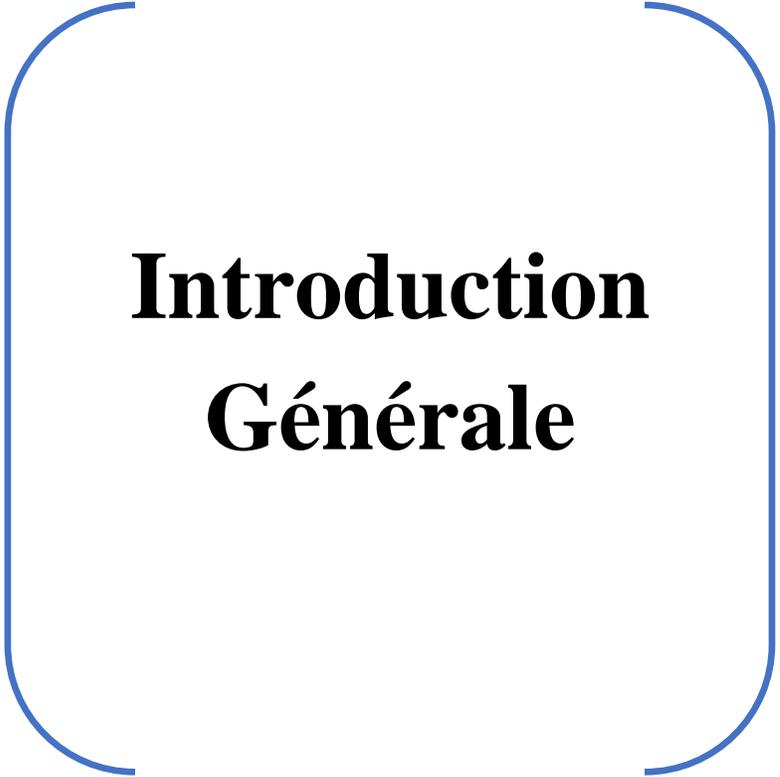
Nous remercions Dieu de nous avoir donné la volonté et le courage qui nous ont permis de réaliser ce travail.

Nous tenons en premier lieu à remercier notre Encadreur Mr BOUMIA LAKHDAR pour nous avoir encadré, pour l'intéressante documentation qu'il a mis à notre disposition, pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et aisances qu'il nous a apporté durant l'étude.

Merci au président du jury, Mr DJOUDI LAKHDAR et à tous les examinateurs ; Mr MERABET MOSTEFA et Mr DAHMANE FETH ALLAH d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Nous remercions tous nos amis(es) qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.

Nous saisissons cette occasion pour remercier les enseignants du département de physique du centre universitaire de Tissemsilt qui n'ont jamais failli à leur mission sacrée et qui nous ont initié à assurer notre future tâche.



Introduction Générale

Introduction Générale

Le développement ne s'arrête pas, la nanotechnologie, une science très récente qui s'est développée depuis seulement vingt ans, a aiguisé l'appétit des chercheurs, pour découvrir et nous présenter les « nanomatériaux ».

Depuis une dizaine d'années, le terme "nano" est sans doute le préfixe le plus en vogue dans le domaine de la science. La thématique "nanomatériau, nanostructure, nano système" foisonne et elle est en pleine émergence en ce 21^{ème} siècle. [96]

Dès le début des années 60, des études et des recherches dans le domaine nanométrique mobilisent toute la communauté scientifique qui ne cesse de confirmer cette formidable intuition qu'a eue Richard Feynman par des découvertes voire par la production de nanomatériaux présentant des propriétés mécaniques et physiques qui étaient impensables il y a quelques années. Actuellement, les nanomatériaux suscitent un fort engouement qui s'explique par plusieurs facteurs notamment les progrès des techniques de microscopie comme le microscope électronique à transmission, à effet tunnel ou encore les microscopes à force atomique. Ces outils ultramodernes ont permis de voir la matière autrement, même jusqu'aux dimensions de l'atome, ce qui a rendu l'univers des nanomatériaux et leur réalité plus palpables. [101]

Les nanomatériaux sont probablement les objets scientifiques les plus étudiés et les plus développés de nos jours car ils permettent d'accéder à des propriétés exceptionnelles, jusqu'alors inconnues. Les nanotechnologies regroupent l'ensemble des activités impliquant les nanomatériaux et leur importance économique et leur potentiel de développement sont considérables de nos jours. Les nanomatériaux interviennent dans certains processus naturels, qu'ils soient physique, chimique ou biologique. Les hommes les utilisent depuis longtemps, souvent sans en connaître leurs particularités ; on peut citer par exemple la coupe romaine de Lycurgus datant du IV^{ème} siècle après J. C., qui avait la faculté de changer de couleur à la lumière du jour, grâce à la présence de nanoparticules d'or. Mais, ce n'est que depuis une quarantaine d'années que la science des nanomatériaux a réellement pris son essor, jalonnée par quelques découvertes d'importance comme les nano cristaux, les nanotubes de carbone, le graphène, ... [102]

Ainsi les nanomatériaux se définissent par le fait qu'ils sont constitués d'un assemblage de particules nanométriques, dont la taille est inférieure à 100 nm. Les matériaux traditionnels sont habituellement composés de particules de plusieurs centaines et, plus souvent, de plusieurs milliers de nanomètres.

Il y a eu un intérêt croissant dans la recherche en nanotechnologie, qui se concentre sur les particules qualifiées de particules ultrafines dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nanomètres encore appelé nanomatériaux, En effet, la réduction de la taille d'un matériau à une échelle nanométrique peut conduire à des changements considérables de ses propriétés physico-chimiques, très différentes de celles du matériau massif.

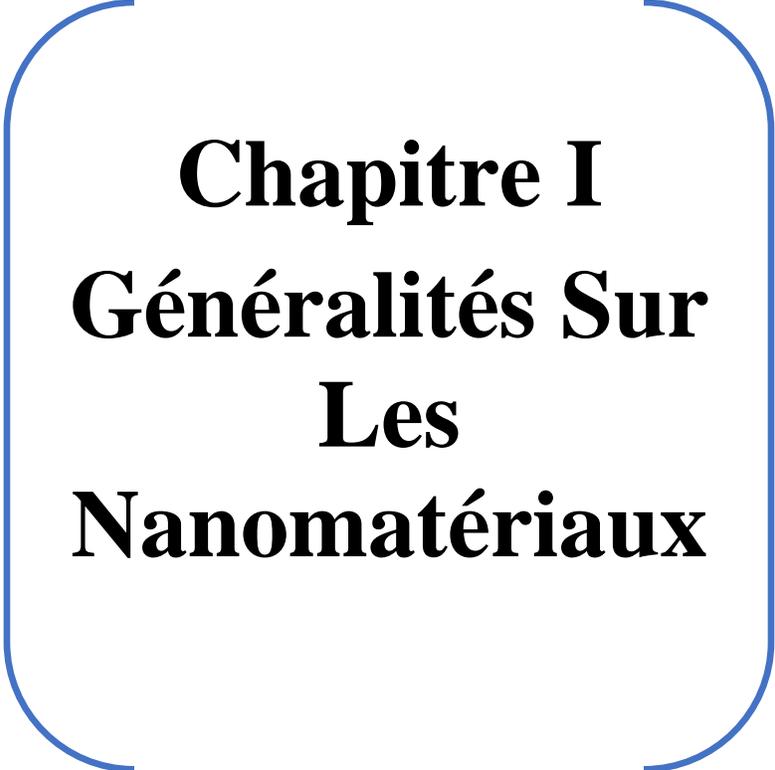
La découverte des NTC est due à Sumio Iijima (1991) qui les a identifiés par microscopie électronique en 1991 dans un sous-produit de synthèse des fullerènes, le fullerène a été découvert en 1985 comme étant une nouvelle forme de carbone. C'est la molécule C60 qui contient 60 atomes de carbone répartis sur les sommets d'un polyèdre régulier constitué de facettes hexagonales et pentagonales. [102]

Afin de donner une idée plus précise, un NTC est un objet tubulaire creux avec un diamètre interne nanométrique et une longueur de l'ordre de quelques micromètres, il est constitué d'un feuillet de graphite enroulé sur lui-même de façon à former un cylindre fermé aux deux extrémités par deux demi-fullerènes, la résistance d'un NTC est 100 fois supérieure à l'acier, il supporte des températures extraordinairement élevées. On rappelle que jusqu'en 1985, les seules formes cristallisées connues du carbone pur étaient le graphite et le diamant.

L'objectif principal de cette thèse est d'examiner l'effet thermique dans les nanomatériaux.[103]

Ce travail est divisé en trois parties, la première partie est consacrée à la synthèse bibliographique et généralité sur les nanomatériaux, Dans la deuxième partie, nous avons parlé des nanotubes de carbone en général et nous avons parlé des différentes formules qui régissent les nanotubes et surtout qui démontrent l'effet thermique sur ces nanomatériaux. Enfin, dans le troisième et dernier chapitre, on a discuté nos résultats et donné des explications sur chacune d'elle.

Comme problématique on se pose la question, est ce que l'échelle nanométrique ainsi que la température ont un effet sur les nanotubes de carbone ?



Chapitre I
Généralités Sur
Les
Nanomatériaux

I.1.Introduction

Les nanomatériaux et les nano-objets manufacturés représentent des domaines de la recherche Scientifique et de l'industrie en pleine expansion. Ils sont d'ores et déjà une réalité industrielle et économique. Tout comme pour d'autres secteurs industriels, il convient de s'interroger sur l'introduction de ces nouveaux produits en termes d'effets potentiels de toxicité et d'écotoxicité, afin d'en mesurer et d'en contrôler les conséquences tant sociétales qu'environnementale et sanitaires.

Notre objectif est d'entamer toute une petite partie de ce domaine qu'est l'effet thermique sur les nanomatériaux.

I.2. Définition

Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacture contenant des particules libres, sous d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nm [1].

I.3. Les Familles des Nanomatériaux

Il existe deux grandes familles des nanomatériaux :

I.3.1. Nano-objet

Qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm [1].

Parmi les nano-objets, Il est possible de distinguer trois catégories :

a. Nanoparticule

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet de taille nanométrique (1 à 100 nm). Là encore, la définition n'est pas arrêtée. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes [2].

b. Nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes

Qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de séléniure de cadmium, etc.), Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel [3].

c. Nano-fibres, nanotubes, nano-filaments ou nano-bâtonnets

Qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la Troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nano fibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm [3].

I.3.2. Les matériaux nanostructures

Sont des matériaux qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique, il est possible de distinguer plusieurs familles, parmi lesquelles :

a. Les agrégats et agglomérats de nano-objets

Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme des particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm [1].

➤ Agglomérats

Ensemble de particules liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals, électrostatiques ou dues à la tension de surface [4].

➤ Agrégats

Ensemble de particules liées entre elles par des liaisons fortes de type covalentes ou métalliques [4].

b. Les Nano-composites

Un nano-composite est constitué de nano-objets incorporés dans une matrice d'oxyde ou de polymère. Selon leur nature, l'incorporation des nano-objets peut modifier les propriétés du matériau : résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques et magnétiques [2].

c. Les matériaux Nano-poreux

Ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nano-poreux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique [1].

I.4. Classification des Nanomatériaux

La structure des nanomatériaux peut être considérée comme formée de deux parties : un noyau cristallin avec structure donnée et une partie extérieure formée par l'interface (zone avec des lacunes, des défauts, etc.) [5, 6, 7, 8].

Le comportement des amas de nanoparticules résulte de l'interaction de ces deux types de structures.

Le noyau préserve des propriétés spécifiques pour les matériaux massifs qui sont transmises seulement à courte distance. Généralement, les nanoparticules sont mono domaines. Par l'intermédiaire des interfaces, certaines interactions telle que l'interaction d'échange dans les particules magnétiques sont transmises aux grains voisins qui deviennent plus ou moins corrélés dans leur comportement. Macroscopiquement, on mesure une réponse (comportement) collective de ces matériaux avec des grains orientés aléatoirement. Selon leurs dimensions, il est possible de classer les nanomatériaux en quatre classes :

0 Dimension : clusters d'atomes.

1 Dimension : structures de fil, nano fil de carbone.

2 Dimension : Couches minces superposes.

3 Dimension : particules nanocristallines.

Cette classification est assez incomplète parce qu'elle ne distingue pas la dimensionnalité des objets de la topologie [9].

A proposé une nouvelle classification figure (I.1) qui contient jusqu'à 7 paramètres dont 4 quantitatifs et 3 qualitatifs liés par l'expression suivante :

$$P : t-x_z- \mu/\ell - \mu \quad (I.1)$$

Avec :

$P = 1, 2, 3$ dimensionnalité de la particule.

$t = 0, 1, 2, 3$ dimensionnalité de la topologie.

$z = 4, 6, 8, 12$ (ou vitreuse, V, cubique simple, cubique centré, hexagonal en 3D et $z = 3, 4, 6$) en 2D coordinence en topologie.

$0 < x < 1$ fraction volumique de particules.

$\mu = F_o, F_i, A_F, P_a, D_i$ phase magnétique de la particule ou de la matrice.

$\ell = M, D$ liaison entre particules (via la matrice M ou par liaison directe D).

Cette classification est basée sur le fait que le nano-objet peut avoir une ou deux dimensions « Non nanométrique ». En effet, on parle de dimensionnalité d'ordres 2, 1 ou 0 selon que l'objet comporte 1, 2 ou 3 dimensions nanométriques, respectivement. En ce sens, on peut dire que l'objet non nano a une dimensionnalité d'ordre 3. Ainsi, on parle de topologie d'ordre 0, 1, 2 ou 3 pour les objets qui sont isolés, organisés en chaîne, en plan ou en réseau tridimensionnel, respectivement [10].

Figure I.1 : Classification des architectes de nanomatériaux suivant l'ordre de la dimensionnalité du nano-objet de la topologie [10].

I.4.1 Topologie et nature des défauts

Il existe différents types de défauts selon leur topologie: les interfaces bidimensionnelles avec une fraction volumique proportionnelle à (δ/D) où δ est l'épaisseur moyenne des joints de grains et D le diamètre moyen ; les objets sous forme de tubes unidimensionnels (joints de grains, JG, ou jonctions triples) qui ont des structures et des propriétés distinctes avec une fraction volumique proportionnelle à $(\delta/D)^2$ et les jonctions aux sommets des joints de grains formant les objets à 0- dimension qui peuvent aussi contribuer en tant qu'éléments distincts de la microstructure avec une fraction volumique proportionnelle à $(\delta/D)^3$. Pour des tailles de grains inférieures à 5 nm et une épaisseur des joints de grains de l'ordre 0,7 nm, la fraction volumique des jonctions des joints de grains (structures sous forme de tube) est de l'ordre de quelques pourcentages, alors que le volume de la fraction des joints de grains dépasse 20%. Pour des tailles de grains supérieures à 10 nm, les joints de grains sont les seuls défauts significatifs. On peut s'attendre à ce que les interactions défaut -défaut deviennent plus prononcées dans la limite des petites tailles des grains. Finalement, le réseau continu des défauts doit entrer en compétition avec le cœur des cristallites via les contraintes inter faciales en redistribuant l'excès du volume libre [10].

I.5. Propriétés des Nanomatériaux

I.5.1. Propriétés électroniques

Plusieurs publications rapportent l'existence d'une transition entre le caractère isolant et le caractère conducteur dans les métaux nobles. Dans l'atome isolé les niveaux d'énergies sont

distincts et quantifiés et les électrons de conduction ont des énergies qui diffèrent des électrons de valence d'où un comportement isolant. Arrivant à la nanoparticule ces niveaux d'énergies forment des bandes continues. Dans la structure macroscopique, les deux bandes se recouvrent (Figure I.2) d'où un caractère conducteur du métal [11,12].

Figure II.2 : évolution des niveaux d'énergies dans un atome, une nanoparticule et un métal [13].

