



Etude du potentiel des nanotubes de carbone dans la microélectronique de puissance

Thibault Labbaye

► **To cite this version:**

Thibault Labbaye. Etude du potentiel des nanotubes de carbone dans la microélectronique de puissance. Autre. Université d'Orléans, 2015. Français. <NNT : 2015ORLE2038>. <tel-01341621>

HAL Id: tel-01341621

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01341621>

Submitted on 21 Jul 2016

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

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

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

[Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés]

THÈSE présentée par :
Thibault LABBAYE

Soutenue le 25/11/2015

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline/ Spécialité : Physique des plasmas et des matériaux

**Etude du potentiel des nanotubes de carbone
dans la microélectronique de puissance**

THÈSE dirigée par :

Chantal LEBORGNE Professeure des universités, GREMI, Université d'Orléans
Eva KOVACEVIC Professeure des universités, GREMI, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Laurent LE BRIZOUAL Professeur des universités, IETR, Université de Rennes
Florence GARRELIE Professeure des universités, LHC, Université de St-Etienne

JURY :

Patrick SIMON Directeur de Recherche CNRS, CEMHTI, Président du jury
Laurent LE BRIZOUAL Professeur des universités, IETR, Université de Rennes
Chantal LEBORGNE Professeure des universités, GREMI, Université d'Orléans
Eva KOVACEVIC Professeure des universités, GREMI, Université d'Orléans
Franck DOSSEUL Ingénieur, ST Microelectronics, Tours
Florence GARRELIE Professeure des universités, LHC, Université de St-Etienne
Nadhira Bensaada LAIDANI Ingénieure-Docteur, FBK-CMM, Trento (Italie)

Remerciements

Venant de la capitale française des Alpes, montagnard dans l'âme, j'aime les analogies liées à ce relief. Ainsi s'engager dans une thèse, c'est comme s'engager dans une voie d'alpinisme inconnue. Il est important de vérifier son matériel ainsi que de bien connaître ses compagnons de cordée. Si l'on néglige cela, on s'expose à de nombreuses déconvenues. Toujours est-il, une fois l'aventure commencée, il est rare que cela se passe comme prévu, et on ne peut revenir ni en arrière, ni s'arrêter à cause des encombres et des découragements, il faut piocher dans ses réserves personnelles, se surpasser, trouver de nouveaux compagnons pour surmonter les obstacles ou pour palier les compagnons défaillants. Ensembles, nous serons toujours plus forts.

Une fois le sommet atteint, la satisfaction de l'accomplissement, du travail fini, n'a pas de prix, même si on se dit que l'on aurait pu faire mieux et plus vite.

J'ai toujours préféré les voies difficiles, peur de l'ennui, ou volonté de me surpasser peut-être, de repousser les limites établies, "de dépasser les frontières" comme le dit si bien le slogan du CNRS, ou juste l'envie de relever des défis.

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été effectué au Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI, Orléans) en France. Je suis reconnaissant auprès de la directrice du laboratoire, Chantal BOULMER LEBORGNE, de m'y avoir accueilli.

Je remercie mes directrices de thèse, Chantal BOULMER LEBORGNE et Eva KOVACEVIC, en tant qu'investigatrices de ces travaux sur les nanotubes de carbone, pour la grande autonomie qu'elles m'ont donnée, ainsi que pour les leçons de vie qu'elles m'ont enseignées. J'espère aussi leur avoir appris des choses de mon côté.

Je tiens à remercier mon co-encadrant de thèse et contact à ST Microelectronics Tours, Franck DOSSEUL, pour sa disponibilité et son intérêt.

Je remercie Florence GARRELIE, Laurent LE BRIZOUAL, Nadhira Bensada LAIDANI, et Patrick SIMON qui ont accepté d'être membres de mon jury de thèse. Je remercie particulièrement Patrick SIMON, Président de mon jury.

Pendant ma thèse, j'ai eu la chance de recevoir l'aide et le savoir-faire technique de Thomas LECAS ("Toto!"), de Julien SIMONNEAU ("Mon Juju"), Guy COUDRAT, Sébastien DOZIAS, Hervé RABAT, Ahmed KACEF ("Il est où le chocolat?") et Philippe LEFAUCHEUX. Chacun ayant leurs tâches et étant indispensables au bon fonctionnement du laboratoire, les pierres angulaires de la recherche au GREMI.

On oublie trop souvent les travailleurs de l'ombre, administratifs, femmes de ménages qui nous facilitent considérablement nos tâches pour les commandes, pour les missions, dans les dossiers administratifs, qui garantissent un environnement propre et agréable... C'est pourquoi, je remercie Sylvie JAUFFRION et Christophe DUBOIS ("ChriChri!") pour leur dévouement à mon égard, même lorsque la situation nécessitait de les prendre au pied levé. Je remercie surtout Christophe pour ses accueils inoubliables, chaleureux et son sens de l'humour.

J'exprime mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont investi de leur temps et qui ont fait naître la collaboration entre ST Microelectronics Tours, le LMR,

le GREMI, et le CEMHTI.

Je tiens tout particulièrement à remercier Ramzi AMMAR pour sa bonne humeur, sa franchise, ses conseils et surtout de m'avoir redonné goût à la recherche, et au travail rigoureux. Je remercie naturellement, le reste de la "team" Raman : Aurélien CANIZARES, Patrick SIMON, Guillaume GUIMBRETIERE et Nicole RAIMBOUX, pour leur professionnalismes et leur entrain.

Je tiens à remercier par la même occasion, Soufyane BELHENINI et Abdellah TOUGUI, pour leur aide, leurs expertises, nos discussions et nos échanges dans la réalisation des caractérisations mécaniques des NTCs.

Pour les analyses AFM et de microscope optique, je tiens à remercier Alexane VITAL ("Alex :-)"), Marylene VAYER, ainsi que Fabienne WARMONT de l'ICMN.

Pour les analyses MET, je remercie Audrey SALDUBOIS du CME à Orléans, Venkata Sai Kiran CHAKRAVADHANULA, et Christian KUBEL du KIT à Karlsruhe en Allemagne.

En ce qui concerne le prêt de matériel pour les mesures de caméra IR, je remercie Stéphane MAZOUFFRE, Denis RENAUD, Julien VAUDOLON du laboratoire ICARE, et Pablo ESCOT BOCANAGRA du bout du couloir.

Je remercie Nadjib SEMMAR, et Sostaine KAYA ("Papa Sostaine") pour leurs sourires, leur disponibilité, leur bonne humeur et leur professionnalisme.

J'exprime ma gratitude auprès de Jean-Marie CORMIER et Laifa BOUFENDI ("Professeur El Hadi") travailleurs matinaux comme moi. Pour le matin, je ne peux pas oublier Alexane pour son "calme" et nos petits déjeuners avant d'attaquer, pour ses gâteaux délicieux mais qui ont le goût des choses rares :-).

Je remercie Arnaud STOLZ, Florianne LE ROY et Edouard LAUDREL, pour leur bonne humeur et leur expertise, je regrette que vous ne soyez arrivés que la dernière année de ma thèse.

J'aimerais remercier l'ensemble des personnes que j'ai côtoyé au GREMI comme dans les autres laboratoires pour leurs sourires, leur gentillesse, leur écoute et toutes les discussions partagées dans les couloirs, au pas d'une porte, à la cafétéria, dans une rencontre sportive inter-laboratoire, autour de notre trophée gagné ou encore à la terrasse d'un "café". Ces personnes se reconnaîtront, j'en suis sûr.

Pour vous citer tous, il me faudrait au minimum doubler le nombre de pages de mon mémoire, il faut dire que vous avez été quelques uns à venir quelque temps et à repartir ensuite. Aux stagiaires Ibrahim, Mathieu, Julie, Monika, Jens...

Mes plus chaleureux remerciements vont à mes compagnons doctorants, pour tous ces moments partagés au bureau, en salle de "manip" ou à l'extérieur, pour leur soutien dans les moments difficiles. A Lucile PENTECOSTE ("Lulu!!"), "ma co-bureau préférée" (je n'en avais qu'une en même temps :-); merci d'avoir toujours répondu présente pour finir mes réserves de gâteaux, pour ton sourire et ta bonne humeur. Merci à Grégoire DE IZARRA et Guillaume SAVRIAMA, mes co-bureaux par intermittence, pour votre aide, nos soirées "Geek". J'espère vous avoir laissé un bon souvenir sur ma seule et unique règle d'or du bureau : "Toujours avoir à manger!". A Nico (le frère que je n'aurais jamais voulu avoir :-D) pour nos séances de squash, nos WE, notre entreaide, nos discussions, pour

avoir été là dans les moments durs, bref pour cette amitié née à l'aviron et qui restera longue je l'espère. A Delphine R.(une famille en quelques sortes). A Pépé, Stéphane, Vanessa, Valentin, Fatou ("Plus que 99 ans..."), Sylvain, Marina ("my new hero") et à tous les autres.

Je remercie de tout mon cœur ma famille, restée en pays alpins, mais me rendant assez souvent visite et qui m'ont toujours soutenu tout au long de ces années.

Enfin, poursuivre une étude n'est pas chose aisée quand il n'existe pas de recouvrement pour transférer les connaissances entre les personnes, cela donne lieu à la perte de données, et de savoirs faire précieux. Puisque ma thèse fut loin d'être une partie de plaisir, bien que le meilleur moyen eut été l'indifférence ou l'ignorance, je tiens à ne pas remercier certaines personnes qui, de près, comme de loin, ont entravé le bon déroulement de cette thèse et je leur répondrai simplement, comme je l'ai si bien lu dans la thèse de Mickaël Marchand [1] : "C'est parce que la vitesse de la lumière est supérieure à celle du son que tant de gens nous paraissent brillants avant d'avoir l'air con".

Pour finir néanmoins par une note positive, comme je le dis souvent "tout ce qui ne tue pas, rend plus fort. Dans toute expérience désagréable, il faut en tirer une note positive". Ce sera dans ce cas : un modèle (Ramzi) et une famille (Nico et Delphine).

"Everybody is a Genius. But If You Judge a Fish by Its Ability to Climb a Tree, It Will Live Its Whole Life Believing that It is Stupid." Albert Einstein

"Work it harder, make it better, do it faster, makes us stronger, more than ever hour after hour, work is never over" Daft Punk, groupe français de musique électronique originaire de Paris.

"You can do anything you want to do, if you put your mind to it." MacGyver, de la série TV MacGyver

"You have the choice, you can agree with me or be wrong ; if I'm not right, we will soon have the same opinion". Thibault LABBAYE

Table des matières

Liste des abréviations, symboles	1
Introduction générale	3
1 État de l'art, Synthèse, Propriétés, Mécanismes et Applications des Nanotubes de Carbone	1
1.1 Introduction	1
1.2 Les Nanotubes de Carbone : structures et propriétés exceptionnelles . . .	2
1.2.1 Zoologie des structures de carbone	5
1.2.2 Propriétés intrinsèques des NTC	7
1.2.3 Propriétés modulables des NTC	15
1.3 Applications potentielles des NTC	16
1.3.1 Transistors/Ordinateurs	16
1.3.2 Détecteurs	17
1.3.3 Piles	18
1.3.4 Interconnexions dans le packaging	18
1.4 Vue d'ensemble des méthodes d'élaboration des NTC	19
1.4.1 Croissance à haute température	20
1.4.2 Croissance à moyenne et basse température	20
1.4.3 Mécanisme de formation des NTC avec catalyseur	22
1.4.4 Principaux paramètres influençant la croissance	33
1.5 Problématique et contexte	35
1.5.1 Contexte	35
1.5.2 Objectifs du projet "ConnectiC"	38
1.5.3 Positionnement du procédé par rapport à l'état de l'art	41
1.6 Conclusion du chapitre	41

2	Dispositif expérimental et moyens de caractérisation	43
2.1	La croissance des NTC au GREMI : présentation du procédé	44
2.1.1	Les substrats	44
2.1.2	Le dépôt d'une fine couche de catalyseur (<15nm).	46
2.1.3	La restructuration de la couche mince en nanoparticules.	49
2.1.4	La croissance des nanotubes par PECVD	49
2.1.5	Récapitulatif du procédé	51
2.2	Description du dispositif expérimental d'élaboration du GREMI	52
2.3	Moyens utilisés pour la caractérisation des NTC	58
2.3.1	Microscope à force atomique (AFM)	58
2.3.2	Microscope Electronique à Balayage (MEB)	59
2.3.3	Microscope Electronique en Transmission (MET)	60
2.3.4	Spectroscopie par rayonnement synchrotron (XPS, NEXAFS)	61
2.3.5	Spectroscopie Raman	70
2.3.6	Caractérisation Électrique : mesures 4 pointes	76
2.3.7	Caractérisation Thermique des NTC par pyrométrie infra rouge	78
2.3.8	Caractérisation Mécanique : Nano-indentation	81
2.3.9	Angle de contact : hydrophobicité / hydrophilicité	86
2.4	Conclusion du chapitre	87
3	Résultats obtenus sur la croissance des NTC	89
3.1	Point de départ	89
3.2	Etude de la cinétique de croissance de NTC à 700°C par analyses couplées	94
3.2.1	Influence de la température avec le catalyseur Ni	100
3.3	Suivi <i>in situ</i> de la cinétique de croissance des NTC : démarche	102
3.3.1	Validation du diagnostic Raman <i>in situ</i> pour le suivi de la cinétique	102
3.3.2	Suivi des défauts, effet de la température post-croissance	106
3.3.3	Suivi par Raman <i>in situ</i> de l'effet de la température	108
3.4	Prétraitement plasma d'hydrogène de la couche de catalyseur	111
3.4.1	Essai du prétraitement de catalyseur par un plasma d'hydrogène	112
3.4.2	Etude paramétrique du prétraitement par plasma d'hydrogène	115
3.4.3	Stabilisation du procédé et reproductibilité du procédé	118
3.4.4	Influence de la température du procédé avec prétraitement plasma	120
3.4.5	Croissance sur embase de Cu	123

3.4.6	Discussion sur nos résultats : effet du prétraitement plasma	125
3.5	Conclusion du chapitre	132
4	Propriétés et assemblage des NTC	133
4.1	Caractérisation mécanique : Module d'Young	135
4.2	Caractérisation électrique : Mesures 4 pointes	139
4.3	Caractérisation thermique : Mesures par pyrométrie infrarouge (PIR)	144
4.4	Intégration des NTC comme interconnexion	148
4.5	Conclusion du chapitre	152
5	Fonctionnalisation des nanotubes de carbone par plasma	153
5.1	Motivation	153
5.2	Fonctionnalisation : quelques bases	155
5.3	Dispositif expérimental utilisé pour la fonctionnalisation	160
5.4	Matériaux avant fonctionnalisation : Nanotubes de Carbone "bruts"	161
5.5	Résultats	163
5.5.1	Traitement par plasma d'azote	163
5.5.2	Traitement par plasma d'ammoniac vs. d'azote	171
5.5.3	Viellissement des échantillons traités par plasma d'azote et d'ammoniac	176
5.6	Fonctionnalisation non-covalente par des alcools (IPA ou éthanol)	179
5.7	Conclusion du chapitre	183
	Conclusion générale	185
	Table des figures	189
	Liste des tableaux	197
	Bibliographie	199
	Annexe A : Caractéristiques des hublots	223
	Annexe B : Correction de Bose Einstein pour la spectroscopie Raman	225
	Annexe C : Résolution du dispositif Raman <i>in situ</i>	227

Liste des abréviations, symboles

AFM : Atomic Force Microscopy, Microscope à Force Atomique

Allotropiques : propriété de certains corps simples ou composés minéraux d'exister sous plusieurs formes physiques

NP : Nanoparticules.

CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

CVD : Chemical Vapor Deposition

CCVD : Catalytic Chemical Vapor Deposition

CMM : Center for Materials and Microstructures

CNT / NTC : Carbon NanoTubes, Nanotubes de Carbone

DRX : Diffraction de Rayons X.

EELS : Electron energy loss spectroscopy.

FBK : Fondazione Bruno Kessler

FTIR : Fourier Transform infrared spectroscopy, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

GREMI : Groupe de Recherche en Energétique des Milieux Ionisés.

HOPG : Highly Ordered Pyrolytic Graphite.

ICARE : Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement.

IETR : Institut d'Électronique et de Télécommunications de Rennes

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité.

IPA : IsoPropyl Alcohol ou Isopropanol.

IR : Infra Rouge.

KIT : Karlsruhe Institute of Technology.

LHC : Laboratoire Hubert Curien.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

MET : Microscope Electronique en Transmission.

MWCNT : Multi-Wall Carbon NanoTubes, Nanotubes de Carbone Mutliparois

NEXAFS : Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure.

PEY : Partial Electron Yield.

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.

PECCVD : Plasma Enhanced Catalytic Chemical Vapor Deposition.

PIR : Pyrométrie Infra Rouge.

PVD : Physical Vapor Deposition.

PLD : Pulsed Laser Deposition.

RF : Radio Fréquence.

SWCNT : Single-Wall Carbon NanoTubes ou nanotube de carbone mono-feuillet.

sccm : Standard cube centimeter per minutes ou centimètre cube par minutes.

TEY : Total Electron Yield.

Turbostatique : Structure turbostatique, structure comportant un empilement désordonné de plans de graphène.

XANES : X-Ray Absorption Near Edge Structure.

XPS : X-Ray Photoelectron Spectrometry.

c : Vitesse de la lumière.	$O.N.$: Ouverture Numérique.
\mathbf{d}_{i-e} : Distance inter-électrode.	\vec{O} : Orbitale.
\vec{E} : Champ électrique.	P : Puissance plasma.
E ou Y : Module d'Young.	p : Pression.
f ou ν : Fréquence	R_{gaz} : Constante des gaz parfait
h : Constante de Planck.	R_m : contrainte à la rupture
k_B : Constante de Boltzmann.	T : Température.
λ : Longueur d'onde.	t : Temps.
ν : coefficient de Poisson, ou fréquence des photons suivant le contexte	T_{fusion} : Température de fusion.
	V : Volume.

Introduction générale

Conformément au journal CARBON [2], la première mise en évidence par image MET des NTC (MWCNT) date de 1952 dans le Journal of Physical Chemistry of Russia [3]. Il a fallu néanmoins attendre 1991 et l'article d'Iijima [4] dans NATURE, soit 39 ans après leur découverte, pour que l'intérêt scientifique pour cette structure de carbone particulière prenne son envol. Les NTC, par leur structure interne en feuillets graphitiques enroulés, ont démontré de multiples propriétés dépassant de loin tout autre matériau actuellement connu ([5], [6], [7]) et dont les potentialités applicatives sont aussi exceptionnelles que variées.

Le domaine d'application pour l'utilisation des NTC, qui a motivé le travail de cette thèse, est celui de l'assemblage de puces de microélectronique ("packaging interconnexions").

Du fait de l'augmentation du nombre des transistors sur les puces, et de leur complexification, ces dernières peuvent remplir de plus en plus de fonctions, ce qui a nécessité de nouveaux concepts architecturaux : "l'intégration 3D", comme par exemple l'empilement des puces interconnectées entre elles.

En empilant les puces, on facilite la superposition des composants et on réduit la longueur des connexions, elles sont alors connectées entre elles par des micro-interconnexions consistant en de petites billes de brasure d'alliage métallique (Sn/Ag/Cu (SAC)...) nommés "bumps". Ces "bumps" ont pour fonctions :

- de transférer le signal électrique de la face avant de la puce vers sa face arrière,
- de dissiper la chaleur dégagée par les puces électroniques.

Ce type d'interconnexion trouve cependant ses limites lorsque la densité de courant augmente.

Par ailleurs, pour réaliser un composant de puissance, il est nécessaire de réaliser la connexion des puces sur des embases métalliques ou céramiques à l'aide de "joint de brasure", c'est le "die attach" ("fixation de puce").

Dans ce cas, les interconnexions métalliques subissent de fortes densités de puissance, et doivent posséder de fortes conductivités thermiques et électriques ainsi qu'une température de fusion élevée. Elles doivent supporter les contraintes thermomécaniques pour assurer une grande fiabilité, et une grande durée de vie des composants [8].

Le "die attach" était assuré jusqu'à présent par des alliages métalliques composés

de PbSn. Or le plomb étant considéré comme une substance dangereuse, une directive européenne vise à le retirer dans les équipements électriques et électroniques.

Les interconnexions de remplacement sans plomb prometteuses utilisent d'autres alliages métalliques (SAC, Bi/Sn ou In/Sn) mais présentent des limites quand la densité de puissance augmente.

Les propriétés électriques des composants sont liées très fortement aux propriétés thermiques et doivent être étudiées simultanément. De plus les interconnexions doivent être suffisamment résistantes d'un point de vue mécanique, pour dans un cas, lier deux puces tout en supportant la densité de courant et l'élévation de température qui en découle et qui risquent de les endommager, dans l'autre cas, lier la puce à l'embase, pour évacuer la chaleur produite par les puces et les alimenter électriquement.

L'utilisation de nouvelles technologies d'interconnexion permettant d'accroître les performances électriques, thermiques et thermomécaniques des composants est devenue cruciale.

Les NTC peuvent supporter de fortes densités de courant ou de puissance, être de très bons conducteurs électriques et thermiques, et avoir de bonnes propriétés mécaniques ; ils peuvent offrir une alternative à l'emploi des matériaux cités ci-dessus actuellement utilisés dans le cadre du packaging en micro-électronique de puissance.

Dans le cadre du projet "ConnectiC" dans lequel cette thèse a été effectuée en partenariat avec ST Microelectronics de Tours et la région Centre, il s'agissait de déterminer les bénéfices électriques, thermiques et/ou mécaniques des NTC par rapport aux matériaux actuellement utilisés pour les interconnexions :

- pour remplacer les micro-interconnexions entre puces ("intégration 3D")
- pour remplacer les brasures d'interconnexions des puces sur les supports ("die attach").

Dans cette étude, la compatibilité des NTC avec les procédés d'assemblage a dû être appréhendée, c'est-à-dire qu'il faut veiller à ce que des procédés d'élaboration puissent être faits à une température compatible avec les procédés de la microélectronique (<500°C). L'exemple d'application choisi par ST Microelectronics est un composant de puissance (un triac ou une diode). Le premier enjeu de ce projet était de bénéficier des propriétés exceptionnelles des tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés, de maîtriser et de contrôler leur synthèse tout en diminuant la température de procédé.

Un moyen de les produire consiste à faire réagir sur un substrat chauffé, un pré-curseur carboné sur une nanoparticule (NP) catalytique par des techniques de synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ces procédés CVD se révèlent être extrêmement prometteurs pour réaliser de manière sélective la synthèse de NTC avec une morphologie particulièrement bien définie. En couplant la CVD à un plasma (PECVD - dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma), il a été montré que l'on favorisait l'auto-orientation des NTC perpendiculairement au substrat pendant la croissance [9], [10], [11], [12]. La particularité de tous les procédés plasmas et par conséquent du procédé PECVD est de réaliser la croissance des NTC à température moins élevée qu'en CVD. Les enjeux techniques de cette étude concernent la croissance des nanotubes de carbone

sur des substrats de natures différentes, de longueurs suffisantes pour participer à la fabrication de connecteurs. La compréhension des mécanismes de croissance et le contrôle des conditions de synthèse sont indispensables pour franchir ce pas technologique.

A partir des travaux précédents de l'équipe [13], [14], [15], l'objectif principal a été l'amélioration des techniques d'élaboration des NTC. D'un point de vue plus original, les traitements plasma ont été utilisés pour la fonctionnalisation des NTC.

De par la taille nanométrique des NTC et la complexité des mécanismes de croissances, une petite variation d'un paramètre peut fortement influencer le tapis obtenu. Un contrôle précis du procédé d'élaboration est donc nécessaire. Du fait de leur taille, la caractérisation des propriétés des tapis de NTC est délicate. L'optimisation des paramètres de croissance est généralement longue du fait des analyses qui se font *ex situ*. Le développement de moyens de caractérisation adaptés, le diagnostic Raman *in situ* en collaboration avec le laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation), a permis d'avoir des informations rapides sur la croissance des tapis.

Une fois les tapis de NTC obtenus de manière reproductible, une partie du travail de cette thèse a consisté à utiliser les moyens de mesures déjà développés dans les précédents travaux [16], [17], [18] des propriétés thermiques et électriques, et de développer ceux qui manquent pour les caractérisations mécaniques en collaboration avec le LMR (Laboratoire de Mécanique et Rhéologie) de Tours.

Puis il s'agissait de développer une technique d'assemblage pour lier les tapis de NTC à des substrats de nature variée pour tester des interconnexions de type "die attach" et de type "puce-puce".

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre présente tout d'abord les objectifs ambitieux du projet dans le contexte de l'étude. Après un rappel des propriétés des nanotubes de carbone, des mécanismes de croissance évoqués dans la littérature et de leurs méthodes de fabrication à basse température (en mettant l'accent sur les procédés CVD et PECVD), un état de l'art de leurs applications est présenté. Les intérêts potentiels des NTC pour des applications en microélectronique sont soulignés.

Le second chapitre concerne la description du dispositif expérimental avec son amélioration pour la réalisation de la croissance des nanostructures carbonées. Les techniques utilisées pour leurs caractérisations morphologiques, structurales, ainsi que leurs propriétés thermiques, mécaniques et électriques sont présentées aussi. Pour observer l'effet des différents paramètres plasma sur les NTC produits, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage, en transmission, les spectroscopies Raman *in situ*, *ex situ*, NEXAFS, XPS, et la technique d'angle de contact.

Le troisième chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus sur la croissance des NTC, la démarche adoptée, les études couplant les techniques d'analyses variées Raman *ex situ*, *in situ*, MEB, MET, NEXAFS, XPS.

Le quatrième porte sur la caractérisation des propriétés électriques, thermiques et mécaniques, ainsi que l'assemblage de ces tapis avec différents substrats et des mesures d'adhésion.

Le chapitre 5 porte sur la fonctionnalisation des tapis de NTC, sur l'étude pour modifier la mouillabilité des NTC par traitement plasma utilisant soit N_2 soit NH_3 , et sur l'analyse des groupements chimiques responsables de cette modification. Le manuscrit se termine avec la conclusion générale et les perspectives de cette étude.

Chapitre 1

État de l'art, Synthèse, Propriétés, Mécanismes et Applications des Nanotubes de Carbone

1.1 Introduction

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.

En effet, dans la nature deux formes allotropiques dominent principalement : le graphite et le diamant (cf figure 1.1). Le graphite est composé d'atomes de carbone tri-coordonnés et arrangés en hexagones, ils forment une couche atomique polyaromatique plane et parfaite appelée graphène (la découverte du graphène par Andre Geim et Konstantin Novoselov fut récompensée par le prix Nobel de physique en 2010). Le diamant, lui est formé d'atomes de carbone tétra-coordonnés dans une structure cubique faces centrées (ou hexagonale : la lonsdaleïte), et existant à l'état métastable à température et pression ordinaires. Ces deux structures "graphite" et "diamant", bien que composées toutes deux uniquement de carbone, possèdent des propriétés très différentes. Le graphite, est un solide noir, de dureté faible (entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs allant de 1 à 10), conducteur thermique faible (conductivité thermique entre 30 et 100 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [19]). Le diamant, est un solide de couleur jaune, brun, gris ou incolore. Il est l'un des matériaux les plus durs au monde (10 sur l'échelle de Mohs) ainsi qu'un excellent conducteur thermique (conductivité thermique entre 1000 et 2600 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [19]).

Ce sont pour ses propriétés de dureté que le diamant est utilisé comme pointe pour la nano-indentation, technique de caractérisation que nous évoquerons par la suite.

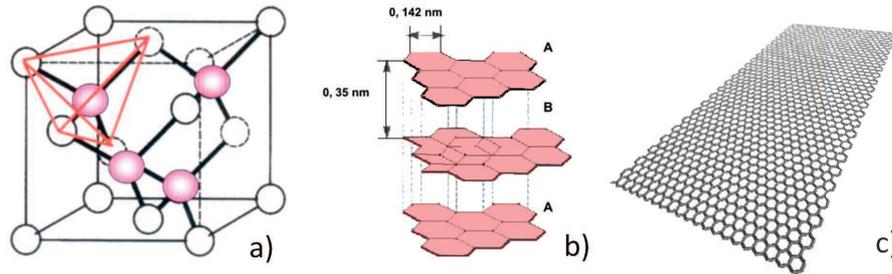


FIGURE 1.1 – Structure cristallographique à température ambiante : a) du diamant cubique, b) du graphite hexagonal, c) et du graphène

La structure du carbone qui nous intéresse dans cette thèse est celle des **NanoTubes** de **Carbone** que nous abrègerons en **NTC** tout au long de ce manuscrit. C'est en 1993, à la 17^{ème} édition de Nature, que deux articles, un de Iijima et Ichihashi [20], et l'autre de Bethune et al. d'IBM [21] rapportent pour la première fois la formation de nanotubes de carbone monofeuillets (Single-Walled Carbon Nanotubes : SWCNT). Cependant la découverte de la structure des nanotubes de carbone multiparois (Multi-Walled Carbon Nanotubes : MWCNT) présentée par Iijima dans Nature en 1991 [4], doit être attribuée à Radushkevich et al. [3] en 1952, comme repris dans la lettre des éditeurs de Carbon [2] intitulé "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?". L'engouement pour les NTC vient du fait de leurs propriétés extraordinaires et donc des applications possibles qui pourraient en découler.

1.2 Les Nanotubes de Carbone : structures et propriétés exceptionnelles

Un nanotube de carbone monofeuillet (ou Single-Walled Carbon Nanotube : SWCNT) peut être vu comme l'enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même formant un tube dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Il peut être ouvert ou fermé à chaque extrémité par un hémifullerène (ou "cap") [22], sa longueur peut atteindre plusieurs centimètres [5]. Cet enroulement peut se faire de plusieurs manières, ce qui donne aux nanotubes monofeuillets différentes structures et donc différentes propriétés. On distingue trois structures, le nanotube "armchair" (fauteuil), le "zigzag", et le "chiral" (figure 1.2), l'enroulement se distingue par l'hélicité (ou chiralité) du nanotube [6].

La chiralité représente l'orientation des hexagones du feuillet de graphène par rapport à l'axe du nanotube. Cette orientation est matérialisée par le plus petit angle noté θ formé par l'axe des nanotubes et les liaisons carbone/carbone, dont la valeur est comprise entre 0 et $\pi/6$. Ces nanotubes sont identifiés à l'aide d'un vecteur, appelé vecteur chiral noté $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, lui-même caractérisé grâce à un couple d'entiers notés (n,m)

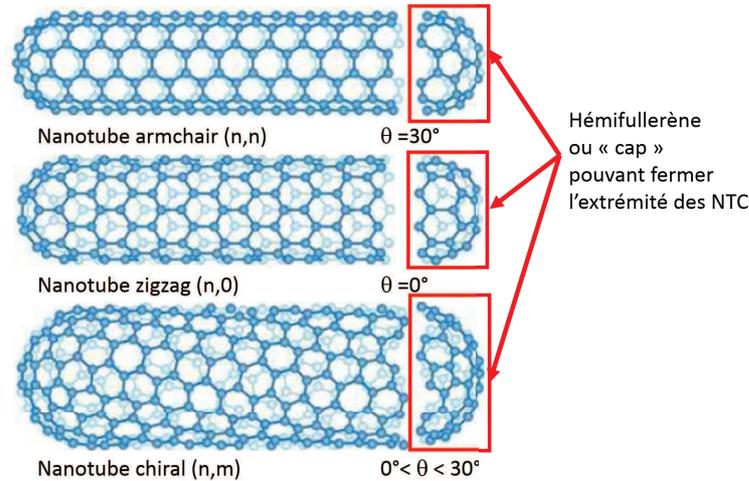


FIGURE 1.2 – Représentation schématique des trois classes de nanotubes de carbone

représentant ses coordonnées dans la base des vecteurs primitifs du graphène (\vec{a}_1, \vec{a}_2), comme on peut le voir sur la figure 1.3.

Ainsi les nanotubes "zig-zag" correspondent au cas où une des coordonnées est nulle, $\theta=0$. Les tubes "armchair" correspondent au cas où n et m sont égaux, $\theta=\pi/6$. Enfin, les tubes "chiraux" sont les autres tubes, ceux dont les coordonnées ne sont pas l'un des cas limites, (n,m) , $0 < \theta < \pi/6$.

Les propriétés électroniques des NTC dépendent de leur structure et du couple (n,m) :

- $n=m$, métallique
- $(n-m)=3q$, avec q entier, tube semi-conducteur à gap étroit
- $(n-m) \neq 3q$, avec q entier, tube semi-conducteur à gap large ou isolant.

Enfin, les tubes MWCNT, sont des tubes mono-paroi que l'on a emboîtés comme des poupées russes, (figure 1.4). Pour ce qui est de la distance entre deux parois successives, elle varie de 0.344 nm [4], [24], [25], [23] à 0.36 nm [26], [27], [23]. Ces valeurs suggèrent une dépendance possible de la distance entre les parois du fait de la taille des tubes, et certains auteurs donnent la relation empirique suivante 1.1 pour que les données expérimentales d'imageries MET coïncident :

$$d = 0.344 + 0.1 \exp\left(-\frac{c}{4\pi}\right) \quad (1.1)$$

Avec d : la distance entre deux parois et c : le rayon du tube. Ceci a pour conséquence que quand le diamètre du tube augmente, la distance entre tubes décroît jusqu'à 0.344 nm.

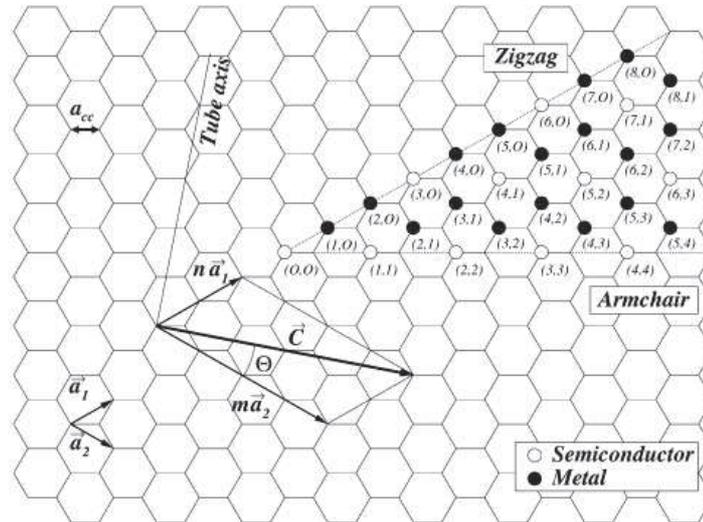


FIGURE 1.3 – Schéma des vecteurs chiraux [23]

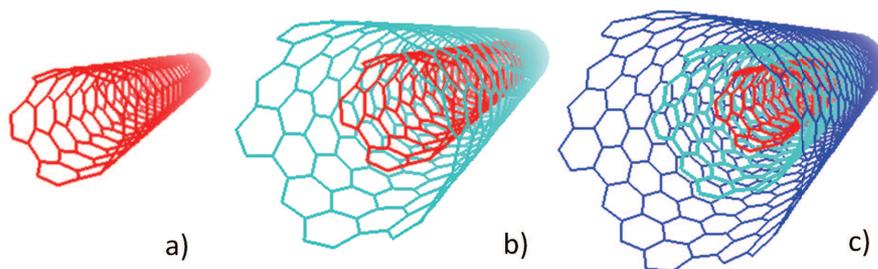


FIGURE 1.4 – Représentation schématique de nanotubes :
a) mono-paroi SWCNT, b) bi-parois DWCNT et c) multi-parois MWCNT emboîtés comme des poupées russes

1.2.1 Structures des NTC : SWCNT ou MWCNT, Zoologie des structures observées dans la littérature

Il a été observé une multitude d'autres formes ordonnées du carbone, formes qui ont été décrites et dont l'éditorial invité de CARBON [28], (figure 1.5) fait un rapide sommaire, accompagné d'une proposition de nomenclature, établie à partir d'un "jeu" de construction ce qui facilite leur visualisation.

Ainsi, comme le montre la figure 1.6 en partant d'un feuillet de graphène et en réalisant un certain nombre d'opérations comme l'empilement, la découpe, l'emballage circulaire, l'emballage en spirale, le vissage, l'enroulement en cône, ("stacking", "cutting", "circular wrapping", "spiral wrapping", "screwing", "coning" ou "colling"), il est possible de retrouver les structures de carbone ordonnées observées dans la littérature (figure 1.5).

Cette grande diversité de structures observables illustre la difficulté qui existe pour la caractérisation des structures ordonnées carbonées de taille nanométrique. Nous exposerons dans le chapitre 2, au paragraphe 2.3, les méthodes de caractérisation que nous avons utilisées au cours de cette thèse, en voyant l'apport et les limites de chacune.

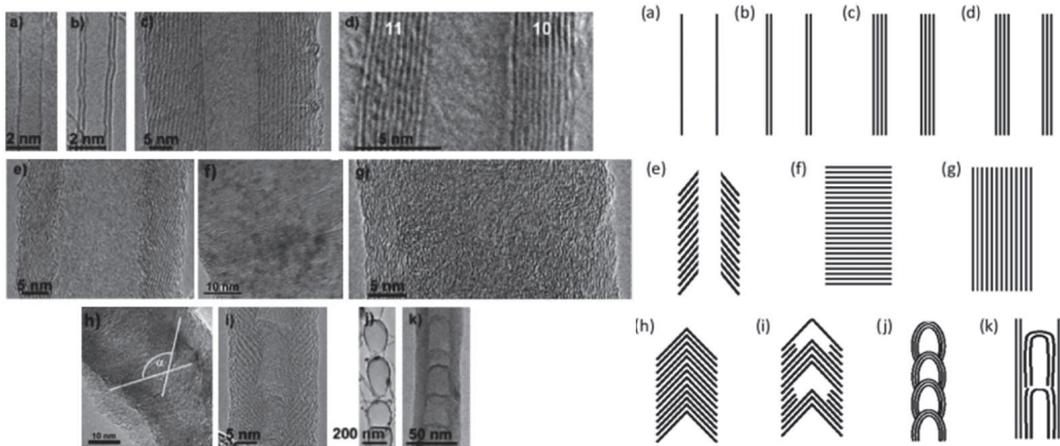


FIGURE 1.5 – Images MET (Microscope Electronique en Transmission) HR (Haute Résolution) et schémas unidimensionnels correspondant aux différentes structures proches de carbone ordonné observées dans la littérature, (a) single-wall nanotube, (b) double-wall nanotube, (c) multi-wall nanotube, (d) graphene nanoscroll, (e) hollow-core stacked nanocones, (f) stacked curved platelet fibre, (g) full-core nanotube, (h) stacked nanocones, (i) partitioned stacked nanocones, (j) stacked open multi-wall fullerenes, and (k) partitioned nanotube. [28]

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes surtout intéressés aux structures nommées par l'éditorial : "multi-wall nanotubes" (MWCNT), et "partitioned nanotubes" ou "bamboo-like" obtenues par notre procédé d'élaboration PECVD. Dans la suite du manuscrit, nous emploierons pour différencier les structures les termes de MWCNT et "bamboo-like".

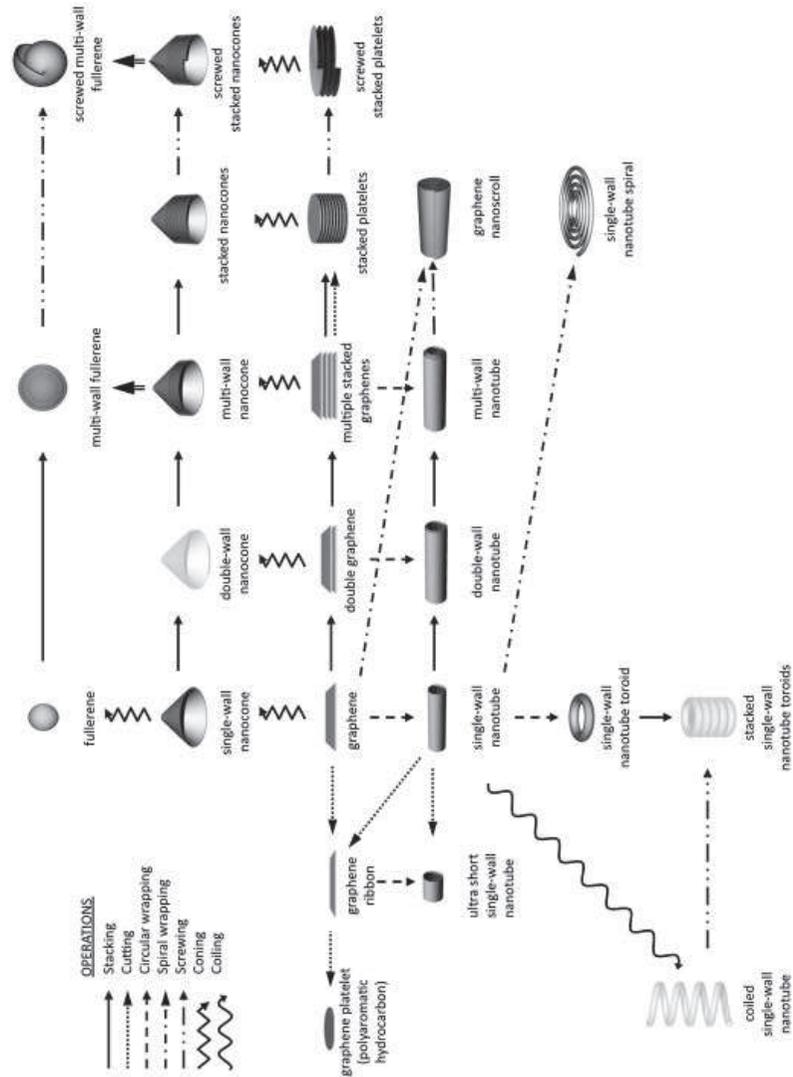


FIGURE 1.6 – Arbre de "famille" des nanoformes primaires de carbone montrant la relation topologique existant entre elles [28]

1.2.2 Propriétés intrinsèques 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.

Propriétés électriques des NTC

Le graphite doit sa conductivité électrique aux doubles liaisons π - π . La mobilité des électrons est exclusivement planaire ; les plans des feuillets de graphène étant faiblement liés entre eux, la conductivité entre plans est très faible comparée à la conductivité dans les plans [29].

Pour les NTC comme pour le graphite, il y a une anisotropie de la conductivité, la conductivité axiale est très élevée par rapport à la conductivité transversale. La conduction axiale des NTC est supposée quasi-balistique [30] ; ainsi par simulation, il a été montré que la conductivité électrique des NTC pourrait atteindre 10^9 S.m^{-1} [7], environ deux cents fois supérieure à celle du cuivre massif.

Pour les NTC, les caractéristiques structurales d'un feuillet de graphène enroulé en tube (hélicité et diamètre) vont définir leurs propriétés électriques. Deux tiers des feuillets des NTC sont semi-conducteurs (propriétés des NTC zig-zag et chiraux, cf paragraphe 1.2) et donc un tiers est métallique. Par mesures électriques, il a été montré que la conductivité peut varier de 10 à 10^4 S.m^{-1} pour les SWCNT semi-conducteurs à 10^7 S.m^{-1} pour les SWCNT conducteurs [31], [32], [33].

Pour les MWCNT, qui sont un assemblage de NTC semi-conducteurs et métalliques, leur conductivité électrique dépend de l'arrangement de chaque feuillet. Ces feuillets étant en parallèles, il est donc communément admis que la conduction électrique de l'ensemble d'un MWCNT est dominée par les NTC métalliques.

Il a été mis en évidence à partir de mesures électriques que les MWCNT peuvent supporter une très forte densité de courant ; de 10^7 à 10^9 A.cm^{-2} ([34], [35], [36]). Celle du cuivre massif est comprise entre 10^6 et 10^7 A.cm^{-2} . La résistivité mesurée par ces auteurs, à température ambiante, est de l'ordre de 10^{-8} à $10^{-6} \Omega.m$ [36].

Le tableau 1.2.2.0 donne les propriétés de conductivité et résistivité électriques des NTC à partir de la littérature, comparées au graphite et au cuivre. Il est à noter que la résistivité du cuivre est plus grande à l'échelle nanométrique que celle du matériau massif.

Tout d'abord, on constate que les valeurs hautes de conceptions électriques prédites par simulation n'ont jamais été obtenues expérimentalement. Les valeurs mesurées pour les NTC présentent une grande disparité de plusieurs ordres de grandeur, que ce soit pour des MWCNT ou des SWCNT. Les conductivités des NTC isolés sont plus élevées que celles des tapis de NTC. Ceci s'explique par le fait que dans un tapis de NTC, les NTC n'ont pas tous les mêmes caractéristiques et qu'on obtient donc une conductivité moyenne de l'ensemble des NTC pouvant avoir une conductivité électrique se répartissant

sur une très large gamme de valeurs comme le montrent les mesures de Ebbesen et al sur des NTC isolés [36]. De plus, il faut noter que, pour réaliser ces mesures, il est nécessaire de réaliser des plots métalliques pour avoir un bon contact entre les pointes de l'appareil de mesure et les NTC, mais ces plots métalliques impliquent des résistances de contact qui augmentent la résistance mesurée, et donc la résistivité extraite.

Pour les applications visées, c'est à dire la réalisation d'un dispositif assemblé, les performances électriques seront limitées par l'interface entre les NTC et les autres matériaux même si les NTC ont des conductivités électriques remarquables.