I.5.2. Propriétés catalytiques

Vu que les réactions chimiques sont des réactions de surface. En diminuant la taille des particules, le pourcentage d'atomes à la surface augmente (Tableau I.1). Ce qui augmente la cinétique des réactions chimiques, d'où un caractère catalyseur des nanoparticules [14, 15].

Tableau I.1 : Evolution du pourcentage d'atome situés en surface en fonction du nombre d'atome constituant la nanoparticule [14].

I.5.3. Propriétés optiques : résonance de plasmon localisée

Une propriété majeure des métaux à l'échelle nanométrique est qu'ils présentent une résonance de plasmon localisée (figure I.3) [16, 17].

Lorsqu'ils sont excités par une onde électromagnétique de longueur d'onde adaptée (Longueur d'onde λ beaucoup plus grande que la taille des particules), une polarisation induite paraît suite à la déformation du nuage électronique et il y'a apparition de charges nettes à la surface (figure I.4). Ces charges du métal se mettent à osciller collectivement, et en phase. Un phénomène de résonance des plasmon de surface se produit, si la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations.

Figure I.3 : Résonance des plasmon localisé [16].

Figure I.4 : nanoparticule excitée par une onde électromagnétique; polarisation de la nanoparticule [17].

I.6. Fabrication des Nanomatériaux

Les nanomatériaux manufacturés peuvent être synthétisés selon deux approches différents. Il convient ainsi de différencier la méthode dite (ascendante) de la méthode dite (descendante).

I.6.1. L'approche (ascendante)

Vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat.

L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée [18].

I.6.2. L'approche (descendante)

Est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels (généralement des matériaux microstructures) en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.

Les deux approches tendent à converger en termes de gamme de tailles des objets.

L'approche ascendante semble, néanmoins, plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche descendante

permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat.

L'approche (ascendante) fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques (réactions en phase vapeur, techniques sol /gel, pyrolyse laser, micro-ondes), alors que l'approche (descendante) induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques (mécano synthèse, forte déformation par torsion) [18].

I.7. Différent types des Nanomatériaux

Un nanomatériau est constitué de nano-objets dont la taille est comprise entre (1 et 10 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces matériaux peuvent être regroupés selon trois familles de produits [19].

I.7.1. Matériaux nano-chargés ou nano-renforcés

Ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. Les nano-composites en sont un exemple [20].

I.7.2. Matériaux nanostructures en surface

Ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nano couches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, hydrophile, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.) [2].

I.7.3. Matériaux nanostructures en volume

Ces matériaux possèdent une structure intrinsèque nanométrique qui leur confère des propriétés physiques particulières. Les nano-objets sont, dans ce cas, les éléments constitutifs du matériau massif [2].

I.8. Les Risques des Nanomatériaux

Le danger est la propriété intrinsèque d'une substance dangereuse ou d'une situation physique de pouvoir provoquer des dommages pour la santé humaine et/ou l'environnement. C'est un concept qualitatif identifiant et décrivant un Événement Non Souhaité.

I.8.1. Pour la santé

En l'état actuel des connaissances, seul un inventaire des voies d'exposition est possible, sans fournir d'éléments quantitatifs d'exposition humaine et de risque sanitaire corrélé. La peau, les appareils digestif et respiratoire sont les voies potentielles d'entrée des nanoparticules manufacturées dans l'organisme humain. Les études concernent essentiellement la voie respiratoire et en particulier l'évaluation du risque d'exposition des travailleurs dans l'industrie [21].

a. Appareil respiratoire

Les nanoparticules se déposent dans les voies pulmonaires, notamment dans le poumon profond en proportion nettement supérieure à celle de particules de taille micrométrique. Selon l'activité physique, le volume d'air inspiré pouvant être plus conséquent, la fraction de nanoparticules inhalée sera d'autant plus importante. Certaines nanoparticules ont tendance à former des agglomérats de taille micrométrique, modifiant alors leur comportement aérologique. Il existe aussi un phénomène de passage de nanoparticules à travers la barrière de l'épithélium pulmonaire pour atteindre la circulation sanguine et les ganglions lymphatiques, et se répartir ensuite dans l'organisme. Le transfert semble d'autant plus important que le diamètre des nanoparticules est faible (inférieur à 2 nm). Les principaux organes de stockage répertoriés sont les reins, les testicules, le thymus, les poumons et le cerveau [22].

b. Appareil digestif

L'exposition par ingestion peut avoir lieu en mangeant des aliments contaminés, en avalant des particules inhalées ou en portant à la bouche une main contaminée.

La quantification de l'exposition par la voie alimentaire est très incertaine en l'absence de données précises sur les nanoparticules dans l'alimentation. Cependant, il est bien connu que des particules peuvent franchir la barrière intestinale et se retrouver ainsi dans l'organisme [22].

c. la Peau

L'industrie cosmétique utilise des nanoparticules dans de nombreux produits dont des crèmes solaires qui contiennent des nanoparticules de dioxyde de titane et d'oxyde de zinc. L'exposition par la peau a été étudiée dans ce cadre.

Le risque de franchissement de la barrière cutanée serait limité aux peaux lésées. Cependant, le passage par les follicules pileux reste possible et a été montré dans certaines conditions expérimentales. Il serait dépendant de la taille des nanoparticules et demande à être étudié [22].

I.8.2. Pour l'environnement

La dispersion des nanoparticules dans l'environnement peut conduire à une contamination de l'air, des sols, des eaux de surface et souterraines et entraîner ainsi une exposition des organismes vivants.

Le manque d'études spécifiques a conduit à la mise en place de programmes de recherche sur le comportement des nanomatériaux dans l'environnement : mécanismes de biodégradation et de bioaccumulation, capacité d'adsorption de polluants, etc. [22].

I.8.3. Pour la population

La population est exposée lors de la consommation de produits contenant des nanomatériaux. Deux expositions sont distinguées :

- Directe : produits d'hygiène corporelle, médicaments, emballages alimentaires, vêtements, etc.
- Indirecte : nano-objets se retrouvant dans l'environnement et résultant de l'usure ou de la fin de vie des nano produits (pneumatiques, encres, revêtements de surface des vitrages, panneaux solaires, etc.).

Dans son rapport publié en mars 2010, l'AFSSET a travaillé sur 4 produits :

- Les nanoparticules d'argent dans les chaussettes antibactériennes.
- Les nanoparticules de dioxyde de titane dans le ciment.
- Les nanoparticules de dioxyde de titane dans les crèmes solaires.
- Et enfin les nanoparticules de silice dans les produits alimentaires.

Il ressort de cette étude que le manque de données ne permet pas d'estimer le risque. Cependant, s'il ne peut être évalué, il ne peut être exclu [23].

I.9. Les Applications des Nanomatériaux

D'une façon générale, les nanomatériaux sont susceptibles d'être utilisés dans tous les domaines susceptibles de faire l'objet d'applications industrielles. Ils véhiculent de grands espoirs en matière d'amélioration des techniques médicales, d'économies d'énergie, d'armement, mais également au quotidien dans les textiles, les cosmétiques ou l'automobile [23].

- Nouveaux types de batteries.
- Cellules photovoltaïques nouvelle generation.
- Matériaux isolants plus efficaces.

- Isolation thermique.
- Détecteurs de glace sur les ailes d'avion.
- Destruction de tumeurs par chauffages.
- Crèmes solaires transparentes.
- Mémoires hautes densités et processeurs miniaturisés.
- Ordinateurs et jeux électroniques ultrarapides.
- Technologies sans fil.
- Écrans plats.
- Cellules solaires.
- Bibliothèques électroniques de poche [1].

I.10. CONCLUSION

- L'importance du domaine des nanomatériaux.
- L'utilisation des nanomatériaux dans les différents domaines scientifiques et industriels.
- Diversification des recherches dans la physique.
- Connaitre les différentes propriétés des nanomatériaux pour les exploiter à des fins scientifiques et autres.
- Étudier les perspectives de recherche dans le domaine des nanomatériaux

Chapitre II
Nanotube de
carbone et les
calculs
thermiques

II.1. Introduction

Les nanotubes de carbone représentent une nouvelle classe de matériaux aux propriétés spécifiques et sont souvent utilisés comme inclusion dans des composites. Dans ce chapitre, nous présentons un bref historique de leur découverte et des méthodes de synthèse, ainsi que leurs principales propriétés physiques. Puis, dans un second temps, nous introduirons les principaux types des composites élaborés à partir de nanotubes de carbone.

En se basant sur la théorie nonlocal d'élasticité, un modèle élastique est développé pour la propagation de vibration dans les nanotubes de carbone.

II.2. Historique

Les nanotubes de Carbone que nous abrègerons en NTC tout au long de ce manuscrit, c'est en 1993, à la 17ème édition de Nature, que deux articles, un d'Iijima et Ichihashi [24], et l'autre de Bethune et al. D'IBM [25] rapportent pour la première fois la formation de nanotubes de carbone mono feuillet. Cependant la découverte de la structure des nanotubes de carbone multiparoï présenté par Iijima dans Nature en 1991 [26], doit être attribuée à Radushkevich et al [27]. L'engouement pour les NTC vient du fait de leurs propriétés extraordinaires et donc des applications possibles qui pourraient en découler [28].

II.3. Les Différentes Formes Allotropiques du Carbone

II.3.1. Diamant

Le diamant est la forme la plus compacte du carbone, il possède une structure sp^3 formant un réseau cubique à faces centrées (figure II.1). La structure de type diamant compte donc 8 atomes par maille (contre 4 pour une structure de type cubique faces centrées classiques). La maille élémentaire de la structure cristalline de type "diamant" compte 2 atomes.

Cette structure lui attribue la plus grande dureté et la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux d'origine naturelle. D'environ $2200 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [29].

En revanche, et contrairement au graphite, le diamant est un isolant électrique, car il possède une grande bande interdite d'environ 5,4 eV [30]. L'utilisation du diamant est très variée, en plus de son utilisation dans la joaillerie, on le trouve dans l'industrie comme un outil de polissage ou de découpe en raison de ses propriétés mécaniques [31].

Figure II .1 : Structure du diamant.

II.3.2. Le Graphite

Le graphite qui est la forme allotropique du carbone pure la plus stable à température ambiante et à pression atmosphérique, c'est la forme la plus répandue sur Terre, sa structure est composée d'un agencement de plusieurs plans, constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone (nid d'abeille), appelé graphène. Ces plans sont espacés de $3,35 \text{ \AA}$ et reliés entre eux par des forces faibles de type Van der Waals, ce qui fait du graphite un matériau facilement clivable.

Le graphite possède des propriétés thermiques et électriques très anisotropes. Les liaisons covalentes entre les atomes de carbone dans le graphène confèrent une grande vitesse de propagation aux phonons dans la direction parallèle du plan, il possède ainsi une conductivité thermique d'environ $400 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, cette dernière chute à 5 Wm^{-1} dans la direction perpendiculaire [26]. Quant à sa conductivité électrique, elle est assurée par la délocalisation des électrons sur l'ensemble du plan et atteint $1,7 \times 10^5 \text{ Sm}^{-1}$ dans la direction du plan et chute pareillement dans la direction perpendiculaire à $7 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ (figure II.2) [32].

Figure II .2 : Structure du graphite.

II.3.3. Fullerène C_{60}

Un fullerène C_{60} est une molécule composée de carbone pouvant prendre une forme sphérique, ellipsoïdale, d'un tube (appelé nanotube) ou d'un anneau. Les fullerènes sont similaires au graphite, et sont composés de feuilles d'anneaux hexagonaux liés, mais contenant des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate [33]. La structure la plus connue des fullerènes est le C_{60} (figure II.3), ressemblant à un ballon de football, elle est constituée de 60 atomes de carbone, chaque atome est liée à trois autres par une liaison sp^2 , formant ainsi une sphère comportant 20 hexagones et 12 pentagones d'un diamètre extérieur d'environ 7 \AA [34]. Chaque sommet correspondant à un atome de carbone et chaque côté à une liaison covalente. Il a une structure identique au dôme géodésique. Pour cette raison, il est appelé « Buckminster fullerène », En l'honneur de Buckminster Fuller qui a conçu le dôme géodésique, ou « football » [33].

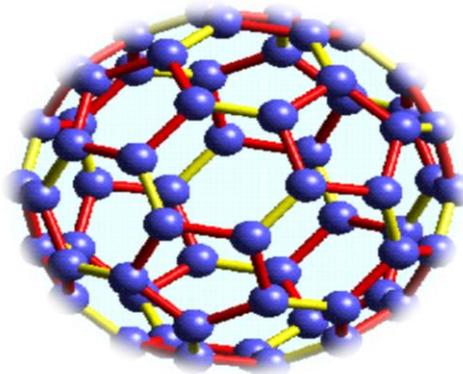


Figure II. 3: fullerène C_{60} [31]

II.4. La Structure de Carbone

II.4.1. Hybridation et liaisons moléculaires

Le carbone est un des éléments les plus abondants sur Terre, il adopte une configuration électronique à l'état fondamental $1s^2 2s^2 2p^2$, il possède 4 électrons sur sa couche de valence, ce qui lui permet de former quatre liaisons covalentes, dont des liaisons de type σ (première liaison avec un atome) ou de type π (seconde ou troisième liaison). Les liaisons de type π sont toujours accompagnées d'une liaison de type σ . Ceci donne au carbone la fascinante propriété de former une grande diversité de structures avec des propriétés pouvant être très différentes.

La réorganisation des orbitales appelée hybridation, permet à l'atome de carbone de se lier de manière stable à d'autres atomes : deux, trois ou quatre atomes voisins. Les électrons des orbitales 2s et 2p peuvent se répartir de différentes manières et former ainsi trois types d'hybridation :

a. L'hybridation sp

Dans ce cas la seule orbitale 2s se combine avec une seule des trois orbitales 2p du carbone, on obtient alors deux nouvelles orbitales dont l'hybridation est sp. Ces deux orbitales s'orientent avec un angle de 180° entre elles pour donner un arrangement linéaire (à une dimension). Les deux orbitales 2p non-hybridées restent en place perpendiculairement aux deux orbitales sp [33].

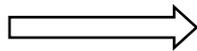
b. L'hybridation sp^2

Maintenant si l'orbitale 2s se combine avec deux orbitales 2p du carbone, on obtient trois nouvelles orbitales dont l'hybridation est sp^2 . Ces trois nouvelles orbitales s'orientent avec un angle de 120° entre elles pour donner un arrangement triangulaire (à deux dimensions) [33].

c. L'hybridation sp^3

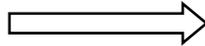
Dans le troisième cas, l'orbitale 2s se combine avec trois orbitales 2p du carbone. On obtient alors quatre nouvelles orbitales dont l'hybridation est sp^3 . Ces quatre nouvelles orbitales s'orientent avec un angle de $109,5^\circ$ entre elles pour donner un arrangement tétragonal (à trois dimensions) [33].

Hybridation



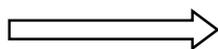
Arrangement linéaire

Hybridation



Arrangement trigonal plan

Hybridation



Arrangement tétragonal

Figure II .4 : Hybridation du carbone et liaisons moléculaires [33]

II.5. Les Nanotubes de Carbone

II.5.1. Les Structures de NTC

a. Les nanotubes mono Feuillet (SWCNT)

La structure d'un nanotube de carbone peut être définie à partir d'un plan de graphène, par un angle d'enroulement q et deux vecteurs perpendiculaires, T qui représente la longueur de la maille unitaire dans la direction axiale du nanotube et \vec{C}_h appelé vecteur chiral, reliant deux atomes dans ce même plan, qui définit la circonférence du nanotube (figure II .5) , ce dernier peut être décomposé en deux vecteurs unitaires \vec{a}_1 et \vec{a}_2 de la maille du graphène, en donnant naissance aux deux indices entiers de chiralités n et m tels que [33] :

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \quad (\text{II.a})$$

Avec $n \geq m$ et $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0,246 \text{ nm}$.