Matériaux	Résistivité ($10^{-9} \Omega \cdot m$)	Conductivité ($10^6 S \cdot m^{-1}$)	Références	Commentaires
Cuivre (massif)	17	58	[19]	Mesures
Graphite (dans le plan)	2.5 à 5×10^3	0.2-0.3	[37]	Mesures
Graphite (perpendiculaire au plan)	3×10^6	3.3×10^{-4}		
1 SWCNT	7.9×10^6	1.3×10^{-4}	[38]	Mesures
1 SWCNT	9.4×10^6	1.1×10^{-4}		
1 SWCNT	1×10^6	1×10^{-3}		
1 SWCNT	1.7×10^7	5.9×10^{-5}		
1 SWCNT	1.8×10^7	5.6×10^{-5}		
1 SWCNT (Semi-conducteur)	1×10^3	1	[7]	Simulations
1 SWCNT (Métallique)	1	1×10^3		
1 MWCNT	5.4×10^3	1.9×10^{-1}	[31]	Mesures
1 MWCNT	54	19	[35]	Mesures
1 MWCNT	125	8		
1 NTC	51	20	[36]	Grande disparité des mesures
1 NTC	75	1.3		
1 NTC	1.2×10^3	8.3×10^{-1}		
1 NTC	2.0×10^3	5.0×10^{-1}		
1 NTC	9.8×10^3	1.0×10^{-1}		
1 NTC	4×10^4	2.5×10^{-2}		
1 NTC	8×10^6	1.3×10^{-4}		
1 NTC	5.8×10^7	1.7×10^{-5}		
Tapis de MWCNT	transverse : 1.5×10^5 axiale : 5.7×10^3	6.7×10^{-3} 1.8×10^{-1}	[13]	Mesures avec plots d'Au
Tapis de MWCNT	9.7×10^4	1.0×10^{-2}	[39]	Mesures
Tapis de MWCNT	6.5×10^4	1.0×10^{-2}	[40]	Mesures
Tapis de MWCNT	1.7×10^4	5.9×10^{-2}	[41]	Mesures avec contacts de Pd/Au

TABLE 1.1 – Tableau comparatif des résistivités et conductivités électriques à 300K des NTC de la littérature, du cuivre et du graphite

Propriétés thermiques des NTC

La conduction thermique d'un matériau résulte de l'échange de phonons (générés par vibrations du réseau) et du déplacement d'électrons dans un matériau. Grâce à cet échange de phonons, le diamant est un bon conducteur thermique alors qu'il est un isolant électrique réputé. Dans le cas du graphite et du graphène, c'est le déplacement d'électrons qui est le principal responsable de la conductivité thermique.

Il y a dans le cas des NTC, une forte anisotropie de conduction thermique. La conduction thermique longitudinale est beaucoup plus élevée que la conduction transverse. Ceci s'explique par le fait que, dans la direction longitudinale, le NTC a une longueur allant du micromètre à plusieurs micromètres de long, alors que dans la direction transverse, le NTC a un diamètre de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ainsi, Che et al [42] ont montré par simulation que la conduction thermique longitudinale était de $950 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ contre $5.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ en transverse (soit 170 fois moins élevée). Son modèle a été fait pour un SWCNT, en tenant compte des défauts au sein des NTC.

Dans le tableau 1.2.2.0 sont reportées les conductivités thermiques des NTC, à partir de la littérature, comparées à celles de certains matériaux massifs.

Pour les NTC, par simulation, la conductivité thermique a été estimée à $6600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ par Berber et al [43]; données bien plus élevées que celles du graphite ou du diamant, (valeurs mesurées : 1000 à $2600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ou même que le graphène (valeurs mesurées : 3000 à $5300 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, [44], [45]), connus pour être d'excellents conducteurs thermiques. Le modèle de Berber et al. a été fait pour un SWCNT parfait, sans défauts. Cependant les valeurs des mesures des conductivités thermiques des MWCNT sont réparties entre 20 et $3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Une fois encore, on constate une grande disparité des mesures. Ces valeurs restent dans l'ordre de grandeur de celle du cuivre massif, entre un ordre de grandeur inférieur et un ordre de grandeur supérieur. Comme pour les conductivités électriques, on observe un fort écart entre les mesures réalisées sur des MWCNT isolés et des MWCNT en tapis. En effet, la conductivité mesurée sur les tapis de MWCNT est une conductivité thermique moyenne d'un ensemble de MWCNT plus ou moins conducteur, alors que la mesure d'un MWCNT isolé serait équivalente à une mesure locale du tapis.

On peut aussi ajouter, que pour réaliser les mesures sur les tapis de MWCNT, il est nécessaire de réaliser des contacts, or ces contacts génèrent une résistance thermique, ce qui diminue la conductivité thermique moyenne mesurée des tapis. En effet, il est plus aisé d'optimiser un procédé pour avoir un bon contact sur un NTC isolé que sur un tapis de NTC fortement poreux, même si, dans tous les cas, la reprise de contact d'un élément nanométrique reste un défi à part entière.

Pour les applications visées du projet, c'est la conductivité thermique moyenne du tapis qui nous intéresse.

Matériaux	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Références	Déterminée par
Aluminium (massif)	237	[19]	Mesures
Or (massif)	317	[19]	Mesures
Argent (massif)	429	[19]	Mesures
Cuivre (massif)	401	[19]	Mesures
Diamant	1000 à 2600	[19], [46]	Mesures
Ti (massif)	20-22	[19]	Mesures
Graphène	~ 4800 à 5300	[45]	Mesures par Raman
Graphène	3080 à 5150	[44]	Mesures par micro-Raman
Tapis de MWCNT	~ 180 à 200	[13], [47]	Mesures par pyrométrie infra-rouge
Tapis de MWCNT	~ 15 à 200	[48]	Mesures par réflectance photothermique pulsée
Tapis de MWCNT	~ 25	[49]	Mesures utilisant un dispositif microfabriqué
1 MWCNT	~ 2000	[50]	Mesures utilisant un dispositif microfabriqué
1 MWCNT	~ 3000	[51]	Mesures utilisant un dispositif microfabriqué
1 MWCNT	~ 3000	[52]	Mesures utilisant un dispositif microfabriqué
1 SWCNT (longitudinale)	~ 1000	[42]	Simulation
1 SWCNT (transverse)	~ 6	[42]	
1 SWCNT	~ 6000	[43]	Simulation

TABLE 1.2 – Tableau comparatif des conductivités thermiques des NTC à celles de quelques matériaux à 300K

Propriétés mécaniques des NTC

Les propriétés mécaniques des NTC résultent directement de leur filiation structurale avec le graphite. En effet, la liaison sp^2 carbone-carbone est considérée comme l'une des liaisons les plus fortes dans les matériaux solides. Or, l'enroulement des NTC leur permet, à la courbure près, d'être entièrement sp^2 et donc de profiter au maximum de cette solidité. On attend ainsi des NTC des propriétés mécaniques extraordinaires notamment une capacité exceptionnelle à se déformer sans rupture comme l'ont montré les auteurs Iijima et al. [53] que ce soit par simulation pour un SWCNT (figure 1.7 c)) où l'on voit un SWCNT contraint, ou expérimentalement par imagerie MET des SWCNT et MWCNT.

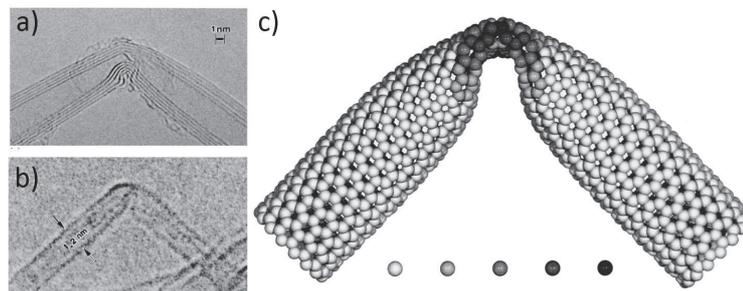


FIGURE 1.7 – Images MET HR a) de MWCNT et b) de SWCNT, subissant une torsion en leurs centres, c) Modélisation atomique d'un SWCNT en son centre [53].

Le module d'Young (aussi appelé module d'élasticité, E ou Y) a la dimension d'une contrainte. Il représente la contrainte qu'il faudrait appliquer pour obtenir une déformation unitaire qui doublerait la longueur initiale. Aucun matériau ne donne une réponse linéaire à une telle contrainte, la plupart ont cédé bien avant. Ainsi un matériau avec un module d'Young élevé est un matériau rigide. Le module d'Young d'un matériau est directement lié aux liaisons chimiques entre les constituants atomiques.

Une approche de certains auteurs a donc été de modéliser à l'échelle atomique les NTC pour établir des corrélations entre leurs liaisons, et leurs structures avec leurs propriétés mécaniques. Ces simulations ont révélé que les NTC pourraient subir une forte torsion par rapport à son axe, 30 % environ avant rupture sans subir de dommage dans leur arrangement graphitique [54] et [55].

Ce comportement s'explique par la possibilité qu'ont les atomes de carbone d'un feuillet de graphène de se réorganiser en formant des pentagones et des heptagones. Les études théoriques ont été faites sur des modèles de SWCNT, les mesures expérimentales ont essentiellement été faites sur des MWCNT. Le tableau 1.2.2.0 relate certaines propriétés mécaniques des NTC (modules d'Young (E), coefficients de Poisson (ν) et contraintes à la rupture), ainsi que les techniques employées pour les mesurer. Les propriétés mécaniques des NTC sont comparées à d'autres matériaux plus usuels. Le coefficient de Poisson (ν) permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à

la direction de l'effort appliqué; il est toujours inférieur ou égal à 0.5. S'il est égal à 0.5, le matériau est parfaitement incompressible. La contrainte à la rupture (R_m) est la contrainte à partir de laquelle un matériau arrête de se déformer de manière élastique, réversible et commence donc à se déformer de manière irréversible. On voit donc dans ce tableau 1.2.2.0 que pour mesurer le module d'Young, différentes méthodes ont été employées. Il est possible de le faire de manière indirecte soit en mesurant la flèche (i.e. le déplacement d'un NTC soumis à une charge) par microscopie à force atomique (AFM); ([56] ou [57]) soit en mesurant l'amplitude des vibrations thermiques par microscope électronique en transmission (MET) [58] et [59]. Le module d'Young peut aussi être déterminé de manière directe en soumettant un nanotube [60], [61], ou un tapis de NTC [62], [63] à un test de traction observé *in situ* en microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET). Les mesures ont toujours été faites sur des MWCNT isolés.

Les valeurs obtenues sont là encore très dispersées, de 0.03 à 3.5 TPa suivant les directions d'après les simulations pour les SWCNT ou les MWCNT, et de 0.03 à 3 TPa pour les mesures expérimentales. Les mesures varient fortement suivant les techniques employées, mais restent très élevées par comparaison aux matériaux plus usuels. Le coefficient de Poisson n'a jamais été mesuré, les valeurs obtenues par simulation sont proches de celles du silicium. Enfin, les valeurs de la contrainte à la rupture des NTC, qu'elles soient établies par simulation ou expérimentalement, sont très importantes, supérieures à celles de l'acier, et proches de celles du diamant. Pour l'étude présentée dans ce manuscrit, nous ne nous sommes intéressés qu'au module d'Young. Le LMR a développé une méthode d'analyse indirecte pour déterminer le module d'Young de nos tapis de NTC, méthode que nous développerons au chapitre 2, paragraphe 2.3.8.

Matériaux	Module de Young : E (TPa)	Coefficient de Poisson : ν	Contrainte à la rupture (TPa)	Méthode de caractérisation	Références
1 SWCNT	1.25 à 3			MET (vibrations)	[59]
1 SWCNT	0.32 à 1.47 (moy. : 1.002)		1.3×10^{-2} à 5.2×10^{-2} (moy. : 3×10^{-2})	MEB(traction)	[63]
1 SWCNT	1.5 à 5.0			Simulation	[64]
1 SWCNT	1.22 à 1.24	0.24 à 0.28		Simulation	[65]
1 SWCNT	.968 à 0.972	0.280 à 0.284	0.43 à 0.54	Simulation	[66]
1 MWCNT	0.4 à 3.11 (moy. : 1.8)			MET (vibrations)	[58]
1 MWCNT	1.28			AFM	[56]
1 MWCNT	0.81 à 0.87			AFM	[57]
1 MWCNT	0.45		3.6×10^{-3}	MEB (traction)	[62]
1 MWCNT	0.27 à 0.95		1.1×10^{-2} à 6.3×10^{-2}	MEB (traction)	[61]
1 MWCNT	0.9			MET (traction)	[67]
1 MWCNT	0.9		0.150	MET (traction)	[60]
1 MWCNT	$3.0 \times 10^{-2} \pm 10^{-2}$ ($E_{yy}=E_{zz}$)			AFM	[68]
1 MWCNT	$E_{xx}=1$ $E_{yy}=E_{zz}=0.030$	6.8×10^{-2}		Simulation	[69]
Ti	0.11 à 0.13	0.32 à 0.34	650×10^{-6}		[70],[71]
Au	8×10^{-2} à 9×10^{-2}	0.42			[70], [71]
Al	0.69 à 0.71	0.346			[70], [71]
Si	0.17 à 0.18	0.22			[70], [71], [72]
Graphite (dans le plan)	~ 1.0	~ 0.16	0.44	Simulation	[66]
Graphite (perpendiculaire aux plans)	$\sim 3.6 \times 10^{-2}$	1.2×10^{-4}	4×10^{-4}	Simulation	[66]
Diamant	1.06	0.10	0.58	Simulation	[66]
Acier	0.2 à 0.22	3.0×10^{-2} à 0.24	70×10^{-6} à 210×10^{-6}		[70],[71]
Caoutchouc Naturel	2.2×10^{-3} à 2.7×10^{-3}	0.5			[70],[71]

TABLE 1.3 – Tableau comparatif des valeurs de module d'Young, coefficient de Poisson, contrainte à la rupture des NTC. Nota bene : E_{xx} est la composante xx du tenseur des rigidités généralisant le module d'Young des matériaux anisotropes comme le sont les NTC

Récapitulatif des propriétés intrinsèques des NTC

Les propriétés intrinsèques des NTC évoquées précédemment sont récapitulées dans le tableau 1.2.2.0. D'autres caractéristiques ont par ailleurs été ajoutées. On constate une large gamme de valeurs mesurées du fait des différentes techniques d'élaboration ainsi que de la difficulté rencontrée pour caractériser ces objets nanométriques.

Propriétés	Valeurs	Commentaires
Rapport d'aspect	500 à 10^4	Rapport de la longueur sur le diamètre
Surface spécifique	$2780 \text{ m}^2/\text{g}$	En considérant les surfaces de tube ouvert intérieur et extérieur [7]
Stabilité thermique	$>3000^\circ\text{C}$	En atmosphère dépourvue d'oxygène [7]
Conductivité électrique (mesurée)	$10 \text{ à } 10^7 \text{ S.m}^{-1}$	Cuivre : $58 \times 10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ pour les SWCNT
Conductivité électrique (simulée)	$10^6 \text{ à } 10^9 \text{ S.m}^{-1}$	
Densité de courant	$10^7 \text{ à } 10^9 \text{ A.cm}^{-2}$	Cuivre entre 10^6 et 10^7 A.cm^{-2}
Conductivité thermique mesurée ($\lambda_{mes.}$)	$25 \text{ à } 3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	NTC isolé > tapis de NTC
Conductivité thermique simulée ($\lambda_{sim.}$)	$6 \text{ à } 6000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\lambda_{axiale} > \lambda_{transverse}$
Module d'Young mesuré ($E_{mes.}$)	0.03 à 3 Tpa	Diamant : $\sim 1 \text{ TPa}$ Anisotropie des propriétés pour les NTC
Module d'Young simulé ($E_{sim.}$)	0.03 à 5 Tpa	
Coefficient de Poisson (ν)	0.24 à 0.28	
Contrainte à la rupture (mesurée)	3×10^{-3} à 0.15 TPa	Diamant : $\sim 0.6 \text{ TPa}$

TABLE 1.4 – Tableau récapitulatif des propriétés étonnantes des nanotubes de carbone.

1.2.3 Propriétés modulables des NTC

Une des particularités du carbone est sa capacité à pouvoir créer des liaisons avec un grand nombre d'autres atomes, ce qui permet d'ajouter des propriétés supplémentaires à la surface des NTC. Par traitement de surface, on peut greffer une fonction chimique aux nanotubes, d'où le nom de "fonctionnalisation" donné à ce traitement. Cette fonctionnalisation doit traiter seulement la surface extérieure des NTC sans altérer leurs structures internes et doit être stable dans le temps pour qu'elle puisse trouver des applications.