On montre alors que le diamètre du nanotube peut être calculé par :

$$d = 0.246 \frac{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (\text{II.b})$$

L'angle d'enroulement, appelé aussi angle de chiralité θ est défini comme étant l'angle qui existe entre le vecteur unitaire de la maille de graphène \vec{a}_1 et le vecteur chiral \vec{C}_h et angle est donné par :

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{3m}}{2\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}} \right) \quad (\text{II.c})$$

À cause de la symétrie du plan de graphène, toutes les structures des nanotubes possibles peuvent être représentées par un enroulement de celui-ci avec un angle de chiralité compris entre 0° et 30° [35,31].

Figure II .5 : Structure d'un plan de graphène en deux dimensions .Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 [34].

Les nanotubes mono Feuillet (SWCNT) se présentent sous la forme d'une feuille de Graphène unique enroulée sur elle-même (Voir Figure II.6). Nous passons ainsi d'une structure 2D à une structure cylindrique unidimensionnelle. Le nanotube idéal ainsi formé présente deux extrémités qui peuvent être fermées par deux dômes constitués par exemple de demi fullerènes, Mais pouvant aussi comporter des défauts dans le cas d'un nanotube réel. L'enroulement de la feuille de graphène va définir les propriétés du nanotube formé.

Figure II .6 : Représentation d'un nanotube de carbone (SWCNT).

D'un point de vue technique, l'enroulement consiste à superposer deux hexagones du feuillet de graphène. Le choix des deux hexagones détermine le diamètre du nanotube et son hélicité (θ). L'angle θ varie de 0 à 30° compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal. On peut classer les nanotubes de carbone en 3 familles différentes selon leur hélicité, ces familles se répartissant soit dans la classe des nanotubes chiraux, soit dans la classe des nanotubes non-chiraux :

- $\theta = 0^\circ$ ($m=0$), le nanotube est de type zigzag.
- $\theta = 30^\circ$ ($n=m$), le nanotube est de type chaise.
- $0 < \theta < 30^\circ$, le nanotube est chiral.

Les deux types de nanotubes non-chiraux tirent leur nom (chaise ou zigzag) de la forme suggérée par le dessin d'une couronne d'atomes du nanotube, comme le montre (Figure II.7).

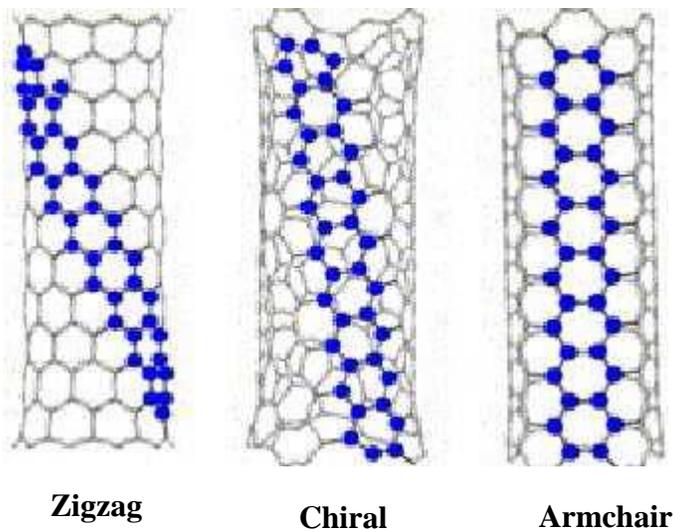


Figure II .7 : Représentation des trois types de tubes [36].

- Lorsque les motifs hexagonaux de carbone décrivent un cercle perpendiculaire à l'axe du tube, le NTC a une structure de type « zigzag ».
- Pour des intermédiaires entre zigzag et armchair. Le nanotube est alors qualifié de « chiral motifs hexagonaux de carbone alignés parallèlement à l'axe du tube ; on dira que le NTC a une structure de type « armchair » ou « chaise ».
- Lorsque les cycles forment une hélicité » ou « hélicoïdal ».

b. Les nanotubes multi feuillets (multi-Wall carbone nanotubes MWCNT)

Les nanotubes sont constitués par les nanotubes multi feuillets (MWCNT) qui sont formés de plusieurs nanotubes mono parois concentriques séparés par une distance d'environ 0.34 nanomètres (l'épaisseur de Van der Waals) (Figure II.8). Cette distance résulte de l'équilibre entre la force d'attraction et la force de répulsion des feuillets entre eux [37].

Le diamètre du plus petit tube interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multi feuillet est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres et peut aller jusqu'à la centaine de nanomètres. Du fait des différentes structures que nous venons de voir, ces nanotubes de carbone présentent des propriétés physiques différentes.

Figure II .8 : Structure schématique d'un nanotube (MWCNT), où l'on voit bien l'arrangement concentrique des feuilles de graphène [36].

II.6. Les propriétés des NTC

Dans la littérature, les propriétés exceptionnelles des nanotubes de carbone ont été largement décrites que ce soit d'un point de vue électrique, thermique ou mécanique.

Ces propriétés sont brièvement décrites ci-dessous.

II.6.1. Propriétés électriques

La modélisation des bandes d'énergies a montré que la conductivité électrique d'un nanotube de carbone dépend de son hélicité, donc de ses indices de chiralité, et que tous les NTC possèdent une bande interdite, donc un comportement semi-conducteur [35]. On montre aussi que la

bande interdite des NTC de type semi-conducteur est de l'ordre de 0,7 eV pour un diamètre $d = 1$ nm, et que celle-ci décroît en $1/d$ pour les diamètres supérieurs [38].

Les dimensions nanométriques des NTC leur confèrent une conduction d'électricité de type particulière, dite balistique [39, 40].

En effet, dans un nanotube isolé sans défauts structurels, la mobilité des électrons à l'intérieur du nanotube est très importante car le libre parcours moyen qui caractérise la distance moyenne entre deux collisions élastiques d'électrons est supérieur à la longueur de nanotube. Cette absence de collisions se traduit par une résistance intrinsèque quasi nulle. Cependant, la résistance totale d'un nanotube dépend aussi d'autres types de résistances à savoir :

- La résistance quantique qui est due aux effets quantiques liés aux dimensions nanométriques, d'environ 6,5 k Ω [41].
- La résistance de contact à l'interface métal/nanotube, qui représente la difficulté qu'éprouvent les électrons pour passer du métal au nanotube. Cette résistance peut être réduite ou éliminée en utilisant des contacts en palladium ou en titane [42, 43].

Ce transport balistique du courant, les NTC peuvent supporter une forte densité de courant [44]. On rapporte une densité de courant qui dépasse les 10^9 Acm^{-2} pour des SWCNT métalliques d'environ 1 nm de diamètre. Cette valeur importante du courant qui peut être supportée par ces NTC est attribuée à leur environnement de mesure qui permet une bonne évacuation de la chaleur car d'autres essais sur des NTC suspendus ont donné des valeurs beaucoup plus faibles [45].

II.6.2. Propriétés Mécaniques

La liaison covalente C-C du graphène assure aux nanotubes de carbone des propriétés mécaniques très intéressantes et notamment une forte rigidité. Les calculs montrent qu'un SWCNT possède un module d'Young très élevé de l'ordre du TP_a [46], ce qui le rend cinq fois plus rigide que l'acier. Toutefois, cette propriété est très dépendante de la qualité structurale du NTC.

En effet plus le NTC présente des défauts structurels plus son module d'Young, sera faible [47]. On mesure des modules d'Young de l'ordre de 26 GP_a seulement pour des MWCNT présentant des défauts structuraux.

En plus de leur rigidité, les NTC possèdent une grande flexibilité qui se caractérise par leur tolérance à des taux de déformation en traction élevés et des torsions importantes sans rupture. Ce

comportement de déformations élastiques non-linéaires semble être principalement dû au réarrangement réversible des atomes sous contrainte, par ré-hybridation $sp^2 - sp^3$, ouvrant la voie à l'utilisation des NTC dans le domaine de l'électronique flexible [48, 49].



Figure II .9 : Elasticité du SWNTC.

II.6.3. Propriétés Thermiques

La conductivité thermique d'un matériau résulte de l'échange de phonons (générés par vibrations moléculaires) et du déplacement d'électrons dans le matériau. Dans le cas des NTCs, c'est le déplacement d'électrons qui est le principal responsable de la conductivité thermique. Comme dans le cas de la conductivité électrique, la conductivité thermique des NTCs est linéaire et elle est liée à la courbure des NTCs. La chiralité est donc importante. La conductivité thermique des NTCs (de 3000 à 6600 $Wm^{-1}K^{-1}$) est supérieure à celle du graphite ou du diamant, ce dernier étant connu pour être un excellent conducteur thermique (de 1000 à 2600 $Wm^{-1}K^{-1}$) [50, 51].

II.6.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont moins mises en avant que leurs propriétés électroniques, ou mécaniques, mais se révèlent tout aussi intéressantes.

Les propriétés électroniques originales des tubes induisent des propriétés optiques également originales. La densité d'états des nanotubes mono parois est caractérisée par l'existence de singularités de Van Hove [52]. Les transitions électroniques possibles entre singularités du même ordre déterminent le spectre d'absorption. Ces transitions dépendent évidemment du type de nanotube, métallique ou semi-conducteur, mais également du diamètre d_t du nanotube considéré, avec une dépendance en $1/d_t$ en première approximation.

Il est possible de représenter sur une même figure l'énergie de toutes les transitions entre singularités de Van Hove en fonction du diamètre pour tous les types de nanotubes. Ce type de figure est appelé diagramme de Kataura, le groupe de Kataura étant le premier à avoir introduit

ce type de représentation [53]. Il existe différents diagrammes de Kataura dans la littérature, en fonction de la valeur de l'énergie de recouvrement choisie dans le calcul par le modèle liaisons fortes de la structure électronique des nanotubes [54, 55, 56].

II.6.5. Propriétés d'adsorption

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés chimiques très attrayantes. Il est en effet possible de fonctionnaliser leur surface par greffage moléculaire, d'intercaler des atomes ou molécules (dopage) entre les nanotubes mono-paroi d'un faisceau (intercalation inter tubulaire) ainsi qu'entre les différentes parois d'un nanotube multi-parois (intercalation inter planaire), et aussi de remplir par capillarité le canal central des nanotubes de carbone mono et multi-parois par des atomes ou des composés de façon à obtenir des nano fils encapsulés. La surface spécifique des nanotubes de carbone est de surcroît élevée, ce qui leur confère de très bonne capacité d'adsorption. Elle est voisine de 1000 m²/g pour les SWNTC et en générale inférieure à 500 m²/g pour les MWNTCs. Par ailleurs, les nanotubes de carbone présentent une excellente inertie chimique et une très bonne stabilité à haute température sous atmosphère inerte [57, 58].

L'interaction des NTCs avec leur environnement, particulièrement avec des gaz ou des liquides adsorbés sur leurs surfaces internes ou externes, attire une attention croissante. Les NTCs sont généralement associés à d'autres nanotubes en faisceaux, fibres, films, papiers, et ainsi de suite, plutôt que comme une seule entité. Chacune de ces associations a une gamme spécifique des porosités qui détermine ses propriétés d'adsorption.

II.7. Voies de Synthèse des Nanotubes de Carbone

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des NTC qui peuvent être classées en deux grandes familles. Il s'agit des méthodes dites « haute température » (ablation laser, arc électrique) et « moyenne température » (CCVD).

II.7.1. Voie de synthèse à haute température

- **L'arc électrique**

Initialement développé pour la synthèse de fullerène [59], cette technique consiste à établir un arc électrique entre deux électrodes de graphite dans une enceinte remplie d'un gaz inerte. Ce procédé très simple et peu coûteux présentait à l'origine un rendement faible et un taux d'impuretés très important. La teneur en nanotubes mono parois avoisinait 30 à 50 % en masse au niveau du

collecteur et 10 % en masse au niveau des parois du réacteur. Depuis ces résultats ont été améliorés [59,60].

Figure II .10 : Schéma de principe du procédé de synthèse par arc électrique.

- **L'ablation laser**

Cette technique [61, 62] consiste à ablater une cible de graphite avec un rayonnement laser impulsionnel ou continu de forte énergie (de l'ordre du MW/cm^2 et au-delà, c'est-à-dire suffisante pour ablater une cible). Ce procédé, certes plus couteux que le précédent, produit des NTC avec un très bon rendement car entre 70 et 90% de la masse de graphite de départ est convertie en nanotubes.

Notons aussi une méthode originale qui consiste à utiliser un four solaire pour vaporiser le carbone et obtenir des nanotubes [63].

Figure II .11 : Schéma de principe du procédé de synthèse par ablation laser.

II.7.2. Voie de synthèse à moyenne température : CVD

Les méthodes CVD ont été utilisées avec succès depuis plus de 30 ans pour la synthèse de fibres de carbone et de filaments de carbone avant d'être aujourd'hui utilisées pour la croissance de nanotubes de carbone [64, 65].

Dans cette méthode, des gaz carbonés (CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , ou C_2H_6) et des gaz diluants (H_2 , NH_3) sont mis en présence de catalyseurs métalliques (Fe, Co, Ni), dans un four porté à haute température ($>700^\circ\text{C}$). Le carbone libéré par la décomposition du gaz précipite ensuite à la surface de la particule. Cette condensation génère la croissance de structures tubulaires graphitisées.

La croissance des nanotubes dépend aussi de la taille des particules catalytiques (Co, Ni, Fe, Pd), de la température du four, de la pression du débit des gaz et de la nature du support (Si_3N_4 , SiO_2 , MgO, TiN ...) sur lequel sont localisées les particules métalliques.

Le diamètre des nanotubes semble lié à la taille de la particule catalytique dont ils sont issus [66, 67].

Les NTCs obtenus par ce procédé sont généralement désordonnés, sans orientation particulière. C'est pour cette raison que dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour la PECVD (CVD assistée par plasma) comme voie de synthèse des NTC.

En effet en couplant la CVD classique à un plasma, on va favoriser la croissance orientée de NTC grâce au champ électrique présent dans la gaine plasma [68]. De plus la technique PECVD permet également de travailler à plus basse température ($\leq 700^\circ\text{C}$), ce qui permettrait de faire des croissances aux alentours de 500°C . Sélectionner l'orientation et/ou la localisation des nanotubes pour la croissance est nécessaire pour de futures intégrations en microélectronique.

II.8. Les Applications

De par leurs propriétés intrinsèques remarquables (taille, conductivité, facteur d'aspect), de nombreuses applications ont été envisagées dans différents domaines. Dans cette partie, nous présentons les principaux domaines d'applications des nanotubes de carbone.

II.8.1. Le stockage d'énergie

À cause d'une géométrie creuse, un grand rapport d'aspect et de bonnes propriétés mécaniques, beaucoup d'études se sont intéressées à l'utilisation de ces nanotubes de carbone dans le

stockage des gaz et en particulier l'hydrogène, surtout après l'annonce du laboratoire national des énergies renouvelables américain (NREL) que les NTC pourraient stocker jusqu'à 8% de leur masse en hydrogène [69, 70], sachant que la limite fixée par le département d'énergie américain pour une éventuelle utilisation dans le domaine automobile est de 6,5 %. Le stockage d'hydrogène présente un grand enjeu économique car il reste le problème majeur qui entrave le développement des nouveaux véhicules utilisant les piles à combustible. L'utilisation des NTC permettrait donc de fabriquer des conteneurs de petites dimensions (faible poids) avec de bonnes propriétés mécaniques.

Cependant, les études actuelles sont très divergentes concernant la capacité réelle du stockage d'hydrogène avec les NTC, ainsi des pourcentages massiques entre 1,5 et 67% ont été rapportés [70, 71].

Toujours dans le domaine du stockage d'énergie, les batteries à base d'ions de lithium présentent actuellement les meilleures performances (légèreté, capacité de stockage) et les recherches se poursuivent pour leur amélioration. Parmi ces recherches, plusieurs d'entre elles ont rapporté la possibilité de l'amélioration de la capacité de ces batteries en utilisant des anodes à base des nanotubes de carbone [72, 73].

II.8.2. Les capteurs

Les NTC avec leurs propriétés remarquables offrent actuellement un grand potentiel de développement de nouvelles méthodes d'imagerie, de mesure et de détection utilisées dans la recherche moderne. En exploitant leur grande rigidité mécanique et leur dimension nanométrique, des pointes de microscope à force atomique ont été réalisées à base de NTC pour remplacer les pointes pyramidales à base de silicium utilisées actuellement.

La longueur des NTC et leur faible diamètre permettent donc de sonder des fissures plus étroites sur les surfaces et d'obtenir ainsi une meilleure résolution que les pointes actuelles. L'équipe de Cheung et al [74], pionnière dans ce domaine, a réussi expérimentalement, à l'aide d'un AFM utilisant des pointes en NTC, de sonder avec une bonne résolution la structure des protéines alors que les autres types de pointes ne distinguaient pas ces structures.

L'utilisation des NTC pour la détection des espèces chimiques ou biologiques présente beaucoup d'applications potentielles. Parmi les réalisations pratiques dans la détection des gaz, un détecteur de NO pour le contrôle d'asthme, fabriqué à base d'un transistor à effet de champ utilisant

un canal à base de SWCNT a été rapporté par Kuzmych et al [75]. Ce détecteur est sensible à des concentrations entre 2 et 5 ppb [3]. Des applications semblables dans le domaine biologique ont été rapportées. Ainsi, sur le même principe de changement de conductivité électrique, Besteman et al [76], ont fabriqué à l'aide d'un SWCNT semi-conducteur fonctionnalisé placé entre deux électrodes un détecteur de glucose.

II.8.3. L'électronique

Parmi les domaines d'applications potentielles des nanotubes de carbone, la microélectronique est en très grand développement en raison de la course perpétuelle vers la miniaturisation. Ainsi, des diodes de dimensions nanométriques ont pu être fabriquées en utilisant la propriété remarquable de semi conductivité des NTC. En dopant la moitié d'un SWCNT semi-conducteur de type p par du potassium, Zhou et al [77], on réussit la création d'une jonction p-n sur un seul nanotube.

La propriété remarquable des NTC de supporter de forts courants a été exploitée par Seidel et al [78], qui à leur tour ont réussi à l'aide des SWNT alignés la fabrication d'un transistor à effet de champ capable de délivrer un courant de l'ordre du mA qui peut commander des électromoteurs ou des LED. La fabrication des circuits logiques et des oscillateurs à base de transistors à effet de champ fabriqués par des NTC a été aussi rapportée par plusieurs auteurs [79, 80].

Une propriété aussi intéressante a retenu l'attention de la communauté scientifique, elle concerne l'utilisation des NTC comme sources émettrices par effet de champ [81].

À cause de leur structure nanométrique, leur forte conductivité électrique, leur stabilité chimique, les NTC sont de bons candidats pour remplacer les matériaux actuels dans la fabrication de canons à électrons dans différentes applications, source de lumière pour écrans plat, source de rayons X, les microscopes électroniques (figure II.12).

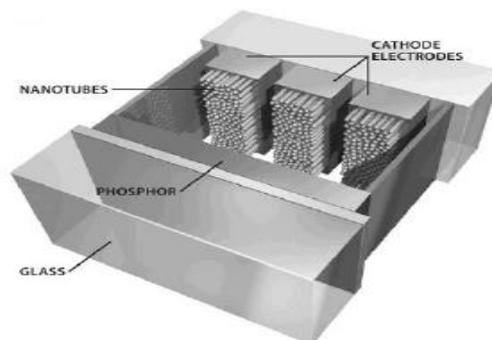


Figure II.12 : Schéma d'un dispositif d'affichage à l'aide de nanotube de carbone [82].

II.8.4. Transistors/Ordinateurs

D'après les travaux de Zhou et al [83], les SWCNT semi-conducteurs pourraient être utilisés comme canaux de transistors de type MOSFET. On appelle ces derniers des "CNT FET" pour Carbone Nanotube FET. Grâce aux propriétés de transport balistique d'électrons dans les CNT, ce type de transistor permet théoriquement d'atteindre une fréquence de travail de l'ordre du THz [84]. Les premiers transistors fonctionnant à température ambiante et utilisant un NTC unique furent conçus à la fin des années 90 [85]. En 2013, du fait de l'avancement des méthodes de fabrication, Kreupl et al [86], annoncent l'arrivée du premier ordinateur fonctionnant à base de nanotubes sur la base des travaux de Shulaker [87].

Cette innovation pourrait surpasser les ordinateurs fonctionnant actuellement avec des transistors classiques à base de silicium, diminuant d'un ordre de grandeur le délai de réponse. Des problèmes de contrôle de procédé de production ou d'ingénierie expliquent peut-être les raisons pour lesquelles la commercialisation n'est pas encore faite à l'heure actuelle. Pour cette application, on cherche à tirer parti des propriétés exceptionnelles de transport électrique des NTC.

II.8.5. Détecteurs

L'intérêt d'utiliser des NTC comme capteur est de tirer parti de leur grande surface développée et de leur grande conductivité électrique qui permettraient une grande sensibilité de détection (seuils de détection de l'ordre du ppb (partie par milliard) d'après Qi et al. [88]). De plus la possibilité de fonctionnaliser les NTC renforce leur intérêt pour des applications de détection de gaz ou de biomolécules.

En 2000, il a été démontré par Kong et al [89], que la résistance électrique d'un transistor utilisant des SWCNT semi-conducteurs, augmentait ou diminuait fortement en présence de molécules de gaz de NO_2 ou de NH_3 et ce, de façon extrêmement rapide (temps de changement de plusieurs ordres de grandeur de la résistance entre 2 secondes et 10 secondes) et pour de faibles concentrations de gaz (allant jusqu'à 200 ppm de molécules de NO_2). Ceci montre la sensibilité de ce détecteur, qui pourrait être optimisé.

Il a été démontré par les mêmes auteurs qu'en chauffant les NTC à haute température (500°C), les réponses initiales de résistance des NTC étaient retrouvées, montrant le caractère réversible du détecteur.

De même, le groupe de l'IMST basé en Norvège, Aasmundtveit 2013 et al [90], utilisant un transistor fonctionnant avec des MWCNT, a démontré qu'il était possible de mettre en évidence une fluctuation de la tension de leur dispositif avec l'introduction de différents gaz (Ar, ou CO_2), comme le montre la figure (II.13), ils ont donc réalisé un détecteur de CO_2 et d'Ar.

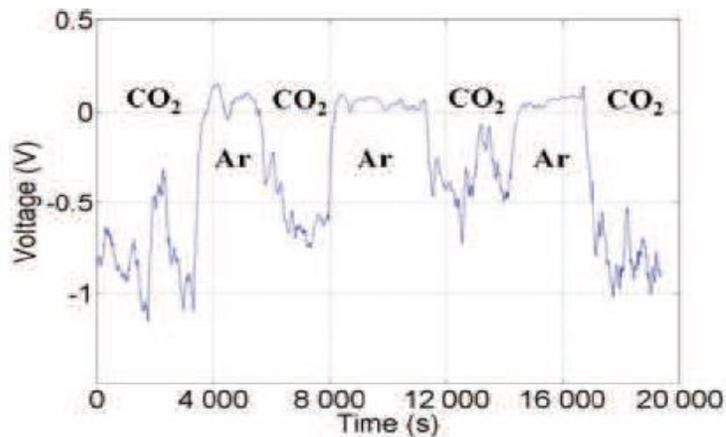


Figure II .13 : Réponse d'un capteur de gaz d'Ar et CO_2 de réalisé à base de CNT, La tension chute quand le CO_2 est introduit dans la chambre, à la place de l'Ar [90, 91].

L'intérêt majeur de ce travail, mis à part la possibilité de réaliser un détecteur à base de MWCNT, est que le dispositif a été réalisé à partir de procédés de la microélectronique. On peut alors espérer un transfert vers l'industrie. Le dispositif est représenté sur la figure (II.14), on y voit deux structures, une ayant servi à faire croître les NTC entre les deux lignes de métal, l'autre servant à la détection.

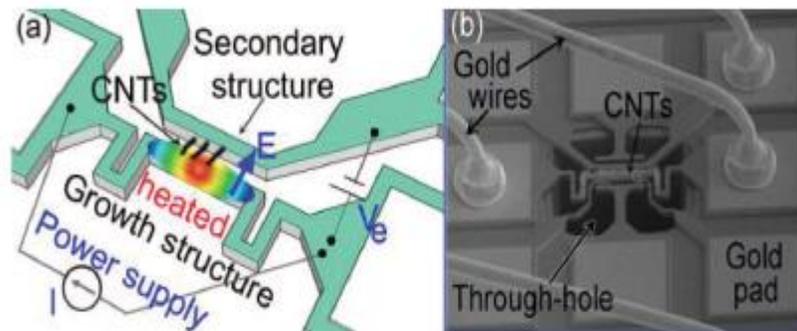


Figure II .14 : (a) Schéma du dispositif utilisant des NTC, (b) Micrographie du dispositif montrant les connexions électriques [90].

II.8.6. Piles

Une batterie Redox est un dispositif convertissant de l'énergie chimique à partir d'un réactif soluble en énergie électrique de tension continue. L'énergie est stockée ou rendue par réaction électrochimique réversible entre deux couples Redox de potentiels électrochimiques différents en solution.

La densité de puissance d'une cellule est déterminée par le taux de transfert d'électrons à chaque électrode et par la surface totale de ces électrodes. Généralement on utilise des acides forts en solution, les supports d'électrode ont donc besoin d'être très résistants, et de disposer d'une surface d'interaction très grande, d'être de très bons conducteurs et d'être peu coûteux.

Ainsi dans l'article de Rui et al [92], les auteurs ont été capables de préparer des électrodes à base de NTC présentant une excellente activité électro-catalytique, ceci ayant été favorisé par une fonctionnalisation préalable des NTC avec de l'oxygène, améliorant les propriétés électrochimiques de surface des NTC en formant les groupes fonctionnels C=O et C-O.

De même Xie et al [93] ont amélioré les performances d'électrodes en MWCNT en les plongeant dans une succession de solutions de KMnO_4 et d'acide citrique ce qui a eu pour conséquence de greffer à la surface des MWCNT des groupements $-\text{O}-\text{MnO}_2-\text{MnO}-$.

On tire ici parti de la grande conductivité électrique des NTC, de leur grande surface effective, et de la possibilité de les fonctionnaliser.

II.8.7. Interconnexions dans le packaging

Les NTC du fait de leurs propriétés électriques, thermiques et mécaniques exceptionnelles, pourraient remplacer le cuivre dans certaines interconnexions en microélectronique, ou servir de connexion entre puces assemblées.

L'enjeu est dans ce cas d'obtenir des tapis de nanotubes denses conducteurs de haute qualité avec des procédés d'élaboration compatibles avec ceux de la microélectronique ayant de meilleurs contacts. Les NTC doivent pouvoir résister à des fortes densités de courant. Wei et al. [94] ont montré qu'à 250°C , la capacité de transport de courant des MWCNT n'était pas dégradée après 334 heures d'utilisation avec une densité de courant de 1010 A/cm^2 . En effet, on observe actuellement l'électro migration du Cu à partir de densités de courant de 106 A/cm^2 , ce qui entraîne des baisses de performance des composants électroniques.

Xu et al ont montré qu'il était possible d'obtenir des tapis de MWCNT de haute qualité à 700°C sur substrat de Si, d'une hauteur de 140 µm par 30 µm, de façon localisée et reproductible comme on peut le voir sur la figure (II.15) [95].

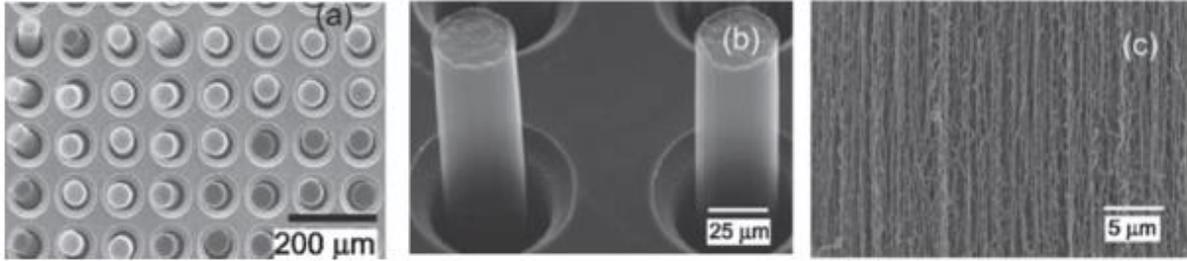


Figure II .15 : Images MEB de tapis de MWCNT sur substrat de silicium : a) Vue globale des tapis, b) Vue détaillée à 45° de deux tapis, c) Vue à fort grossissement.

II.9. Les Conditions de Calcul

Considérons un modèle de nanotube de carbone homogène de section constante A . Le nanotube est soutenu par deux appuis et est soumis à un chargement réparti $p(x)$. La vibration transversale du nanotube de carbone est donnée par sa flèche $y(x, t)$ par rapport à l'axe neutre longitudinal x et au temps t .

Il est seulement nécessaire d'appliquer le principe d'Alembert et d'imaginer que le NTC vibrant est chargé par des forces d'inertie, dont l'intensité change sur la longueur du nanotube et l'équation de la coupe de flexion sont données par :

$$\frac{d}{dx} \left(E.I. \frac{d^2 y}{dx^2} \right) = -\frac{dM}{dx} = -Q \quad ; \quad E.I. \frac{d^2 y}{dx^2} = -M \quad (\text{II.1a})$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \left(E.I. \frac{d^2 y}{dx^2} \right) = -\frac{dV}{dx} = p$$

$$p(x) = -\rho.A. \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \quad (\text{II.1b})$$

Là où ρ est la masse volumique du NTC, et A est la section.

Substituant (II.1b) à $p(x)$ dans l'équation (II.1a), l'équation générale pour la vibration latérale du nanotube devient :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(E.I. \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) = -\rho.A \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \quad (\text{II.2})$$

En cas particulier d'un modèle prismatique, E.I, la rigidité de flexion est constante sur la longueur du NTC et nous obtenons à partir de l'équation (II.1a) :

$$E.I \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = -\rho.A \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

Où :

$$E.I \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + \rho.A \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{II.3})$$

Cette équation représente l'équation de vibration pour le modèle Euler-Bernoulli.

II.9.1. Modèle Timoshenko

La théorie de Timoshenko explique les effets de la déformation d'inertie de rotation ainsi que de cisaillement.

Des corrections peuvent être d'importance considérable en étudiant les modes de vibration des fréquences plus élevées si le nanotube vibrant est subdivisé en plusieurs parties courtes.

Dans le cas du modèle de Timoshenko, le mouvement de vibration transverse est décrit par les équations suivantes [96] :

$$\frac{\partial V}{\partial x} + N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{II.4})$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} - V = \rho I \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (\text{II.5})$$

Où (ψ) est l'angle de rotation de la section et ($N_t = EA\alpha\Delta T$) est la force thermique.

La force de cisaillement résultante sur la section (V) et le moment de flexion résultant (M) sont donnée par ces formules [96] :

$$M = \int_A y \alpha dA \quad (\text{II.6})$$

$$V = \int_A \tau dA \quad (\text{II.7})$$

Où (σ, τ) sont les contraintes normales et tangentielles respectivement.

La dérivation des équations suivantes nous donne :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + N_t \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} - \rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} = 0 \quad (\text{II.8})$$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - \frac{\partial V}{\partial x} = \rho I \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial t^2} \quad (\text{II.9})$$

A partir de la théorie du modèle non local Timoshenko, la loi de Hook est déterminée sous la forme [96] :

$$\left[1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \sigma = E \varepsilon \quad (\text{II.10})$$

$$\left[1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \tau = G \gamma \quad (\text{II.11})$$

Où $(E \text{ et } G)$ sont le module de Young et le module de cisaillement respectivement.

$$\varepsilon = y \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad (\text{II.12})$$

$$\gamma = \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \quad (\text{II.13})$$

Le moment de flexion (M) et l'effort tranchant (V) pour le modèle non local peut être exprimé par:

$$\left[1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (\text{II.14})$$

$$\left[1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] V = \beta A G \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) \quad (\text{II.15})$$

Où (β) est le coefficient correcteur de cisaillement, sa valeur est (9/10) pour les sections circulaires [96].