En 2002, les auteurs Chiu et al. [73] ont réalisé des liaisons covalentes entre NTC, à partir du groupe $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\text{CO}$, avec $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3$. Ce type de fonctionnalisation a été faite par traitement chimique et montre la possibilité de fonctionnaliser des NTC pour les connecter à une autre interface, en l'occurrence ici

d'autres NTC.

On peut aussi obtenir des liaisons entre des NTC et des plots métalliques. Dans un tel assemblage, on sait que les performances électriques du système seront limitées par le matériau le plus résistif et les résistances de contact. Or il a été montré par Lim et al. [74] que la résistance de contact entre les NTC et les métaux était fortement influencée par la mouillabilité du métal avec les NTC. Ainsi en changeant la mouillabilité des NTC, il serait possible de diminuer la résistance de contact des NTC. Or cette mouillabilité peut être obtenue par fonctionnalisation des NTC avec un traitement de plasma d'azote. Un travail sur le contrôle de la mouillabilité par traitement plasma N_2 a déjà été réalisé sur des dépôts de carbone nanostructurés au GREMI [75], il a été ainsi montré qu'il était possible de passer de matériaux carbonés hydrophobes à hydrophiles et vice versa.

Les auteurs Yola et al. [76] ont par exemple, d'abord greffé des groupes fonctionnels $-CO-NH-C_6H_4-SH$ aux NTC, pour ensuite greffer des nanoparticules d'or $-CO-NH-C_6H_4-S-AuNPs$.

Enfin, pour des applications médicales, il a été montré en 2014 par Zhao et al. [77] que l'incorporation d'azote dans des MWCNT par bombardement ionique rendait les NTC cytotocompatibles et hémocompatibles, c'est à dire compatibles avec les cellules et le sang.

1.3 Applications potentielles des NTC

Etant donné les propriétés attractives des NTC, différentes applications ont été envisagées.

1.3.1 Transistors/Ordinateurs

D'après les travaux de Zhou et al. [78], les SWCNT semi-conducteurs pourraient être utilisés comme canaux de transistors de type MOSFET (Metal Oxide Silicon Field Effect Transistors). On appelle ces derniers des "CNT FET" pour Carbon 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 [79]. Les premiers transistors fonctionnant à température ambiante et utilisant un NTC unique furent conçus à la fin des années 90 [80]. En 2013, du fait de l'avancement des méthodes de fabrication, Kreupl et al. [81] annoncent l'arrivée du premier ordinateur fonctionnant à base de nanotubes sur la base des travaux de Shulaker [82]. 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.

1.3.2 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. [83]). 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. [84], 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, Aasmundtveit2013 et al. [85], 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 1.8, ils ont donc réalisé un détecteur de CO_2 et d'Ar.

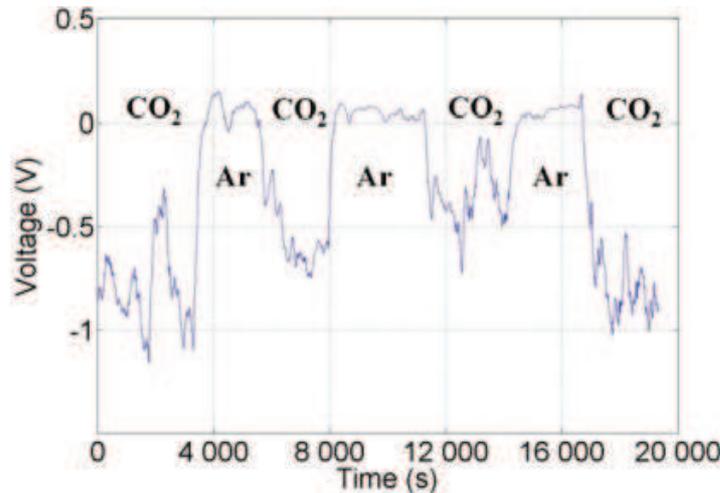


FIGURE 1.8 – Réponse d'un capteur de gaz d'Ar et de CO_2 réalisé à base de CNT. La tension chute quand le CO_2 est introduit dans la chambre, à la place de l'Ar. [85], [86]

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 1.9, 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. Nous verrons plus en détail cette technique d'élaboration au paragraphe 1.4.2.

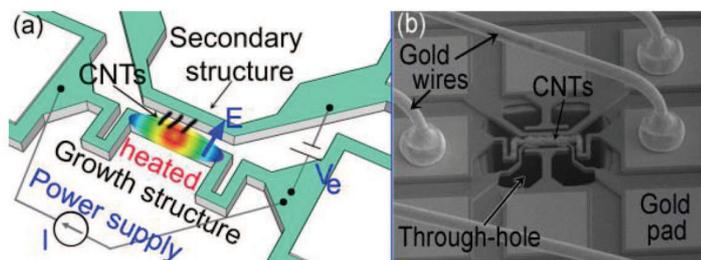


FIGURE 1.9 – (a) Schéma du dispositif utilisant des NTC, (b) Micrographie du dispositif montrant les connexions électriques, [85]

1.3.3 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. [87], les auteurs ont été capables de préparer des électrodes à base de NTC présentant une excellente activité électrocatalytique, 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 [88] 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 -O-MnO₂-MnO-.

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

1.3.4 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. [35] 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 10^{10} A/cm². En effet, on observe actuellement l'électromigration du Cu à partir de densités de courant de 10^6 A/cm², ce qui entraîne des baisses de performance des composants électroniques.

Xu et al [39] 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 1.10.

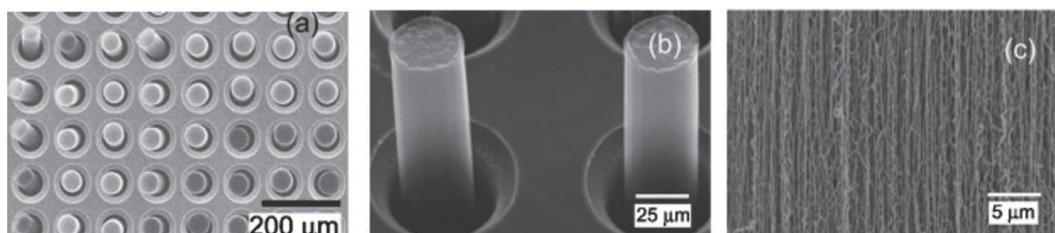


FIGURE 1.10 – Images MEB de tapis de MWCNT sur substrat de silicium : a) Vue globale des tapis, b) Vue détaillée à 45° de deux tapis, c) Vue à fort grossissement [39]

Plusieurs designs de structures ont été étudiés pour l'intégration des NTC en tant que connecteurs [89], [90]. Certains des dispositifs réalisés utilisant des NTC (CNT) sont visibles à la figure 1.11 : on voit des dispositifs où les NTC sont enrobés [89], ou en suspension [90]. Cependant les résistances de contact limitent encore les performances des dispositifs et le remplacement du cuivre. L'intégration des NTC et surtout l'interface NTC / autres matériaux est primordiale. La résistivité des contacts avec les NTC est d'un à deux ordres de grandeur plus élevée qu'avec du cuivre [90] ou [91].

1.4 Vue d'ensemble des méthodes d'élaboration des NTC

Il existe une multitude de procédés pour la production de nanotubes, chacun possédant ses spécificités, ses avantages et ses inconvénients. On peut classer ces derniers suivant le nombre d'étapes intervenant dans le procédé, selon l'utilisation ou non d'un catalyseur et selon la température nécessaire à la croissance des nanotubes ainsi que la classe des produits obtenus SWCNT ou MWCNT. Nous avons choisi de différencier les techniques selon leur température de procédé puisque ce paramètre est limitant pour une application en microélectronique, on cherche à avoir des températures de procédés inférieures à 700°C. Ainsi, on distingue principalement deux familles, les procédés dits "haute température" ($T > 1000^\circ\text{C}$) et ceux à "basse et moyenne température" ($T < 1000^\circ\text{C}$).

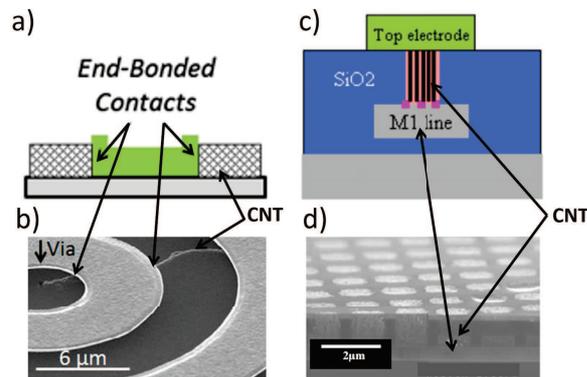


FIGURE 1.11 – Exemples d’architectures utilisées (schéma et image MEB) utilisant des NTC (ou CNT) ; a) et b) dispositifs réalisés par Chiodarelli et al. [90], c) et d) dispositifs réalisés par Fayolle et al., (image MEB avant la réalisation de l’électrode du dessus) [89], M1 line est une ligne métallique

1.4.1 Croissance à haute température

La première famille est basée sur la sublimation du carbone sous atmosphère inerte. On y retrouve la méthode par arc-électrique [92], l’ablation laser [93], la vaporisation solaire [94]. Ce sont des techniques relatives à la PVD. On peut ajouter à ces techniques la T-CVD [95], pour Thermal Chemical Vapor Deposition. Ces techniques, bien que présentant l’avantage d’obtenir des NTC de grande qualité structurale, et la possibilité de faire croître sélectivement des NTC mono-feuillets, demandent une forte consommation d’énergie et les NTC obtenus nécessitent des étapes de purification et de dispersion avant de pouvoir être utilisés. Ces techniques n’étant pas adaptées à une utilisation pour l’intégration en microélectronique, cet aspect n’est pas développé.

1.4.2 Croissance à moyenne et basse température

Pour abaisser la température de croissance des NTC, on utilise un catalyseur et des techniques de CVD, non plus de PVD. On nomme ainsi CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) l’ensemble des méthodes de dépôt chimique en phase vapeur avec catalyseur.

La méthode CCVD est basée principalement sur la décomposition d’hydrocarbures en présence de catalyseur, méthode très proche des procédés catalytiques ou pyrolytiques développés pour la formation de filaments de carbone [96].

Il existe de nombreuses techniques CCVD pour la croissance de NTC. En accord avec Seah et al. [97], on peut distinguer deux familles, celle dont le procédé est effectué en une seule étape et celle où le procédé est en plusieurs étapes.

Dans le premier cas, le catalyseur (sous forme d’organométallique), le(s) gaz carboné(s) et le(s) gaz vecteur(s) sont injectés en même temps dans un réacteur, ce procédé

est appelé FC CVD, pour Floating Catalyst CVD. Ainsi Castro et al. [98], [99] introduit les métallocènes (ferrocène) et les hydrocarbures (toluène) dans un four de pyrolyse sous la forme de gouttelettes finement divisées (aérosol liquide), transportées par un gaz vecteur neutre (Argon). L'utilisation du catalyseur Fe en phase vapeur pour la croissance de NTC peut aussi se faire à partir du composé FeCl_3 comme l'ont montré Khavarian et al. [100]. L'intérêt de cette méthode est l'apport continu et simultané en source de carbone et en précurseur catalytique. Les particules catalytiques sont ainsi actives tout au long de la croissance [101] et il est possible d'obtenir des NTC de plusieurs millimètres de hauteur [102]; cependant leur accroche au substrat est faible.

En ce qui concerne les procédés en plusieurs étapes, tout commence par le dépôt et la structuration en nanoparticules du catalyseur, suivis par l'injection des espèces carbonées pour la croissance des NTC. La structuration en nanoparticules de catalyseur peut se faire par démouillage d'une fine couche de catalyseur sous l'effet de la température [13], [103], par interaction entre la couche catalytique avec un plasma de H_2 ou de NH_3 [104],[105],[106],[107],[108],[109] ou encore par dépôt direct de nanoparticules par spin coating [110].

On distingue ensuite les procédés de CCVD classiques de ceux qui sont assistés par plasma (Plasma Enhanced Catalytic Chemical Vapor Deposition : PECCVD), eux-mêmes pouvant ensuite être classés selon le moyen dont on produit le plasma carboné suivant les différentes sources de plasma, comme décrit dans l'article de revue de Melchko et al. [111]. Enfin, il existe des techniques "originales" de production de NTC par CCVD comme celle de Aasmundtveit et al. [112],[85],[113] évoquée au paragraphe 1.3.2.

Cette approche du chauffage localisé s'applique à la microélectronique. L'astuce trouvée par Christensen et Englander et al. [114], [115] est de chauffer localement à 900°C un circuit intégré à l'aide d'un "microradiateur" intégré sur ce même circuit afin de réaliser la croissance locale des NTC. Le chauffage n'étant que local, le reste du circuit intégré ne subit aucun dommage. C'est un procédé compatible avec ceux de la microélectronique nécessitant des températures proches de l'ambiante. L'application visée est la réalisation de détecteurs, des NEMS (Nano Electro-Mechanical Systems), sur CMOS (Complementary Metal Oxide Semi-conductor). Cette approche permet l'intégration directe [86]. Le catalyseur utilisé est du fer, la source de carbone est du C_2H_2 et le gaz de transport est un gaz neutre, de l'Argon.

Sachant que l'efficacité de la croissance des NTC est liée à l'activité des catalyseurs, il est astucieux de trouver des techniques qui permettent aux catalyseurs de rester actifs le plus longtemps possible durant le procédé tout en gardant une efficacité de production de NTC la plus longue possible pour atteindre des hauteurs de NTC supérieures à $100\ \mu\text{m}$.

Les procédés de CCVD utilisant de la vapeur d'eau, nommés WACVD pour Water Assisted Chemical Vapor Deposition [116], [117], [118] produisent des SWCNT de plusieurs micromètres de haut, voire d'un centimètre avec le catalyseur Fe à 800°C . L'introduction de l'eau permettrait au catalyseur de rester actif plus longtemps.

On peut résumer les différentes techniques de croissance par le schéma 1.12 ci-dessous, schéma qui bien sûr n'est pas exhaustif.

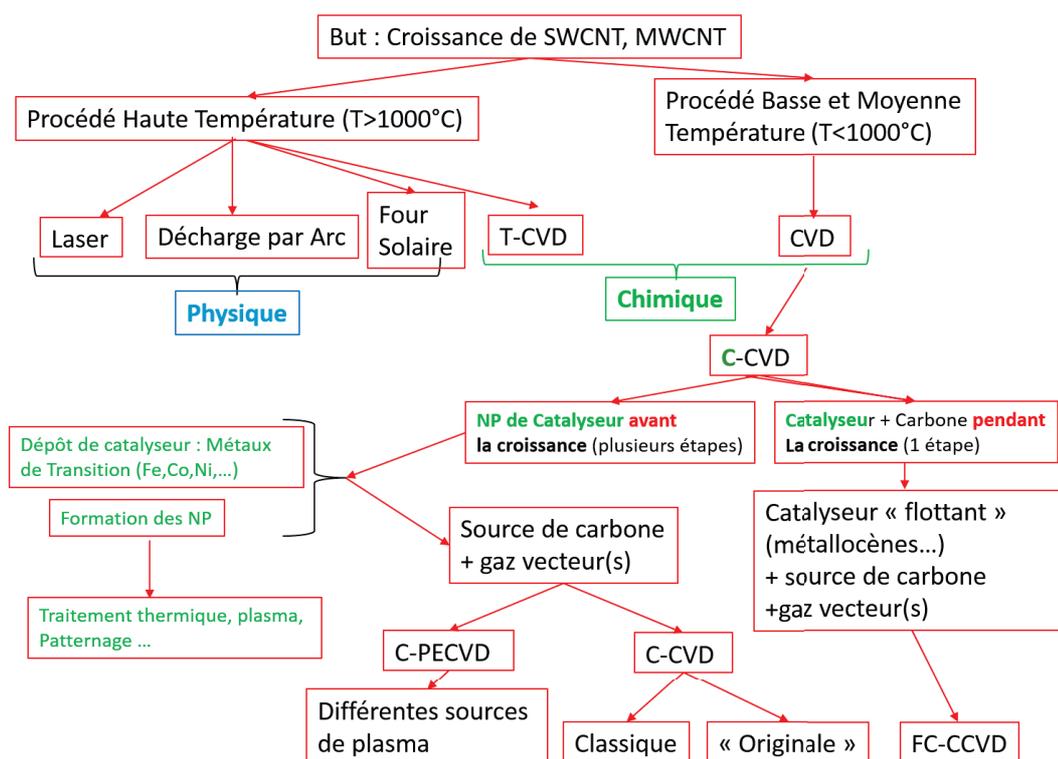


FIGURE 1.12 – Schéma général de classification des techniques d'élaboration des NTC selon la description donnée dans le manuscrit au paragraphe 1.4.