En substituant l'équation (II.9) dans l'équation (II.14), on aura l'égalité suivante :

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e_0 a^2 \left[\frac{\partial V}{\partial x} + \rho I \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (\text{II.16})$$

En substituant l'équation (II.9) dans l'équation (II.16) on aura l'équation suivante :

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e_0 a^2 \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - N_t \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \rho I \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (\text{II.17})$$

En substituant l'équation (II.12) dans l'équation (II.15), on aura l'équation suivante :

$$V = \beta A G \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) + e_0 a^2 \left[\rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} - N_t \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} \right] \quad (\text{II.18})$$

La dérivation de cette équation nous donne :

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \beta A G \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + e_0 a^2 \left[\rho A \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial t^2} - N_t \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} \right] \quad (\text{II.19})$$

En substituant l'équation (II.18) dans l'équation (II.8), on aura l'équation suivante :

$$\beta A G \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - \left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - N_t \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right] = 0 \quad (\text{II.20})$$

En substituant la dérivation de l'équation (II.17) et l'équation (II.18) dans l'équation (II.9)

$$EI \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \beta A G \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) - \left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[\rho I \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right] = 0 \quad (\text{II.21})$$

On considère un nanotube mono couche de longueur (L), ainsi les modes vibratoires de ce nanotube sont de la forme : [96]

$$w(x, t) = W e^{j\omega t} \sin(\lambda x), \quad (\text{II.22})$$

$$\psi(x,t) = \bar{\psi} e^{i\alpha t} \cos(\lambda x), \quad (\text{II.23})$$

$$\lambda = \frac{k\pi}{L} \quad (\text{II.24})$$

En substituant les équations (II.22), (II.23), (II.24) dans les équations (II.20) et (II.21) nous aurons le suivant :

$$\begin{cases} [-\beta A G \lambda^2 - (1 + e_0 \alpha^2 \lambda^2) (-\rho A \omega^2 + N \lambda^2)] \bar{W} + [-\beta A G \lambda] \bar{\psi} = 0 \\ [-\beta A G \lambda] \bar{W} + [-\beta A G - E I \lambda^2 + (1 + e_0 \alpha^2 \lambda^2) (\rho I \omega^2)] \bar{\psi} = 0 \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

On peut écrire l'équation (II.25) sous forme matricielle, donc on aura le suivant :

$$\begin{bmatrix} -\beta A G \lambda^2 - (1 + e_0 \alpha^2 \lambda^2) (-\rho A \omega^2 + N_i \lambda^2) & -\beta A G \lambda \\ -\beta A G \lambda & -\beta A G - E I \lambda^2 + (1 + e_0 \alpha^2 \lambda^2) (\rho I \omega^2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{W} \\ \bar{\psi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.26})$$

Le déterminant de cette matrice nous donne :

$$\begin{aligned} & \rho^2 A I (1 + e_0 \alpha^2 \lambda^2)^2 \omega^4 - \rho (1 + e_0 \alpha^2 \lambda^2) (N_i I \lambda^2 (1 + e_0 \alpha^2 \lambda^2) + \beta A^2 G + E I A \lambda^2 + \beta A G I \lambda^2) \omega^2 + \\ & N_i \lambda^2 (1 + e_0 \alpha^2 \lambda^2) (\beta A G + E I \lambda^2) + \beta A G E I \lambda^4 = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.27})$$

La solution de l'équation (II.27) est la suivante :

$$\omega_{NT} = \sqrt{\frac{1}{2} (\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\delta})} \quad (\text{II.28})$$

Où

$$\alpha = \frac{N_i \lambda^2}{\rho A} + \frac{\beta I G \lambda^2 + \beta A G + E I \lambda^2}{\rho I (1 + e_0 \alpha^2 \lambda^2)} \quad (\text{II.29})$$

$$\delta = \frac{E \beta G \lambda^4}{\rho^2 (1 + e_0 \alpha^2 \lambda^2)^2} + \frac{N_i \lambda^2 (E I \lambda^2 + \beta A G)}{\rho^2 A I (1 + e_0 \alpha^2 \lambda^2)} \quad (\text{II.30})$$

$$(\text{II.31})$$

$$\beta_n = \frac{E^2 \alpha^2 T^2 \lambda_n^4}{\rho^2} - c E \alpha T \lambda_n^2 \frac{A_1 + A_2}{\rho^2 A_1 A_2} - E^2 \alpha T \lambda_n^6 \frac{A_2 I_1 + A_1 I_2}{\rho^2 A_1 A_2 (1 + (e_0 a)^2 \lambda_n^2)} +$$

$$c \lambda_n^4 \frac{E I_1 + E I_2}{\rho^2 A_1 A_2 (1 + (e_0 a)^2 \lambda_n^2)} + \lambda_n^8 \frac{E I_1 E I_2}{\rho^2 A_1 A_2 (1 + (e_0 a)^2 \lambda_n^2)^2}$$

a. Inertie de rotation

L'angle variable de la rotation qui est égale à la pente de la courbe de déflexion est exprimé par la quantité dy/dx et la vitesse et l'accélération angulaire correspondante seront donnés par :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x \partial t} \text{ et } \frac{\partial^3 y}{\partial x \partial t^2}$$

Par conséquent le moment des forces d'inertie autour de l'axe sera :

$$-I \cdot \rho \frac{\partial^3 y}{\partial x \partial t^2} dx$$

Ce moment devrait être pris en considération en considérant la variation du moment de flexion le long de l'axe du nanotube de carbone. On aura, on aura :

$$\frac{dM}{dx} = Q - I \cdot \rho \frac{\partial^3 y}{\partial x \partial t^2} \tag{II.32}$$

Substitution cette valeur de dM/dx dans l'équation à la courbe de déflexion:

$$E \cdot I \frac{d^4 y}{dx^4} = - \frac{d^2 M}{dx^2}$$

De l'équation (III.1), on aura le suivant :

$$E \cdot I \cdot \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = -\rho \cdot A \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + I \cdot \rho \cdot \frac{\partial^4 y}{\partial x^2 \partial t^2} \tag{II.33}$$

C'est l'équation de la vibration latérale du NTC.

II.9.2. Le modèle élastique non local de nanotubes de carbone double paroi avec l'effet de la température

Les équations du mouvement de vibration transversale de nanotubes selon la théorie d'Euler peuvent être obtenues en tant que :

$$\tag{II.34}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x} + N_t \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + p(x) = \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2}$$

Où $p(x)$ est la force transversale distribuée le long de l'axe x , $w(x,t)$ est la flexion transversale,

ρ est la densité massique, A est la section de coupe du nanotube, et Q est la force de cisaillement

résultante sur la coupe, qui satisfait la condition d'équilibre de moment suivante :

$$Q = \frac{\partial M}{\partial x} \quad (\text{II.35})$$

N_t est la force axiale additionnelle fonction de la température T et de coefficient de dilatation thermique de nanotube α telle que:

$$N_t = -EA\alpha T \quad (\text{II.36})$$

Le moment de flexion résultant M dans l'Equation (II.33) est le suivant :

$$M = \int_A y \sigma dA \quad (\text{II.37})$$

σ est la contrainte axiale nonlocal [96].

La relation constitutive non local unidimensionnelle pour le nanotube peut être écrite en tant que

[96] :

$$\sigma - (e_0 a)^2 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} = E \varepsilon \quad (\text{II.38})$$

Pour le cas où l'effet thermique est pris en considération, l'Equation (II.10) devient :

$$\sigma - (e_0 a)^2 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} = E \varepsilon - E \alpha T \quad (\text{II.39})$$

Où E est le module de Young, a est une longueur caractéristique interne, e_0 est une constante propre

à chaque matériau.

Pour la petite flexion, la déformation axiale est donnée par [96] :

$$\varepsilon = -y \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (\text{II.40})$$

Où y est la coordonnée transversale mesurée positivement dans la direction de la flèche, Selon les Equations (II.13) et (II.14), la relation (II.11) peut être exprimée ainsi :

$$M = (e_0 a)^2 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (\text{II.41})$$

Où

$$I = \int_A y^2 dA \text{ est le moment de l'inertie.}$$

Par substitution Equations (II.35), (II.36) et (II.37) dans (II.38), le moment de flexion M et la force de cisaillement non local Q peuvent être obtenus dans égalités suivantes :

$$M = -EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + (e_0 a)^2 \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - p(x) + EA \alpha T \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right] \quad (\text{II.42})$$

Et

$$Q = -EI \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} + (e_0 a)^2 \left[\rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} - \frac{\partial p(x)}{\partial x} + EA \alpha T \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} \right] \quad (\text{II.43})$$

L'équation du mouvement (II.8) peut être exprimée ainsi par la flexion transversale comme suit :

$$p(x) = EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + EA \alpha T \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - (e_0 a)^2 \left(\rho A \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial t^2} + EA \alpha T \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \right) \quad (\text{II.44})$$

C'est l'équation générale pour des vibrations transversales d'un modèle élastique sous la pression transversale répartie et l'effet thermique sur la base d'élasticité nonlocal. On note que quand le paramètre a tend vers zéro, l'équation ci-dessus se réduit à l'expression classique d'Euler Bernoulli (II.35).

On sait que les nanotubes de carbone double parois sont distingués de la poutre élastique traditionnelle par leurs couche creuse double structures et les forces associées de Van Der Waals d'inter tube. Puisque les CNTs ont la conductivité thermique élevée, on peut considérer que la variation de température est uniformément distribuée dans CNT. Cette équation (II.44) peut être employée à chacun des nanotubes intérieurs et extérieurs des nanotubes de carbone doubles parois. Supposant que les nanotubes intérieurs et extérieurs ont la même épaisseur et constantes matérielles efficaces, nous avons alors :

$$p_{12} = EI_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} + \rho A_1 \frac{\partial^2 w_1}{\partial t^2} + EA_1 \alpha T \frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} - (e_0 a)^2 \left(\rho A_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^2 \partial t^2} + EA_1 \alpha T \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 p_{12}}{\partial x^2} \right) \quad (\text{II.45a})$$

$$-p_{12} = EI_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \rho A_2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial t^2} + EA_2 \alpha T \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} - (e_0 a)^2 \left(\rho A_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^2 \partial t^2} + EA_2 \alpha T \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \frac{\partial^2 p_{12}}{\partial x^2} \right) \quad (\text{II.45b})$$

Où les indices inférieurs 1 et 2 sont employés pour désigner les quantités liées aux nanotubes intérieurs et extérieurs, respectivement, p_{12} est la pression de Van Der Waals par unité de longueur axiale exercée sur le nanotube intérieur par le nanotube extérieur.

La flexion de deux nanotubes est couplée par la force de Van Der Waals. Le potentiel d'interaction de Van Der Waals, en fonction de l'espacement de couche intercalaire entre deux nanotubes adjacents, peut être estimé par le modèle de Lennard Jones. Le potentiel d'interaction de couche intercalaire entre deux nanotubes adjacents peut être simplement rapproché par le potentiel obtenu pour deux monocouches plates de graphite, noté $g(\delta)$, où δ est l'espace entre couches. Pour la propagation de vibration actuelle dans les nanotubes de carbone sous de petites déformations, la pression de Van Der Waals $p_V(x, \theta)$ à un point quelconque entre deux nanotubes adjacents devrait être une fonction linéaire du saut de flexion à ce point, ainsi nous avons :

$$p_v = \left[\frac{dg(\delta)}{d\delta} \right]_{\delta=t} + c(\Delta w)$$

Où

$$c = \left. \frac{d^2 g}{d\delta^2} \right|_{\delta=t} \quad (\text{II.46b})$$

t est l'espacement initial de couche intercalaire avant la déformation, qui est égale ou très près de l'épaisseur représentative d'un CNT, (Δw) exprime le saut de flexion dû à la déformation, et c est le coefficient d'interaction de Van Der Waals. Dans l'équation (II.20) les énergies potentielles d'interaction entre deux nanotubes adjacents d'un CNT sont décrites par le potentiel [96] de Lennard Jones de milieu continu (LJ), qui peut être exprimé approximativement en termes d'espacement de couche intercalaire δ comme le suivant :

$$g(\delta) = K \left[\left(\frac{\delta_0}{\delta} \right)^4 - 0.4 \left(\frac{\delta_0}{\delta} \right)^{10} \right] \quad (\text{II.47})$$

$\delta_0 = 0.34nm$ est l'espacement de couche intercalaire d'équilibre et le K est une constante. Substitution des données obtenues en référence pour deux SWCNTs concentrique dans l'équation (II.21), nous obtenons la valeur suivante [96]:

$$K = -61.665 \text{ meV/aton} \quad (\text{II.48})$$

Puisque l'espacement initial de couche intercalaire est très près de l'espacement de couche intercalaire d'équilibre auquel $dg(\delta)/d\delta = 0$ décrit par Girifalco, le premier terme de l'équation (II.20a) est négligeable, reflétant le fait que toutes les pressions initiales de couche intercalaire disparaissent.

sent. Ici, le coefficient d'interaction c est calculé à l'espacement initial de couche intercalaire (environ 0.34 nm). Le coefficient d'interaction de Van Der Waals par unité de longueur entre deux nanotubes :

$$c = \frac{320(2R_1) \text{ erg/cm}^2}{0.16d^2} \quad (d=0.142 \text{ nm}) \quad (\text{II.49})$$

Où R_1 est le rayon du nanotube intérieur.

Pour des vibrations de petite amplitude, la pression de Van Der Waals devrait être une fonction linéaire de la différence des débattements des deux couches adjacentes au point comme suit :

$$p_{12} = c(w_2 - w_1) \quad (\text{II.50})$$

Introduction d'Equation. (II.49) dans l'Equation. (II.45a) et (II.45b) nous aurons :

$$c(w_2 - w_1) = EI_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} + \rho A_1 \frac{\partial^2 w_1}{\partial t^2} + E A_1 \alpha T \frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} - (e_0 a)^2 \left(\rho A_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^2 \partial t^2} + E A_1 \alpha T \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} - c \frac{\partial^2}{\partial x^2} (w_2 - w_1) \right) \quad (\text{II.51a})$$

$$-c(w_2 - w_1) = EI_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \rho A_2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial t^2} + E A_2 \alpha T \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} - (e_0 a)^2 \left(\rho A_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^2 \partial t^2} + E A_2 \alpha T \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + c \frac{\partial^2}{\partial x^2} (w_2 - w_1) \right) \quad (\text{II.51b})$$

Avec l'effet de la petite échelle de longueur incluse, ces deux équations décrivent les vibrations transversales libres de nanotubes de carbone double paroi sous l'effet thermique, et elles sont couplées ensemble par l'interaction de Van Der Waals

le moment de flexion M et la force de cisaillement T , pour le modèle non local, peut être exprimé comme suit :

$$\left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) M = EI \frac{d\psi}{dx} \quad (\text{II.52})$$

$$\left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) T = \beta GA \left(\frac{dw}{dx} + \psi\right) \quad (\text{II.53})$$

Où :

$I = \int z^2 dA$ est le moment d'inertie, A est l'aire de la section du nanotube de carbone, et (β) est le facteur de correction de cisaillement qui est utilisé pour compenser l'erreur due à la constante de la déformation de cisaillement qui est supposée égale à (10/09) pour une forme circulaire de la surface transversale [96].

En utilisant la théorie de Timoshenko, les équations d'équilibre et la force du moment sur la structure unidimensionnelle de vibrations transversales d'un nanotube de carbone élastique peut être facilement donnée comme suit :

$$\frac{\partial T}{\partial x} - \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{II.54})$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} - T = \rho I \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (\text{II.55})$$

Où x est la coordonnée axiale, w est la déviation transversale du SWCNT, (ψ) est l'angle de rotation la section transversale du nanotube de carbone, ρ est la masse volumique du matériau, I est le second moment d'inertie, M est le moment de flexion résultant et T est la force de cisaillement résultante, respectivement.

En se basant sur les équations. II (51-53-54), on peut obtenir les équations suivantes :

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e_0 a^2 \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + \rho I \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (\text{II.56})$$

Substituant l'équation. II.53 dans l'équation. II.54, on peut obtenir :

$$T = \beta AG \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) + e_0 a^2 \left[\rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (\text{II.57})$$

Substituant l'équation II.57 dans l'équation. II.54, on obtient :

$$\beta A G \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - \left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \right] = 0 \quad (\text{II.58})$$

En se basant sur les équations (II.56, II.57 et II.55), on aura l'égalité suivante :

$$EI \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \beta A G \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) - \left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[\rho A \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right] = 0 \quad (\text{II.59})$$

Il est possible trouver une solution analytique pour des conditions aux limites simplement appuyé pour le problème actuel, le modèle du (SWNT) est supposé simplement appuyé.

Comme résultat, les conditions aux limites ont la forme suivante :

$$w(x,t) = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x), \quad \psi(x,t) = \bar{\psi} e^{i\omega t} \cos(\lambda x), \quad \lambda = \frac{N\pi}{L} \quad (\text{II.60})$$

Où (\bar{W}) est l'amplitude de la flexion du nanotube de carbone et ($\bar{\psi}$) est l'amplitude de l'inclinaison (la pente) du nanotube de carbone due à la déformation de flexion seulement. En outre, (ω) est la fréquence.

$$\omega_{NT} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{\beta I G \lambda^2 + \beta A G + EI \lambda^2}{\rho A (1 + e_0 a^2 \lambda^2)} \pm \sqrt{\left(\frac{\beta I G \lambda^2 + \beta A G + EI \lambda^2}{\rho A (1 + e_0 a^2 \lambda^2)} \right)^2 - 4 \frac{E \beta G \lambda^4}{\rho^2 (1 + e_0 a^2 \lambda^2)^2}} \right)} \quad (\text{II.61})$$

Si ni l'inertie de rotation ni la déformation de cisaillement sont prise en compte, les équations (II.58) et (II.59) conduisent à l'équation dynamique d'un modèle d'Euler élastique non local comme suit :

$$EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \right] = 0 \quad (\text{II.62})$$

La condition de solution non nulle de l'équation (II.62) donne la fréquence du modèle nonlocal d'Euler :

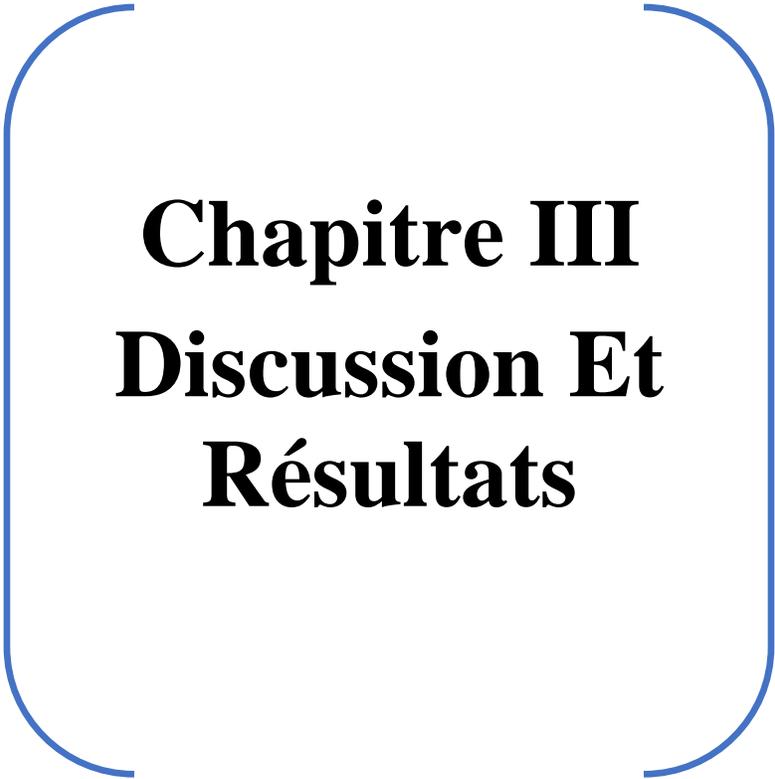
$$\omega_{NE} = \sqrt{\frac{EI \lambda^4}{\rho A (1 + e_0 a^2 \lambda^2)}} \quad (\text{II.63})$$

II.10. Conclusion

Les matériaux composites à bases de polymères et de nanotubes de carbone donnent d'intéressantes propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Ces propriétés dépendent significativement de l'état de dispersion des charges dans la matrice ; plus les charges sont bien dispersées, plus les propriétés physiques sont bonnes. Cela doit donc inciter à bien choisir la méthode d'intégration des charges dans les polymères. Afin d'améliorer les propriétés physiques du composite, l'interfaçage entre les tubes et la matrice, la concentration de charges dans la matrice, la structure des NTCs (MWNT, SWNT), leurs paramètres intrinsèques (longueur, diamètre, densité) doivent être bien contrôlés d'où l'importance du choix de la technique de synthèse.

L'intégration des NTC dans divers dispositifs exige le contrôle à l'échelle nanométrique de la croissance (nombre de parois, chiralité...) mais surtout la diminution de la température de synthèse. La majorité des procédés tels que l'arc électrique, l'ablation laser, la CVD (dépôt chimique en phase vapeur) permettent généralement la synthèse en grande quantité de NTC.

Dans quelques années, les nanotubes de carbone pourraient être utilisés dans plusieurs domaines différents, et notamment dans la médecine.



Chapitre III
Discussion Et
Résultats

III.1. Introduction

En utilisant les équations qu'on a discutées au chapitre II, on étudie l'effet des paramètres non locaux et des changements de température sur la fréquence comme nous l'avons mentionné précédemment, Jiang trouve que les coefficients de dilatation thermique des nanotubes de carbone sont négatifs à basses température et positifs à hautes températures [97].

On a essayé aussi de montrer l'effet de changement de température et l'effet de l'échelle sur la vibration des nanotubes à double paroi, ainsi on aboutit aux égalités suivantes :

$$\chi_I = \frac{(\omega_{nI})_N}{(\omega_{nI})_L}, \quad \chi_{II} = \frac{(\omega_{nII})_N}{(\omega_{nII})_L}, \quad \zeta_I = \frac{(\omega_{nI})_N}{(\omega_{nI})_N^0}, \quad \zeta_{II} = \frac{(\omega_{nII})_N}{(\omega_{nII})_N^0}$$

Où $(\omega_n)_L$ est la fréquence basée sur le modèle local d'Euler Bernoulli comprenant l'effet thermique et $(\omega_n)_N^0$ est la fréquence basée sur le nonlocal modèle sans l'effet thermique ($\theta=0$).

Pour notre travail, on a choisi le logiciel Maple qui est un ensemble de programmes et sous programmes qui aident les physiciens à faire leurs simulations d'une façon plus ou moins facile et cela vue la difficulté de faire nos expériences dans le domaine expérimental à cause des prix exorbitants des appareils ainsi que les prix des produits.

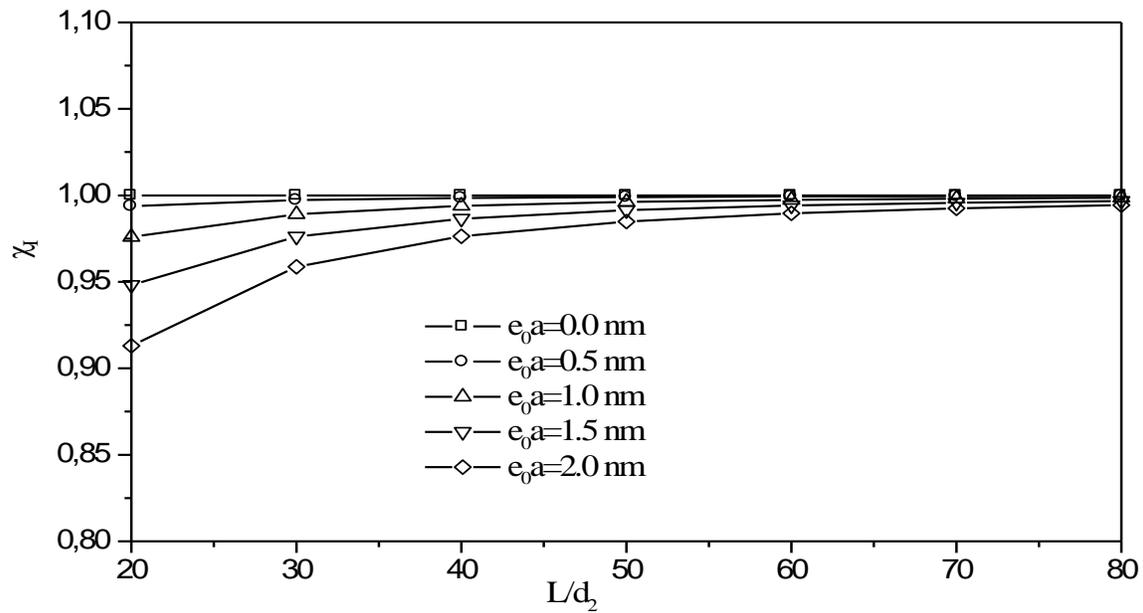


Figure III.1 : L'effet d'échelle sur la basse fréquence naturelle ω_{nI} du DWCNT avec le nombre de mode vibration $n=2$ dans le cas de la basse température ($\Theta=40K$).

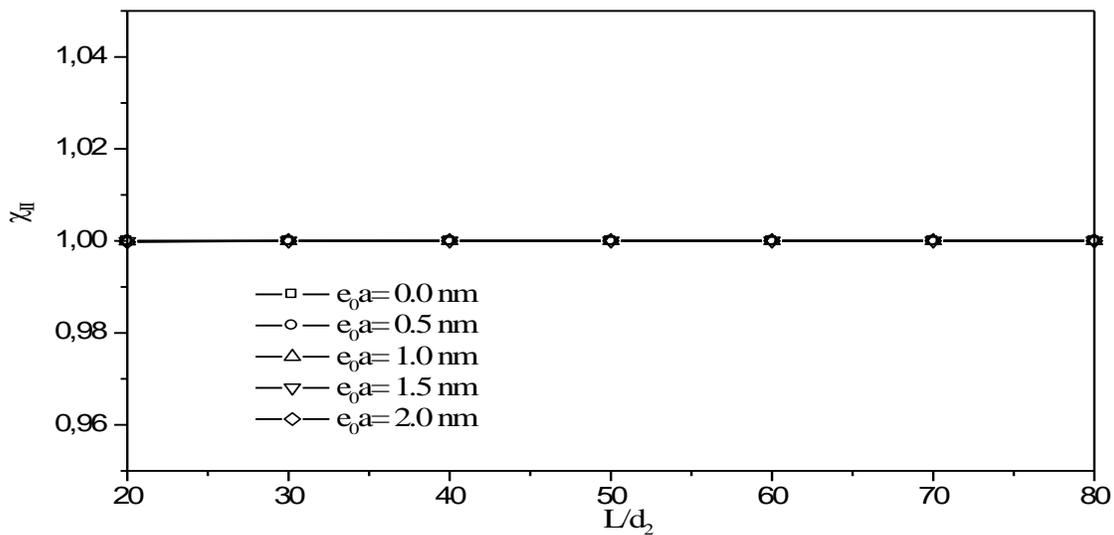


Figure III.2 : L'effet d'échelle sur la haute fréquence naturelle ω_{nII} du DWCNT avec le nombre de mode vibratoire $n=2$ dans le cas de la basse température ($\Theta=40 K$).

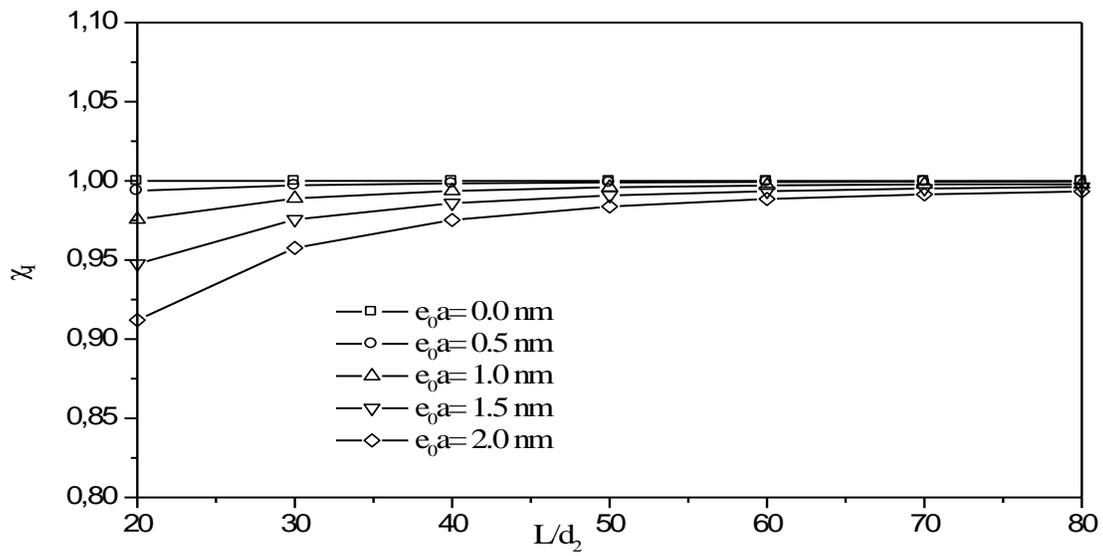


Figure III .3 : L'effet d'échelle sur la basse fréquence naturelle ω_{nI} du DWCNT avec le nombre de mode vibratoire $n=2$ dans le cas de la haute température ($\Theta=40$ K).

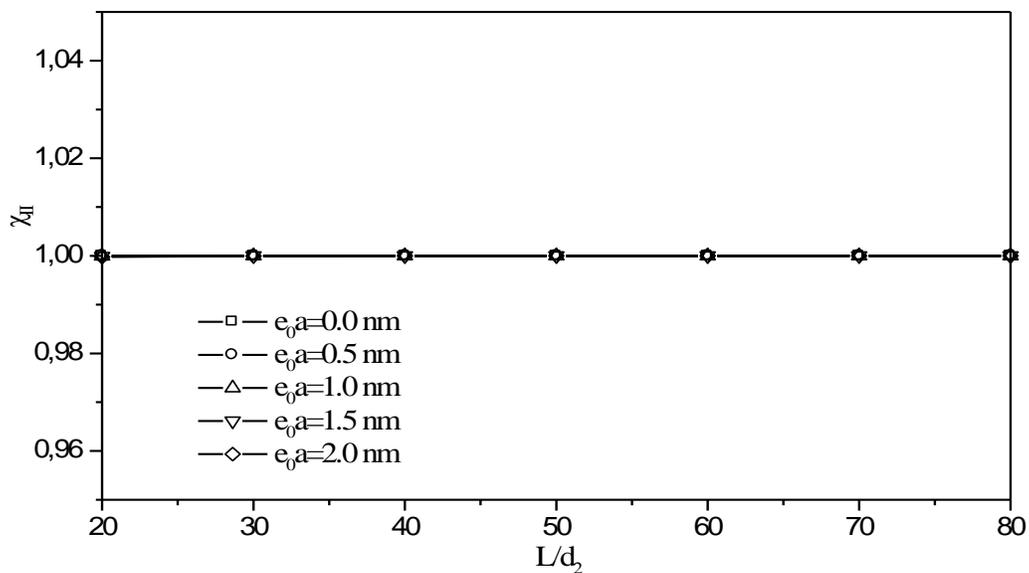


Figure III .4 : L'effet d'échelle sur la haute fréquence naturelle ω_{nII} du DWCNT avec le nombre de mode vibratoire $n=2$ dans le cas de la haute température ($\Theta=40$ K).