Enfin, pour ce qui est de la croissance par PECVD, les sources plasma utilisées avec succès et qui ont permis la croissance de NTC sont très variées : plasma DC [12], [119], plasma DC avec cathode creuse [120], décharge Corona [121], [122], plasma micro-onde pulsé [123] et continu [123], [124], [125], [126], [127], et plasma RF [1], [128].

Les applications visées dans notre cas concernent l'industrie de la microélectronique, et pour travailler sur des substrats conducteurs ou isolants, il ne faut pas de DC, ni de décharge Corona. Les sources de plasma habituellement utilisées en milieu industriel sont les sources RF.

Dans la partie 1.4.3.0, nous développerons les avantages et les inconvénients de l'utilisation d'un plasma pour la croissance de NTC.

1.4.3 Mécanisme de formation des NTC avec catalyseur

Nous avons vu au paragraphe 1.2 qu'il existe 3 types de structures de NTC, 2 sont semi-conducteurs, 1 est métallique. Nous cherchons à avoir des nanotubes capables de conduire l'électricité et la chaleur, nous désirons donc des NTC métalliques. Il serait plus intéressant de produire des SWCNT métalliques si l'on pouvait contrôler la chiralité des NTC, cependant, comme ceci reste encore assez délicat, nous produisons des MWCNT

pour augmenter les chances d'en avoir globalement conducteurs.

Différents modèles proposés pour les mécanismes de formation des SWCNT

De nombreux travaux théoriques couplés ou non à des analyses MET *in situ* et/ou XPS *in situ* ont été menés pour la compréhension des mécanismes de croissance des NTC. Nous ne parlerons ici que des mécanismes de croissance de NTC utilisant un catalyseur déposé sur un support.

On peut voir la croissance par CCVD des NTC comme un système composé de nanoparticules soumis à une forte température en présence d'espèces gazeuses contenant du carbone. Généralement, les nanoparticules de catalyseurs sont faites de métaux de transition comme le Fe, le Ni ou le Co, même si d'autres éléments ou composés ont prouvé leur efficacité en tant que catalyseur. Il est évident d'après la littérature que la taille, la forme des particules catalytiques ainsi que leurs interactions avec les autres composants du système jouent un rôle crucial dans la CCVD.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les mécanismes de croissance de NTC, MWCNT ou SWCNT, à partir de constatations phénoménologiques ou basées sur des simulations.

La première proposition de mécanisme apparaît au début des années 1970, Baker et al. [129] ont développé un modèle pour comprendre la croissance des nanofibres. Ces auteurs ont remarqué qu'en fin de croissance, la particule de catalyseur est localisée à la pointe du filament de carbone, et qu'une partie de la particule est liée chimiquement au carbone solide tandis que l'autre partie est directement exposée à l'atmosphère gazeuse de la chambre. Sur ces observations, Baker et al ont proposé le modèle VLS (Vapor Liquid Solid), modèle initialement développé par Wagner et al [130] pour expliquer la croissance de nanofils de silicium à partir de nanoparticules de catalyseurs (Au, Pt, Pd, Ag, Cu et Ni). Ce mécanisme comprend trois étapes successives. La première est l'adsorption et la dissociation des précurseurs de gaz carboné à la surface de la particule pour former des atomes élémentaires de carbone. La seconde est la dissolution des atomes de carbone dans le volume de la nanoparticule pour former par diffusion un carbure liquide métastable et diffuser dans la particule. Finalement, le carbone solide précipite en bas de la particule pour former un nanofilament de carbone. Baker explique l'extrusion du carbone solide par l'existence d'un gradient de température entre le haut de la particule et le bas, l'extrusion se faisant au niveau de la zone la plus froide de la particule, c'est à dire le bas.

Ce modèle a reçu un soutien massif pendant environ trente ans [131], [132]. La poursuite des travaux de recherche, l'observation *in situ* de la croissance, ainsi que la prise en compte d'autres considérations ont remis en cause la validité de ce modèle pour les NTC.

En effet, le problème principal vient de la seconde étape. L'hypothèse d'une force vectrice poussant les atomes de carbone à diffuser dans toute la particule et la formation d'un carbure n'est pas claire. Étant donné que la dissociation de nombreux hydrocarbures à la surface d'un métal est exothermique, l'explication de Baker pourrait rester valide, mais ces hypothèses sont invalides pour expliquer la croissance constatée de NTC quand

la dissociation de précurseur est endothermique, ce qui est le cas pour les alcanes [133], [134].

La force motrice pourrait être due à un gradient de potentiel chimique comme proposée par Tibbetts et al.[135], hypothèse qui pourrait être valide dans les rares cas où la particule est fondue, mais elle ne peut expliquer la croissance quand la particule est à l'état solide.

L'autre problème est l'existence ou non d'un carbure, qui est présent dans le mécanisme de croissance par VLS. L'existence d'un carbure a en effet été observée par imagerie MET et par diffraction de rayons X (DRX) en post croissance [136]. La formation de ce carbure pourrait survenir après la croissance, et ne pas participer à la croissance. Hofmann et Robertson [137], couplant des résultats de croissance de NTC obtenue sous microscopie HR-EMET (High Resolution Environmental Transmission Electron Microscopy) avec des analyses XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), ont pu suivre l'évolution chimique du catalyseur pendant la croissance. Ils ont montré que les NP de Fe et de Ni utilisées restaient dans un état métallique et actives pendant la phase de croissance des NTC.

De nombreux groupes [138], [139] ont suggéré que la diffusion du carbone a lieu en surface ou en sub-surface plutôt qu'en volume, ceci expliquerait d'ailleurs le caractère "creux" des NTC. Il a été montré expérimentalement et théoriquement que l'énergie d'activation pour la diffusion en surface est plus faible que celle de la diffusion en volume pour le Fe, le Ni et le Co [140], [141], [142], en accord aussi avec les simulations de [143] et [144] dans le cas du Ni.

Enfin, l'état liquide ou solide de la croissance pour le catalyseur est aussi un sujet de controverse. En supposant que l'état de la particule soit liquide, de nombreux auteurs ont cherché à abaisser le point de fusion du catalyseur pour améliorer la croissance des NTC. Il est intéressant de noter qu'en présence de carbone, le point de fusion peut décroître de plusieurs centaines de degrés pour les éléments ayant un point eutectique dans leur diagramme de phase avec le carbone (Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Re). En réduisant la taille des nanoparticules, on peut aussi s'attendre à diminuer leur température de fusion. Mais la présence d'un substrat en contact avec les particules peut aussi modifier ce point de fusion [145].

Il semblerait d'après des images en temps réel obtenues par HR-TEM *in situ* [146] de croissance de MWCNT avec le catalyseur Ni qu'il soit aussi possible de faire croître des NTC à partir de particules solides. Hofmann et al. à partir de leurs observations [137] et [147] MET HR *in situ* et XPS *in situ* concluent que la croissance de SWCNT à partir de particules de Fer solides est possible.

Ainsi aucun mécanisme n'est communément admis, il reste cependant une idée générale que les étapes de croissance sont les suivantes : il y a tout d'abord une décomposition et une adsorption chimique des molécules de gaz carboné à la surface de la particule catalytique ; il y a formation de carbone atomique par déshydrogénation ou dismutation du précurseur carboné. Ensuite, le carbone diffuse en surface ou en volume dans les particules jusqu'à la sursaturation en carbone, ensuite la phase de nucléation de demi-

fullerènes ou formation du "cap" à la surface des particules catalytiques. Et enfin, à partir de ces demi-fullerènes, la croissance des NTC apparaît. Ces étapes sont schématisées sur la figure 1.13. La cinétique de croissance des NTC ralentit et stagne avec la durée du procédé car le catalyseur encapsulé n'est plus aussi facilement en contact avec les atomes et/ou radicaux carbonés du gaz et donc n'est plus aussi actif.

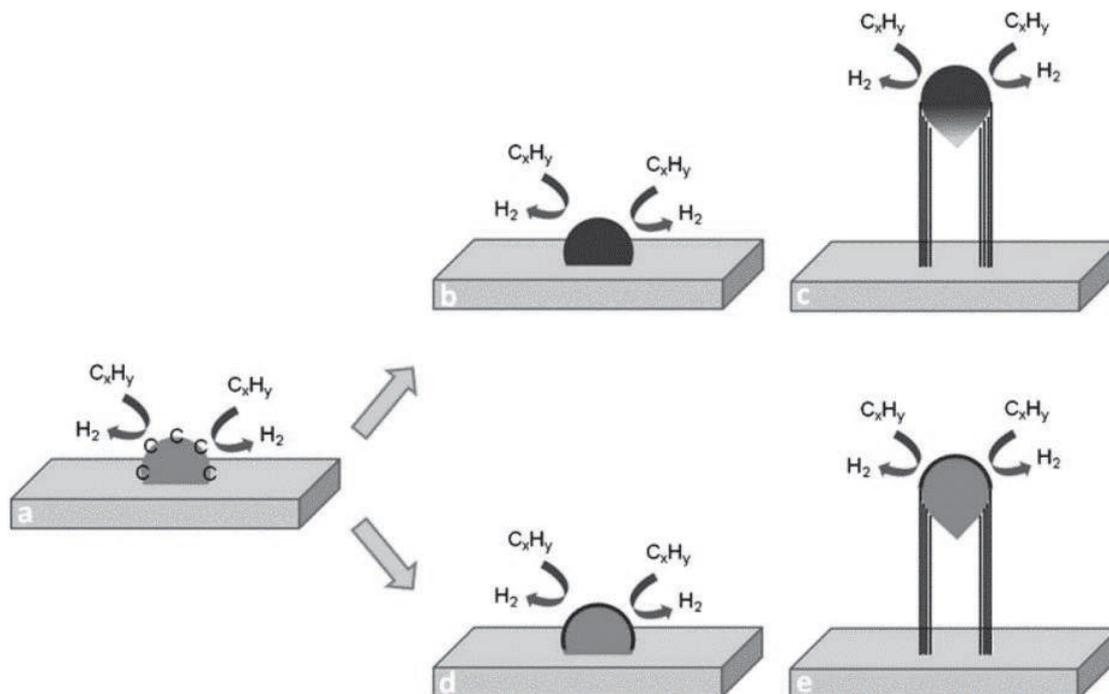


FIGURE 1.13 – Les 3 étapes possibles dans le mécanisme VLS : a) décomposition du carbone contenu dans les précurseurs gazeux à la surface de la particule de catalyseur, b) diffusion des atomes de carbone dans la particule et formation d'une solution solide, c) précipitation ou relargage du carbone à l'interface métal-support et formation de nanotubes. Une alternative du mécanisme est présentée en d) et e) assumant qu'il n'y a que la diffusion à la surface qui se fait.

De ce mécanisme, on peut distinguer trois régimes décrivant l'évolution de la croissance des NTC en fonction du temps.

Un premier régime correspond à une période d'incubation avec la formation du demi-fullerène dit chapeau ("cap").

Un deuxième régime correspond à une augmentation importante de la longueur du nanotube et enfin un troisième régime correspond à une vitesse de croissance beaucoup plus faible jusqu'à la stagnation de la croissance.

Ce troisième régime viendrait de ce que la communauté appelle "l'empoisonnement du catalyseur" [145], [148] ; il s'expliquerait par le fait que les atomes de carbone passent les sites actifs et réduisent, puis annihilent l'activité du catalyseur.

Plus récemment en 2013, il a été mis en évidence par Kim et al. [149] utilisant l'imagerie MET *in situ* que la fin de la croissance par CCVD de NTC à partir du catalyseur Fe (que ce soit dans le cas d'un mode "tip growth" ou "base growth") pouvait s'expliquer par la division de la particule de catalyseur initial en plus petites particules, qui pouvaient ensuite entièrement disparaître (figure 1.14).

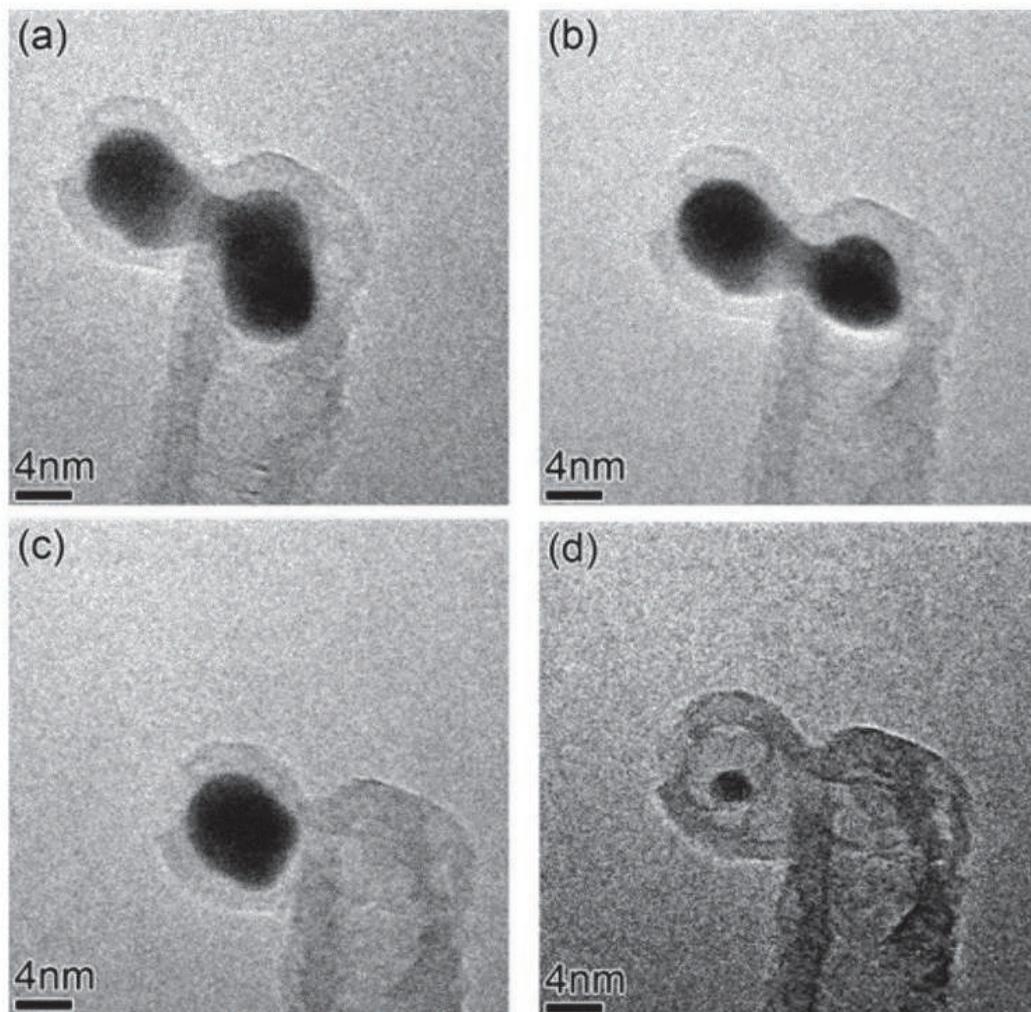


FIGURE 1.14 – Images MET *in situ* prises successivement de a) à d), montrant l'arrêt de la croissance d'un NTC individuel par dissolution de la particule de catalyseur (mode "tip growth") [149]

Mécanisme de formation des MWCNT

Les mécanismes de croissance des SWCNT ne peuvent être directement transférés aux MWCNT du fait de la simultanéité de la nucléation et de la croissance de plusieurs parois. Dai et al. [150] suggèrent que la formation du "cap" initial (ou chapeau initial) pourrait être suivie par la formation de chapeaux additionnels de diamètres plus petits à moins que l'énergie de courbure ne devienne trop grande dans le cas d'une particule de catalyseur de petit diamètre. Expérimentalement, il apparaît que les diamètres des MWCNT restent corrélés avec les diamètres des particules de catalyseur ce qui converge vers l'hypothèse émise par Dai et al.. Cependant, ces particules possèdent des formes variées. Aucun accord n'a été trouvé pour expliquer la façon dont les parois des nanotubes internes sont connectées à la particule comme on peut le voir sur l'image MET HR réalisée sur nos NTC au KIT à la figure 1.15.