III.2. Le Paramètre Nonlocal

➤ **En cas de basse température**

En appliquant le modèle local d'Euler-Bernoulli à l'analyse de CNT, on peut prévoir le type des fréquences naturelles en négligeant l'effet de la petite échelle. On a comme donnée aussi : $\alpha = -1.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [98, 99], avec $n = 2$ et $\Theta = 40^\circ\text{K}$ (III.1 et III.2).

L'effet de la petite échelle est important sur la fréquence normale minimale, mais la haute fréquence naturelle n'est pas sensible à cette effet, les faibles taux sont déduits de la théorie du faisceau local. Plus flexible tandis que le modèle non local peut être considéré comme des atomes liés par des ressorts élastiques, alors que le modèle continu moyen considère que constante du ressort prend une valeur infinie alors que pour le modèle non local, on peut avoir des prédictions précises des propriétés de vibration des nanotubes de carbone [100].

➤ **En cas de haute température :**

Nous trouvons que le rapport est inférieur à l'unité avec $\alpha = 1,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [98, 99], avec les données : $L/d_2, \theta = 40$ et le changement de température $\theta = 40\text{K}$, avec $n = 2$ et $\theta = 40\text{K}$, les propriétés de vibration des nanotubes montrées sur la théorie classique sont de grande valeur, et le rapport est affiché avec le paramètre non local e_0a pour les divers valeurs des rapports L/d_2 montrées dans les figures. (III.3 et III.4).

Nous trouvons que les propriétés de la vibration DWCNT sont associées au paramètre non local e_0a .

On s'attend à ce que l'effet d'échelle diminue pour le CNT. En comparant sa grandeur très mince avec la longueur du nanotube, la petite échelle la longueur caractéristique interne est si petite qu'elle puisse être considérée comme nulle, Figures. (III.1 et III.3) confirment ce point pour les deux cas des basses et hautes températures en montrant les différentes variations du rapport χ_1 en fonction du rapport L/d_1 . Pour $n = 2$, avec différents paramètres d'échelle e_0a . Par conséquent, il est clair que l'effet d'échelle r soit significatif pour CNTs court.

Maintenant, nous allons voir l'effet que va faire le changement de la température sur les vibrations dans les nanotubes de carbone à doubles parois en présentant les graphes suivants, avec

l'application des changements qui varient de 20 jusqu'à 60 °K et en changeant les valeurs du nombre vibratoire n ainsi que le rapport L/d_2 .

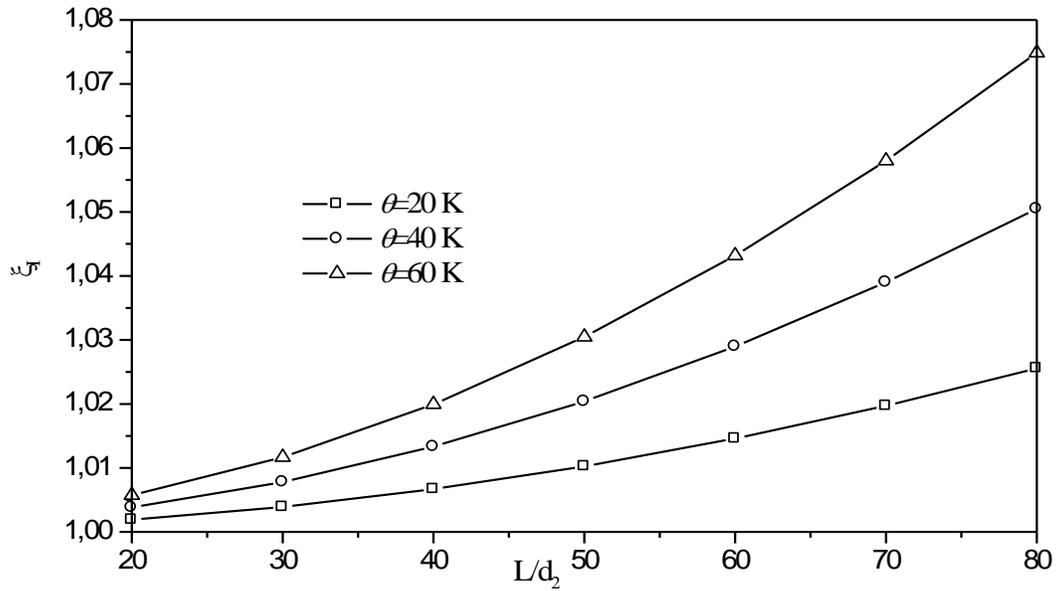


Figure III .5 : L'effet thermique sur la basse fréquence naturelle ω_{nI} du DWCNT avec le nombre de mode vibratoire $n=2$ et $e_0a=2$ nm dans le cas de la basse température.

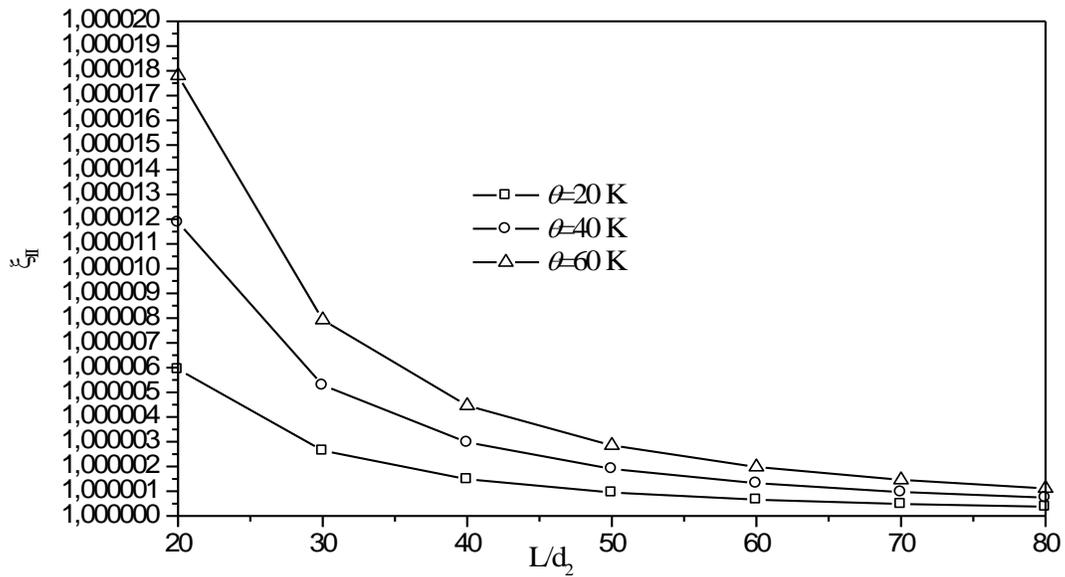


Figure III .6 : L'effet thermique sur la haute fréquence naturelle ω_{nII} du DWCNT avec le nombre de mode vibratoire $n=2$ et $e_0a = 2\text{nm}$ dans le cas de la basse température.

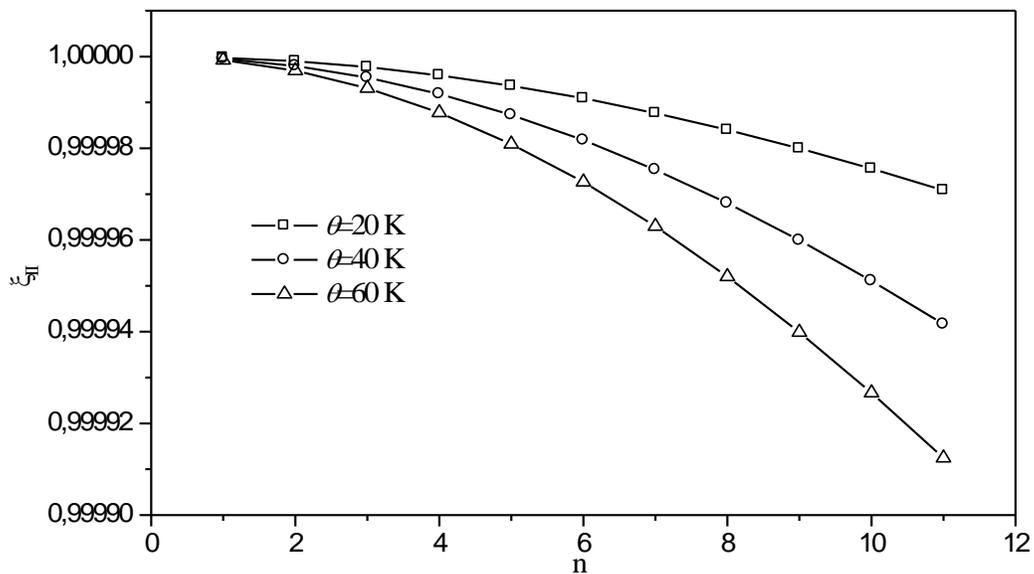


Figure III .7 : L'effet thermique sur la haute fréquence naturelle ω_{nII} du DWCNT avec le rapport $L/d_2 = 40$ et $e_0a = 2\text{nm}$ dans le cas de la haute température.

III.3 Discussion sur l'effet de changement de température

Dans un mode vibratoire, les rapports $n = 2$ et L / d_2 , les rapports ζ_I et ζ_{II} , le changement de température θ et le rapport L/d_2 sont montrés dans les figures (III.5 et III.6) , Les rapports ζ_I et ζ_{II} servent d'index pour évaluer quantitativement l'influence, les changements de température comme indicateurs pour déterminer l'effet de la température sur la propagation des vibrations dans DWCNT quantitativement.

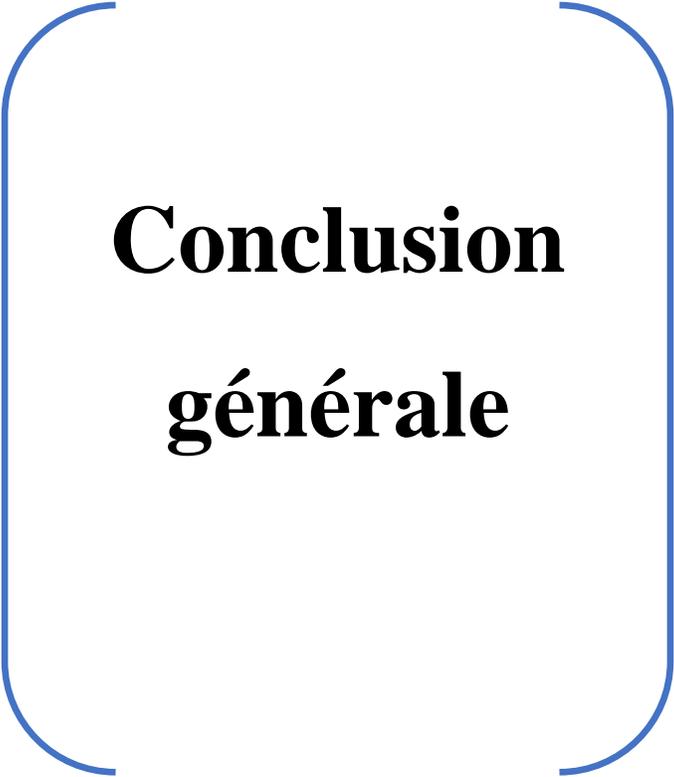
Cet effet thermique sur la fréquence normale inférieure et sur ω_{nI} est d'une grande importance, en même temps, la haute fréquence normale ω_{nII} n'est pas affectée par le changement de température, soit en augmentant n et augmenter l'allongement L/ d Les rapports de longueur et de diamètre et le changement de température θ Diminue l'effet thermique à la fréquence normale minimale ω_{nI} .

Ainsi, nous pouvons voir dans la figure (III. 6), avec la température, on devrait augmenter les valeurs ω_{nI} et ω_{nII} en cas de haute température, nous observons la figure (III.7) les effets de la chaleur aux fréquences naturelles les plus basses et le gradient naturel utilisant le mode vibrationnel $n = 2$, et enfin les effets thermiques ω_{nI} et ω_{nII} sont calculés.

III.4. Conclusion

Nous avons donc vu dans ce troisième chapitre les effets du paramètre d'échelle sur la vibration de NTC et le changement de température en fonction de ces deux paramètres, pour Le premier cas de la basse fréquence et le deuxième cas de la haute fréquence.

Nous avons essayé de montrer l'effet du changement de la température en fonction de ces de paramètres pour voir son influence sur la basse et la haute, sans oublier de donner plusieurs valeurs à ces paramètres en fonction du nombre de mode vibratoire n et du rapport L/d^2 .



**Conclusion
générale**

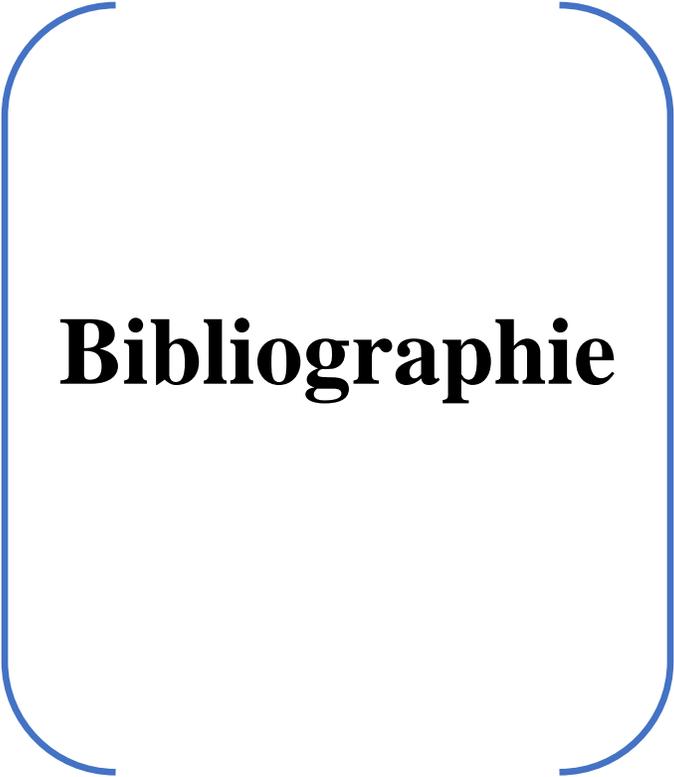
Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet thermique des nanomatériaux et l'échelle nanométrique, qui a des propriétés physiques et mécaniques, qui sont utilisés dans plusieurs domaines médicaux et synthétiques. Mais d'un autre côté, ils ont des dangers qui affectent l'environnement, l'homme et la santé : ce nanomatériau se divise en nano-objet et nanostructures de matériaux.

Dans le nano-objet, il y a trois composés, dont le nanotube de carbone, qui est affecté par le facteur de chaleur dans le cas de son faible ou élevé, conduisant à la décomposition des atomes de carbone du carbone, double paroi (DWCNT).

Basé sur la théorie de l'élasticité thermique non locale, on obtient les équations dynamiques des nanotubes de carbone à double paroi, les effets de la petite taille, du changement de température et des forces de Van Der Waals entre les nanotubes de carbone internes et externes. Nanotubes de carbone à double paroi.

Il est clair que la haute fréquence naturelle du DWCNTS est insensible au changement de température et aux faibles effets de volume alors que les effets thermiques et non environnementaux à la fréquence normale inférieure sont si importants que l'effet thermique est inférieur à la fréquence minimale normale. Augmenter le rapport L/d . Enfin, nous nous sommes concentrés principalement sur le changement de température et sur l'effet d'échelle.