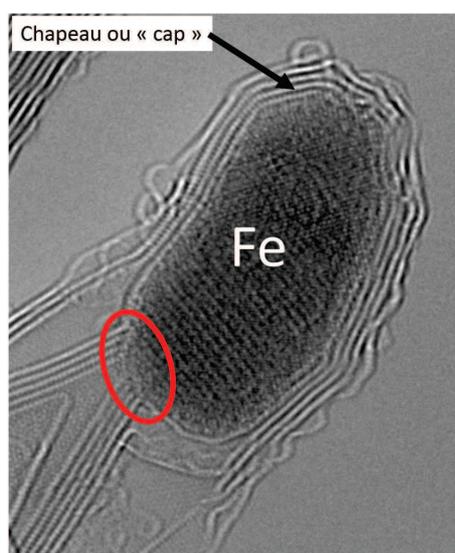


FIGURE 1.15 – Image MET HR d'une particule de Fe encapsulée dans un nanotube de carbone, on remarque la présence du chapeau et des feuillets de graphène issus de la particule de catalyseur (partie entourée en rouge)

De même, aucune conclusion claire n'existe quant au phénomène de diffusion du carbone dans les nanoparticules de catalyseur et la formation de feuillets de graphène intérieurs aux nanotubes externes reliés à la nanoparticule.

Moisala et al [148] ont calculé le point de fusion de plusieurs métaux de transition en fonction de la taille des particules, il est fait état que cette température de fusion décroît à partir d'une taille de particules inférieure à 10 nm. Les particules de métal devraient donc être inférieures à 3 nm pour être à l'état liquide ce qui donne des conditions initiales de procédé drastiques si on suppose que les mécanismes de croissance des MWCNT nécessitent bien une phase liquide. L'explication la plus probable serait que les atomes de carbone diffusent dans la particule portée à une température élevée ($>500^{\circ}\text{C}$) sans

qu'elle passe par l'état liquide et ne diffusent pas uniquement à la surface de la particule de catalyseur mais aussi sous la surface ("sub-surface"), dans les premières couches atomiques comme déjà énoncé précédemment.

C'est ce que proposent les auteurs Tessonier et al. [143], Rinaldi et al. [151] et Robertson [152].

Ce schéma serait plus probable car il a été montré qu'il y avait augmentation du diamètre des SWCNT avec l'augmentation du diamètre des particules de catalyseur correspondantes [151], voir figure 1.16.

Les chemins possibles pour la diffusion du carbone dans les particules de catalyseur sont représentés sur le schéma de la figure 1.16.

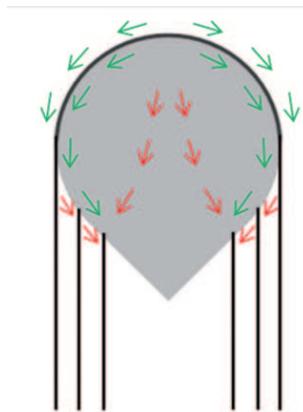


FIGURE 1.16 – Schéma montrant les chemins possibles pour la diffusion du carbone à l'intérieur des NP de catalyseur aboutissant à la croissance de MWCNT. Les flèches rouges représentent la diffusion du carbone en volume, et les flèches vertes par diffusion en surface et sub-surface. Il semblerait que la diffusion en volume soit bien moins favorable énergétiquement [143]

Enfin, plus récemment en 2014, pour conclure sur la complexité des mécanismes de formation des NTC suivant la taille des NP de catalyseur, l'équipe de Sugime et al. composée notamment de John Robertson [153], a évalué la cinétique et les mécanismes de croissance des tapis de NTC très denses et a proposé le schéma présenté à la figure 1.17 qui récapitule les possibilités de mécanismes pour leur croissance de tapis denses de MWCNT réalisés avec les catalyseurs du Co-Mo par CVD à 450°C.

Sur la figure 1.17, en a) et b) est schématisée la division d'un NTC en Y suite à la formation d'une nanoparticule de diamètre important qui s'est détachée du substrat en raison de la force exercée par les NTC continuant de croître aux alentours : "lift-off".

En c) une "petite particule" dont le diamètre correspond au diamètre des NTC a migré dans le NTC.

En d), des NTC se sont détachés de leur substrat et de la particule à leur extrémité du fait du "lift-off".

En e), des petites particules se sont détachées des NTC.

En f), des grosses particules sont encore attachées au substrat, dont une partie a migré dans les NTC.

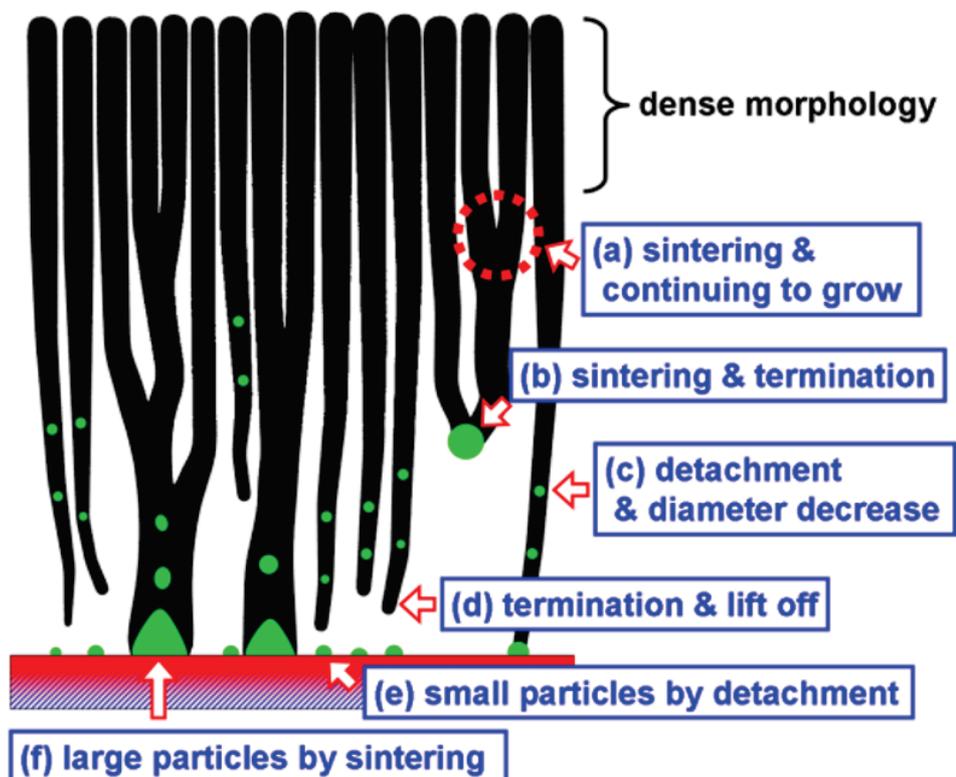


FIGURE 1.17 – Schéma de la croissance de tapis de NTC, (a-f) phénomène possible en relation avec la fin de la croissance, [153].

Différence entre CVD et PECVD : apport de la PECVD, limites

Pour la CVD, la croissance des NTC se fait uniquement grâce à l'apport d'énergie thermique. Avec la CCVD, la dissociation des hydrocarbures est facilitée par le catalyseur ce qui permet de diminuer l'apport thermique pour la croissance des NTC.

En PECVD, le champ électromagnétique haute fréquence forme des espèces ionisées et excitées, des électrons et des radicaux libres, qui en combinaison avec les espèces réactives gravantes issues de gaz comme l'hydrogène, l'oxygène ou l'ammoniac augmentent de façon significative l'adsorption et la dissociation des hydrocarbures [154].

Les atomes de carbone adsorbés diffusent soit sur la surface des particules de catalyseurs, soit dans le volume du catalyseur. Un des avantages dans l'utilisation couplée des plasmas serait de diminuer la température de synthèse. Le substrat immergé dans un plasma de gaz carboné est soumis à un flux d'ions énergétiques accélérés à travers la gaine qui se forme à sa surface, et qui assure un apport d'énergie au niveau des particules catalytiques. Cela diminue d'autant l'apport d'énergie thermique, nécessaire à l'activation de la diffusion du carbone dans les catalyseurs, puis à la nucléation et à la croissance des NTC.

Un autre intérêt de la présence du plasma concerne l'orientation des NTC perpendiculairement à la surface du substrat.

On obtient des tapis de NTC verticalement alignés (acronyme : VACNT pour Vertically Aligned Carbon Nanotubes). Le champ électrique généré dans la gaine entourant le substrat, serait responsable de l'orientation des NTC pour former des VACNT.

Ainsi les auteurs Bower et al. [11] montrent cet effet du plasma avec le catalyseur Co. Durant la croissance des NTC, en alternant une phase de plasma micro-onde d'acétylène et d'ammoniac, ils obtiennent des MWCNT alignés. Sans plasma (en mode CCVD thermique), ils obtiennent des MWCNT orientés aléatoirement. De même l'effet du plasma sur l'alignement des NTC a été montré par les auteurs Bell et al. [12] qui utilisent un plasma DC d'acétylène dans de l'ammoniac et le catalyseur Ni pour leur croissance.

Par ailleurs, les auteurs des travaux cités en référence ([112], [85], [113]) évoqués au paragraphe 1.4.2, effectuant la croissance de NTC par CCVD avec catalyseur Fe, appliquent un champ électrique pour orienter la croissance des NTC dans la direction du champ.

Cependant, l'alignement pourrait aussi être expliqué par les contraintes que subit la nanoparticule de catalyseur au moment de la croissance comme l'explique Mayyappan et al. [10] ainsi que Merkulov et al. [155]. Ainsi un gradient de contrainte mécanique d'un côté ou de l'autre de la NP, orienterait préférentiellement la croissance dans une direction comme on peut le voir sur la figure 1.18.

Dans le plasma, les espèces hydrogénées régulent la croissance des NTC en gravant le carbone amorphe produit durant la croissance et nuisant à la qualité du tapis produit.

L'utilisation de gaz gravant est indispensable.

Dans la thèse de Hong [156], des films minces de carbone amorphe ont été obtenus à partir d'un plasma de gaz carboné sans ajout de catalyseur et à température ambiante, ce qui semble indiquer que la formation de carbone amorphe est privilégiée par rapport

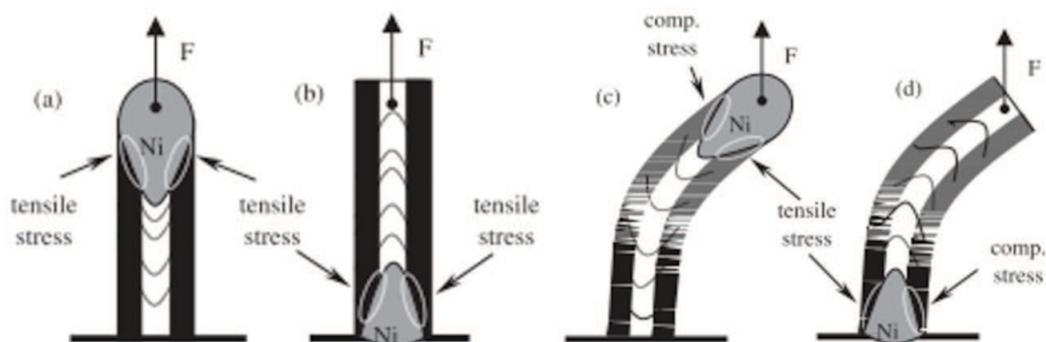


FIGURE 1.18 – Mécanisme d'alignement des NTC proposé par Merkulov et al. [155] prenant en compte les contraintes appliquées sur le catalyseur.

aux NTC, dont la croissance nécessite la présence d'un catalyseur et une température suffisante. Ainsi le précurseur carboné (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 ,...) doit être dilué dans un agent gravant (H_2 , NH_3 ...) dont le rôle est de graver le carbone amorphe indésirable susceptible d'enrober les particules catalytiques ou de se redéposer sur les tapis de NTC, de limiter leur croissance et leur qualité et ainsi d'empêcher l'adsorption du carbone donc la croissance des NTC.

Il s'agit par un dosage étudié des flux de gaz carboné et de gaz gravant, de contrôler l'apport d'atomes de carbone à la surface des catalyseurs portés à une température supérieure ou proche des $500\text{ }^\circ\text{C}$ pour provoquer la diffusion du carbone dans le catalyseur ce qui conduira à la croissance des NTC.

Cette gravure est susceptible aussi d'attaquer les NTC synthétisés, il est donc nécessaire de ne pas travailler à trop grande dilution du gaz carboné, ce qui conduirait à la destruction des NTC synthétisés.

Structures obtenues : "Bamboo-like", "MWCNT"

On observe de nombreuses structures de carbone apparentées aux NTC comme évoqué dans la partie 1.2.1. Nous avons observé principalement deux types : "Bamboo-like" (figure 1.5 k) et "MWCNT" (figure 1.5 c)). Pour expliquer l'obtention d'une structure plutôt qu'une autre, les raisons avancées par les auteurs sont la taille des particules de catalyseur [140], l'affinité substrat/catalyseur [157], l'état solide/liquide des particules [124], la solubilité du carbone dans les particules [145]...

Ces paramètres n'étant pas indépendants les uns des autres, il est difficile d'en extraire des tendances. En effet les auteurs Bartsh et al. [124] émettent l'idée que la nanostructure des NTC est gouvernée par l'état métastable de la particule. Ces auteurs supposent que la particule est dans un état d'équilibre instable (métastable) qui est fonction de la taille des particules, de la température de dépôt, du temps de dépôt... et que le changement de cet état métastable vers un état d'équilibre plus stable conditionne la structure finale des NTC. Or, expérimentalement, contrôler uniquement un seul de ces

paramètres n'est pas chose aisée.

On pourrait penser que la structure "bamboo-like" (figure 1.5 k), (comportant des cloisonnements, présentant des feuillets horizontaux et verticaux..) présente des propriétés de conduction électrique moins élevées ou au moins différentes de celles de la structure MWCNT (figure 1.5 c)). Cependant ceci n'est pas démontré et aucune structure n'est à préférer pour l'application visée.