Bibliographie

Références

- [1] Myriam Ricaud, Olivier Witschger INRS, les nanomatériaux, définitions, risques, toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention. Septembre (2012).
- [2] Wided Djeghboub, Mémoire de magister en physique de Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation. (2010).
- [3] Eva, Minem nanomatériaux, nanoparticules, INRS (2016) page 4.
- [4] Daniel Bernard, Zinsius Maurice, Michel Azémar, A Jacqueline Bakes, Alain Lombard, Philippe Gagnaire, Guide de bonnes pratiques Nanomatériaux et HSE, Mars (2009).
- [5] Gleiter H, Prog. Mat. Sci. 33(1989) 223.
- [6] Suryanarayana C, International Mater. Reviews, 40(1995) 41-64.
- [7] Lu K, Mater. Sci. Eng. R 16(1996) 161-221
- [8] Tjong S. C., Chen H, Mater. Sci. Eng. R 45(2004) 1-88.
- [9] Mazaleyrat F, Habilitation. Paris-sud XI(2005).
- [10] Birringer R., Hadjipanayis G. C, and W. Siegel R. (eds.), Nanophase Materials, (1994), 157-180.
- [11] Size matters: why nanomaterials are different, Roduner, Chemical Society Reviews (2006), P 35.
- [12] Kamat, the Journal of Physical Chemistry, Photo physical, Photochemical and Photo Catalytic Aspects of Metal Nanoparticles (2002), 7729-7744.
- [13] Roloson, D.R, The importance of nothing and the Unimportance of Periodicity ,Science(2003), 1698-1701.
- [14] Anais le houx, thèse : synthèse et caractérisation de nanostructures induites par radiolyse en mésophases Hexagonales, (2012).
- [15] Belloni, J, Nucleation, Growth and properties of Nano clusters, (2006), 141-156.
- [16] Ghosh, k. Pal, T, Interparticle coupling effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: from theory to Applications, (2007), 4797-4862.
- [17] Pluchery, O. Carrière, M, Nanoparticules d'or. Techniques de l'ingénieur, (2010).
- [18] Myriam Ricaud, Stéphenie Devel (INRS), les nanomatériaux manufacturés à l'horizon 2030, (2014).

- [19] D. Charlach, Y. Hemery, Etude prospective sur les nanomatériaux, DIGITIP synthèse, France (2004).
- [20] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, “Nano composite Science and Technology”, Wiley – VCH (2003).
- [21] Franceline Marano, Les problèmes posés par l’évaluation des risques des nanoparticules sur la santé. de septembre (2008)
- [22] Lieutenant. Nicolas JAL, Les nanomatériaux : enjeux, risques et éléments de réflexion sur la réponse opérationnelle des sapeurs-pompiers, (75-92-93-94).
- [23] Anaïs Cap Deville, mémoire nanomatériaux rotection du consommateur, Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l’environnement. (2008/2009)
- [24] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. Nature, 363:603–605, (1993).
- [25] DS Bethume, CH Kiang, MS De Vries, G Gorman, and R Savoy, Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer wall. Nature, 363:605–607, (1993).
- [26] M. Bonnissel, L. Luo et D. Tondeur : Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium. Carbon, 39:2151–2161, (2001).
- [27] S. Iijima. Helical, microtubules of graphite carbon. nature, 354:56–8, (1991).
- [28] Lukyanovich Radushkevich. O structure ugleroda, obrazu jucegos japritermices kom-razlozni iokisiugl erodana zeleznom kontakte. Zurn Fistic Chim, 26:88–95, (1952).
- [29] S.V. Kidalovet F.M Shakhov: Thermal conductivity of diamond composites. Materials, 2:2467–2495.
- [30] L.R. Radovic: Chemistry and Physics of Carbon. Marcel Dekker, (2004).
- [31] Aoumeur Boulrouah, Propriétés thermiques et électriques de composites à base de nanotubes de carbone et application à la détection de gaz, 08 décembre (2011).
- [32] R.A. Buerschaper: Thermal and electrical conductivity of graphite and carbon at Low temperatures. Journal of Applied Physics, 15:452–454, (1944).
- [33] Sandra Rizk, élaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procédé cvdas-siste par plasma microonde, 6 novembre (2009), page 10-11.
- [34] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl et R.E. Smalley: C60: buckminsterfullerene. Nature, 318:162–163, (1985).

- [35] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus et R. Saito : Physics of carbon nanotubes. Carbon, 33 :883 – 891, **(1995)**.
- [36] Herman Mbithi, thèse : Synthèse de nanotubes de carbone pour l'obtention de vias d'interconnexions électriques et de drains thermiques, 16 décembre **(2010)**.
- [37] R. Fleurier, J.S. Lauret, U. Lopez, and A. Loiseau “Transmission electron microscopy and UV- vis-IR spectroscopy analysis of diameter sorting of carbon nanotubes by gradient density ultracentrifugation”, Adv.Funct.Mat, **(2009)**, 19, 14, p.2219- 222.
- [38] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus et P. Avouris: Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties and Applications, **(2001)**.
- [39] C.T. White et T.N. Todorov: Carbon nanotubes as long ballistic conductors. Nature, 393:240–241, **(1998)**.
- [40] C. Dekker: Carbon nanotubes as molecular quantum wires. Physics Today, 52:22–28, **(1999)**.
- [41] J-C. Charlier, X. Blase et S. Roche: Electronic and transport properties of nanotubes. Reviews of Modern Physics, 79:677–732, **(2007)**.
- [42] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang et H. Dai: Ballistic Transport in metallic Nanotubes with reliable ohmic contacts. Nano Letters, 3:1541–1544, **(2003)**.
- [43] J. Kong, E. Yenilmez, T. W. Tombler, W. Kim, H. Dai, R.B. Laughlin, L. Liu, C. S. Jayanthi et S. Y. Wu: Quantum interference and ballistic Transmission in Nanotube electron wave guides. Physical Review Letters, 87:106801, **(2001)**.
- [44] P. Poncharal, S. Frank, Z.L. Wang et W.A. De Heer: Conductance quantization in multi-walled carbon nanotubes. European Physical Journal D, 9:77–79, **(1999)**.
- [45] E. Pop, D. Mann, J. Cao, Q. Wang, K. Goodson et H. Dai: Negative differential Conductance and hot phonons in suspended nanotube molecular wires. Physical Review Letters, 95:155505, **(2005)**.
- [46] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, “Nano mechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response”, Physical Review Letters, **(1996)**, 76, p.2511-2514.
- [47] R. Gao, Z.L. Wang, Z. Bai, W.A. de Heer, L. Dai, and M. Gao, "Nano mechanics of individual carbon nanotubes from pyrolytic ally grown arrays". Physical review letters, **(2000)**, Vol.85, n°3, p.622- 625.

- [48] J. Huang, S. Chen, Z. Q. Wang, K. Kempa, Y. M. Wang, S. H. Jo, G. Chen, M. S. Z. F. Ren, "Super plastic Carbon nanotubes, *Nature*, (2006), 439, p.281.
- [49] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, "Structural flexibility of carbon nanotubes" *Journal of Chemical Physics*, (1996), 104, p.2089-2093.
- [50] Eugene V. Dirote, *Trends in Nanotechnology Research*, (2004).
- [51] M.E. Itkis, F. Borondics, A. Yu, R.C. Haddon, *Science* 312, (2006), 413-416.
- [52] Nicolas Izard, nanotube de carbone : Système pour la limitation optique, université Montpellier II, (2004).
- [53] H. Kataura, Y. Kumazowa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka et Y. Achiba, Optical properties of single walled carbon nanotubes (SWCNTs); *Synthetic Metals*, 103: 2555–2558, (1999).
- [54] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus et M.S. Dresselhaus; Electronic structure of Chiral graphene tubules; *Applied Physics Letter*, 60: 263, (1992).34
- [55] E. Richter et K.R. Subbaswamy; Theory of size dependant resonances scattering from carbon nanotube; *Physical Review Letter*, 79: 2738, (1997).
- [56] Kadiatou Thérèse DEMBÉLÉ, Incorporation des Nanotubes de Carbone dans la couche active d'une cellule photovoltaïque à colorant.
- [57] L. Chunhua, Y. Kefu, R. Dianbo, L. Ji, X. Cailu, W. Dehai, *Science in China Series E : Technological Sciences* Vol 46, N° 3 (2003).
- [58] S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, L. Yowell, *Carbon* 42 (2004) 1783-1791.
- [59] W. Krntschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos et D. Huffman : *Nature*, 347, 354–358, (1990). 38.
- [60] Ando Y., Zhao X., Hirahara K., *Chemical Physics Letters*, 323, 580-585 (2000).
- [61] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert et R. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, 243, 49–54 (1995).
- [62] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Lee, S. Kim, A. Rinzler, D. Colbert, G. Scuseria, D. Tománek, J. Fischer et R. Smalley : *Science*, 273, 483–487, (1996).
- [63] D. Laplaze, P. Bernier, W. Maser, G. Flamant, T. Guillard et A. Loiseau : *Carbon*, 36, 685–688, (1998). 42, 115
- [64] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. *Carbon*, 14(2): 133-135, (1976).

- [65] P. Walker, J. Rakszawskiet G. Imperial: *J. Phys. Chem.*, 63, 133–140, (1959).
- [66] B. Wei, R. Vajtai et P. Ajayan : *Appl. Phys. Lett.*, 79, 1172–1174, (2001).
- [67] C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C.M. Lieber, *J. Phys. Chem.*, B 106 (2002).
- [68] Meyyappan M, Delzeit L, Cassell .4, Hash D. *Plasma Sources SciTechnol*, (2003) ! 12(2): 205
- [69] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune et M.J. Heben: Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386:377–379, (1997).
- [70] U.S. DOE Hydrogen Program Review. Hydrogen storage in carbon single-wall nanotube. A.C. Dillon, K.E.H. Gilbert, P.A. Parilla, J.L. Alleman, (2002).
- [71] A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker et N.M. Rodriguez: Hydrogen storage in Graphite nanofibers. *Journal of Physical Chemistry B*, 102:X–4256, (1998).
- [72] E. Frackowiak et F. Béguin: Electro chemicals storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon*, 40:1775–1787, (2002).
- [73] R.A. DiLeo, A. Castiglia, M.J. Ganter, R.E. Rogers, C.D. Cress, R.P. Raffaele et B.J. Landi: Enhanced capacity and rate capability of carbon nanotube based anodes with titanium contacts for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 4:6121–6131, (2010).
- [74] C.L. Cheung, J.H. Hafner et C.M. Lieber: Carbon nanotube atomic force microscopy tips: Direct growth by chemical vapor deposition and application to high-resolution imaging, 97:3809–3813, (2000).
- [75] O. Kuzmych, B.L. Allen et A. Star: Carbon nanotube sensors for exhaled breath components. *Nanotechnology*, 18:375502, (2007).
- [76] K. Besteman, J.O. Lee, F.G.M. Wiertz, H.A. Heering et C. Dekker: Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors. *Nano Letters*, 3:727–730, (2003).
- [77] C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez et H. Dai: Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes. *Science*, 290:1552–1555, (2000).
- [78] R. Seidel, A.P. Graham, E. Unger, G.S. Duesberg, M. Liebau, W. Steinhögl, F. Kreupl, W. Hoenlein et W. Pompe: High-current nanotube transistors. *Nano Letters*, 4:831–834, (2004).
- [79] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi et C. Dekker: Logic circuits based on Carbon nanotubes. *Physica E*, 16:42–46, (2003).

- [80] Z. Chen, J. Appenzeller, Y-M. Lin, J. Sippel-Oakley, A.G. Rinzler, J. Tang, S.J. Wind, P.M. Solomon et P. Avouris: An integrated logic circuit assembled on a Single carbon nanotube. *Science*, 311:1735, (2006).
- [81] E. Minoux, O. Groening, K.B.K. Teo, S.H. Dalal, L. Gangloff, J-P. Schnell, L. Hudanski, I.Y.Y. Bu, P. Vincent, P. Legagneux, G.A.J. Amaratunga et W.I. Milne: Achieving high-current carbon nanotube emitters. *Nano Letters*, 5:2135–2138, (2005).
- [82] M. Terrones: Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, 33:419–501, (2003).
- [83] Chongwu Zhou, Jing Kong, and Hongjie Dai. Electrical measurements of individual semiconducting single-walled carbon nanotubes of various diameters. *Applied Physics Letters*, 76 :1597, (2000).
- [84] Sami Rosenblatt, Yuval Yaish, Jiwoong Park, Jeff Gore, Vera Sazonova, and Paul L. McEuen. High performance electrolyte gated carbon nanotube transistors. *Nano Letters*, 2(8) :869–872, (2002).
- [85] Sander J. Tans, and Alwin R. M. Verschueren. Cees Dekker, Room-temperature Transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393 :49–52, 5 (1998).
- [86] Franz Kreupl. Electronics: The carbon-nanotube computer has arrived. *Nature*, 501 :495–496, 9 (2013).
- [87] Max M. Shulaker, Gage Hills, Nishant Patil, Hai Wei, Hong-Yu Chen, H.-S. Philip Wong, and Subhasish Mitra. Carbon nanotube computer. *Nature*, 501 :526, 9 (2013).
- [88] Pengfei Qi, Ophir Vermesh, Mihai Grecu, Ali Javey, Qian Wang, Hongjie Dai, Shu Peng, and K. J. Cho. Toward large arrays of multiplex functionalized carbon Nanotubes sensors for highly sensitive and selective molecular detection. *Nano Letters*, 3(3) :347–351, (2003).
- [89] Jing Kong, Nathan R. Franklin, Chongwu Zhou, Michael G. Chapline, Shu Peng, Kyeongjae Cho, and Hongjie Dai. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 287(5453) :622–625, (2000).
- [90] K.E. Aas-mundtveit, Bao Quoc Ta, Quoc-Huy Nguyen, T.B. Haugen, N. Hoivik, and E. Halvorsen. Direct Integration of Carbon Nanotubes in Si Microsystems? Towards Truly Integrated Micro/ Nano Systems. In -, Pages 1–6, Sept (2013).

- [91] HuyQuoc Nguyen, BaoQuocTa, Nils Hoivik, EinarHalvorsen, and Knut E. Aas-MundtVeit, Carbon nanotube based gas sensor for expiration detection of perishable food, **(2013)**.
- [92] XianhongRui, Aishwarya Parasuraman, Weiling Liu, Dao HaoSim, HueyHoon Hng, Qingyu Yan, Tuti Mariana Lim, and Maria Skyllas-Kazacos. Functionalized single-walled carbon nanotubes with enhanced electro catalytic activity for redox reactions in vanadium bromide redox flow batteries. *Carbon*, 64 :464–471, Nov **(2013)**.
- [93] Xie and LianGao. Characterization of a manganese dioxide/carbon nanotube Composite fabricated using an in situ coating method. *Carbon*,45 :2365–2373, **(2007)**.
- [94] B.Q. Wei, R Vajtai, and P.M. Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79 :1172–1174, **(2001)**.
- [95] Ting Xu, Zhihong Wang, Jianmin Miao, Xiao Feng Chen, and Cher Ming Tan. Aligned Carbon nanotubes for through-wafer interconnects. *Applied Physics Letters*,91 :042108, **(2007)**.
- [96] L. Boumia, Vibration des nanotubes en carbone avec la prise en compte de l'effet de la température, magistère en physique, **(2009)**.
- [97] H. Jiang, R. Liu, Y. Huang et K.C. Hwang, *J. Eng. Mater. Technol.* **126**, 265 **(2004)**.
- [98] X.H. Yao et Q. Han, *J. Eng. Mater. Technol.* **128**, 419 **(2006)**.
- [99] X.H. Yao et Q. Han, *compos. Sci. Technol.* **67**, 125 **(2007)**.
- [100] L.F. Wang, et H. Y. Hu, *Phys. Rev. B* 71, 195412 **(2005)**.
- [101] H. Heireche, A. Tounsi, A. Benzair, M. Maachou, E.A. Adda Bedia, *Physica. E* 40, 2791 **(2008)**.
- [102] H. Heireche, A. Tounsi, A. Benzair, *Nanotechnology.* 19, 185703 **(2008)**.
- [103] H. Heireche, A.Tounsi, A.Benzair, I. Mechab, *J. Appl. Phys.* 104, 014301**(2008)**.