Mode de croissance : "Tip growth" et "Base growth"

Indépendamment de la structure finale et de la technique de croissance (PECVD, CCVD), on observe deux modes de croissance, le mode "tip growth" (par le sommet) et le mode "base growth" ou "root-growth" (par la base; la racine). Ces modes seraient dus principalement à l'interaction catalyseur/substrat cf figure 1.19, à la taille des particules et à la stabilité du carbone dissous dans le catalyseur [145].

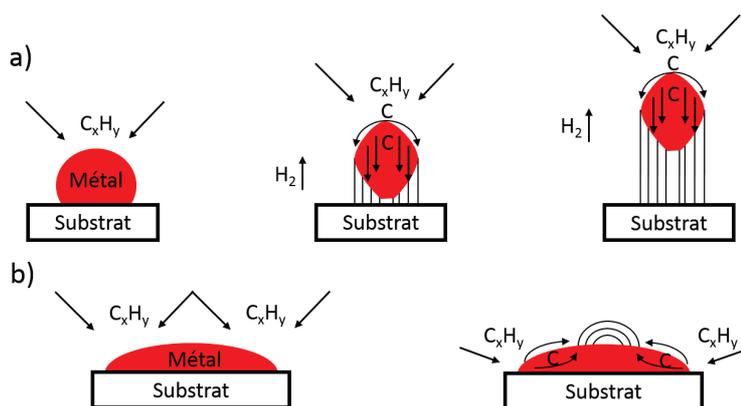


FIGURE 1.19 – Mécanisme largement accepté pour la croissance des NTC a) "Tip" growth", b) "base growth"

Par des observations TEM *ex situ*, et du fait de la préparation nécessaire pour réaliser la croissance, il est difficile de savoir si l'on se trouve dans un mode de croissance "base" ou "tip". Cependant, si l'on observe une particule encapsulée dans le nanotube d'où partent des feuillets de graphène [15], il est plus probable que l'on soit en présence d'un mode "tip growth" plutôt que d'un mode "base growth", même s'il est possible qu'au cours de la croissance la particule se scinde comme observé par imagerie MET *in situ* [149] et que les deux modes de croissance aient coexisté, ce qui est plausible tant que le catalyseur reste actif et qu'il reçoit du carbone, comme l'expliquent les auteurs des références [152] et [158].

1.4.4 Principaux paramètres influençant la croissance

La description de la croissance de nanotubes est particulièrement complexe du fait des nombreux paramètres intervenant, et dépendant les uns des autres.

Les paramètres les plus importants sont ceux qui influencent la croissance dans ses premiers instants. Ainsi, la nature, la qualité du catalyseur, la taille des NP et la température du procédé sont les paramètres primordiaux. Une fois l'obtention d'un catalyseur actif et la croissance commencée, il faut éviter l'empoisonnement du catalyseur pour obtenir des NTC les plus hauts possible.

Nature, qualité, propriété catalytique du métal de transition

Les catalyseurs utilisés sont en général des métaux de transition, les plus utilisés étant le fer (Fe) [159], [160], le cobalt (Co) [160], [161] et le nickel (Ni) [159], [160].

Il est aussi possible d'utiliser du cuivre (Cu) [162], du platine (Pt) [163], ou des mélanges de deux catalyseurs chrome et cobalt (Cr+Co), palladium et cobalt (Pd+Co), ou platine et cobalt (Pt+Co) [164].

Yuan dans son article [165] a réussi à faire croître des SWCNT horizontalement alignés avec une grande variété de métaux Fe, Co, Ni, Cu, Pt, Pd, Mn, Mo, Cr, Sn, Au, Mg, et Al par CCVD utilisant du méthane et de l'hydrogène.

L'utilisation de ces différents catalyseurs n'a pas le même coût ni la même efficacité, ou la même application visée. Les catalyseurs les plus efficaces et utilisés restent le Fe, le Ni et le Co.

John Robertson [152] par un modèle numérique explique la différence d'efficacité des catalyseurs par le remplissage des orbitales d de ces métaux et par les différentes étapes de CVD intervenant dans la croissance des NTC. Il obtient ainsi le fameux "volcano plot" qui est la représentation graphique de l'efficacité du catalyseur en fonction des énergies des orbitales d de ces métaux. De cette représentation, il explique que les métaux nobles sont inefficaces car ils dissocient pauvrement les hydrocarbures, les premiers métaux de transition sont inefficaces car leurs sites de surface sont bloqués par le carbone absorbé et ne libèrent pas de NTC, tandis que les catalyseurs optima dissocient aisément les hydrocarbures et libèrent les NTC.

Le métal de transition utilisé doit être actif d'un point de vue catalytique, il semblerait d'après de nombreuses études [108], [148], [157], [166], [167], que le catalyseur doit être sous forme métallique (c'est à dire non-oxydé) au moment de la croissance des NTC, la qualité du dépôt du catalyseur est donc primordiale.

Ceci a été montré dans l'article de Moiala et al. [148] pour une croissance de SWCNT à partir du catalyseur Fe.

Par analyses XPS (X-Ray Photoelectron Spectrometry) et NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) [168] *ex situ* dans le cas d'une croissance de MWCNT par PECVD micro-onde, il est montré que le catalyseur Ni ne doit pas être oxydé pour que la croissance ait lieu.

Ainsi pour créer des motifs de NTC, Lee et al. [169] ont oxydé le Ni de manière localisée afin de ne faire croître les NTC que dans les zones non-oxydées.

Les modèles de mécanisme de croissance des NTC sont unanimes sur la présence d'une étape primordiale de diffusion du carbone dans les nanoparticules. Ainsi, favoriser la diffusion du carbone favorise la croissance. Il a été constaté que des NP de taille trop importante ne permettaient pas l'obtention de NTC de hauteur supérieure au micron [145].

La taille des NP est un paramètre très important qui dépend de l'étape de structuration du film de catalyseur déposé sur le substrat. Dans une précédente étude [14], où les NP ont été obtenues par démouillage d'une couche très mince (dizaine de nanomètres) de catalyseur sur le substrat, il a été montré que l'interaction substrat/catalyseur jouait un rôle majeur dans la formation et la taille finale des nanoparticules et de ce fait dans la croissance des NTC.

Ainsi les travaux de Neyts et al. [170] montrent que l'activité du catalyseur, dont dépend l'efficacité de la croissance des NTC, est fortement liée à la taille des NP. Pour obtenir des NTC longs, cette activité doit perdurer au cours de la croissance, il faut éviter l'empoisonnement du catalyseur, dû au dépôt de carbone amorphe [143], sous-produit des réactions du plasma.

Un paramètre influençant fortement l'activité du catalyseur et donc la diffusion du carbone, ainsi que la restructuration des particules, est la température. Plus celle-ci est élevée et plus les NTC seront à la fois hauts, et de meilleure qualité (sans défauts structuraux). Cependant pour une application en microélectronique, nous devons réduire la température de croissance depuis 700°C où les travaux précédents montrent l'obtention de tapis de qualité acceptable à une température de l'ordre de 400°C où jusqu'ici aucune croissance n'a été obtenue dans notre bâti.

Conclusion :

Les mécanismes intervenant pour la croissance des NTC étant fonction de paramètres fortement corrélés, il y a de nombreux effets de synergie. Il est très difficile de dissocier l'influence d'un paramètre par rapport aux autres, ainsi que de les contrôler, ce qui montre la complexité du travail à réaliser. Néanmoins dans notre étude, les paramètres retenus car influençant fortement la croissance sont : la température du procédé, la taille du catalyseur ainsi que la nature du couple catalyseur/substrat.

1.5 Problématique et contexte

1.5.1 Contexte

Les appareils de la vie quotidienne disposent de plus en plus d'électronique, de fonctionnalités et sont à la fois de plus en plus performants et de tailles de plus en plus petites. Par exemple :

- Les téléphones portables possèdent des fonctions d'organisateur, de navigation, de téléphone, d'envoi d'email...
- les ordinateurs permettent le stockage de masse, les transactions...et sont devenus des "smart phones"
- les voitures ont les fonctions de radio, de navigation intégrée; la maintenance est réalisée avec une valise de diagnostics qui trouve la défaillance grâce à des capteurs intégrés partout dans la voiture,
- les télévisions ont des fonctions de programmation intégrées, permettent une grande interactivité avec le monde
- l'éclairage se fait de plus en plus avec des DEL (Diode ElectroLuminescente),

Ces produits de grande consommation nécessitent des composants issus de la micro-électronique : des puces. Elles sont soumises à de fortes contraintes, et implicitement il est nécessaire d'améliorer les matériaux existants, ou de rechercher des matériaux, des procédés répondant aux critères de plus en plus exigeants en termes de performances, de rentabilité, ou de réalisation.

Fabrication des puces : Front End Of Line et Back End Of Line

Fabriquer une puce électronique revient à réaliser sur quelques centimètres carrés de surface et quelques micromètres d'épaisseur un assemblage d'une multitude de composants interconnectés simultanément, pour des milliers voire des milliards d'exemplaires identiques.

En partant d'une plaquette d'un semi-conducteur, majoritairement du silicium, il est nécessaire de réaliser une succession de plus de quatre cents étapes. Ces étapes consistent en des empilements de couches (diélectriques, conductrices, semi-conducteurs...), au façonnage de ces couches (photolithographie, gravure, polissage, traitements thermiques...) et au nettoyage entre les différentes étapes. Le nettoyage représente plus de 60% de l'ensemble des étapes.

La fabrication de la puce est réalisée en deux grandes parties : le front-end et le back-end. Le front-end of line ou FEOL, représente les étapes de fabrication des transistors MOS et des contacts, ce sont des étapes à haut budget thermique (température supérieure à 1000°C), puis le back-end of line ou BEOL, est la fabrication des interconnexions des transistors entre eux : 8 niveaux de métallisation actuellement (12 niveaux sont envisagés); étapes à bas budget thermique (température inférieure à 500°C) pour ne pas détruire les réalisations précédentes.

Une fois les puces réalisées à partir des wafers, il faut les séparer puis les connecter pour les rendre fonctionnelles, ceci revient à relier le circuit intégré appartenant au

monde de la microélectronique, à celui de l'utilisateur appartenant au monde de la macro-électronique, cette phase est nommée "packaging" ou "mise en boîtier des puces".

Mise en boîtier ou "packaging" des puces

Le packaging est la science permettant d'établir des interconnexions et un environnement opérationnel convenable pour des circuits électroniques ou des systèmes. C'est l'interface entre le cœur du système proprement dit (monde du "micro" et du "nano") et l'environnement (le "macro" monde).

Le packaging d'une puce est constitué des éléments suivants représentés à la figure 1.20 :

- la puce
- l'embase
- les interconnexions (connexions puce-embase)
- le matériau d'encapsulation (résine époxy...) protecteur
- le capot de protection.

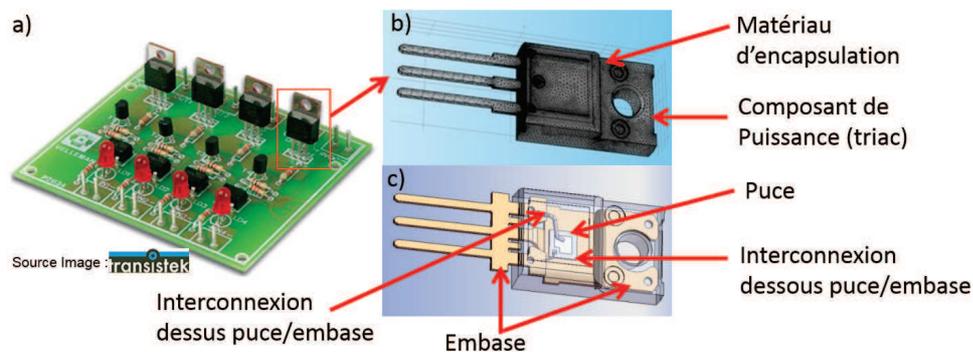


FIGURE 1.20 – a) Photographie d'un système de packaging assemblé (carte avec différents composants), b) Schéma 3D composant de puissance (triac ou diode), c) Schéma 3D d'un triac vue de l'intérieur

La fonction première d'un boîtier consiste à protéger la puce de l'environnement extérieur.

Les fonctions principales d'un mode de packaging sont donc :

- l'interconnexion des composants,
- l'alimentation électrique des circuits,
- la distribution des signaux,
- la dissipation de la chaleur,
- la protection des puces,
- l'isolation contre les éléments nuisibles de l'environnement, notamment l'humidité et le rayonnement,
- offrir le support mécanique pour la puce.

Il existe quatre niveaux de packaging en microélectronique :

- le niveau 0 qui consiste à faire les interconnexions sur le wafer (chez le fondeur), assez proche du BEOL. Parfois, le BEOL est inclus dans le "packaging". On réalise un composant fini.
- le niveau 1 qui consiste à interconnecter les composants entre eux sur le module (fondeur, utilisateur), on réalise des sous-ensembles de composants.
- le niveau 2 qui consiste à interconnecter des modules entre eux sur une carte (assembleur). C'est l'assemblage de plusieurs composants.
- le niveau 3 qui consiste à interconnecter des cartes entre elles sur des équipements (systèmeur). C'est la réalisation d'un équipement spécifique.

Ces niveaux de packaging sont représentés à la figure 1.21.

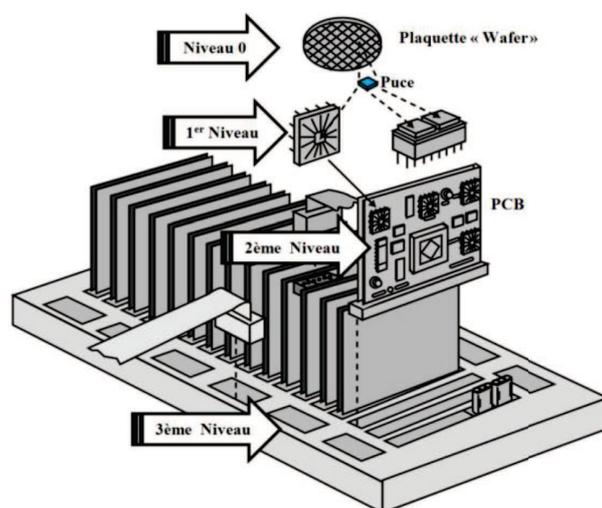


FIGURE 1.21 – Illustration des niveaux de packaging en électronique [171], le "wafer" est le nom de la plaquette de silicium comprenant les puces qui elles-mêmes contiennent les composants. PCB signifie "Printed Circuit Board" et est un circuit électronique permettant de relier électriquement un ensemble de composants électroniques

La "loi empirique de Moore" prédit que la densité d'intégration des transistors double tous les 18 mois, et la densité de puissance double tous les 36 mois. Ainsi la complexification et la densification des circuits imposent aux matériaux composant les puces de fortes contraintes électriques, thermiques et mécaniques afin de remplir leurs fonctions. D'autre part, la densification et la complexification des circuits étant telles, que la miniaturisation atteint ses limites physiques : il est difficilement envisageable de passer la barre du 5 nm de finesse de gravure (fin de la "loi de Moore"). A cette échelle, les comportements de la matière ne sont plus les mêmes et les coûts explosent. Ainsi de nouveaux concepts architecturaux (le "More than Moore") sont apparus, comme par exemple l'empilement des puces pour limiter l'encombrement.

Ainsi les connexions entre puces doivent surmonter une haute densité de courant, de puissance pour alimenter les milliers de transistors présents dans une seule puce, évacuer la chaleur que produit la puce en fonctionnement, et résister mécaniquement au transport et aux manipulations.

Le bon concept de packaging correspond au meilleur compromis : vitesse/puissance/dimension/coût faisant intervenir de nombreuses disciplines comme l'électricité, la thermique, et la thermomécanique... et de nombreux matériaux de type différents : céramiques pour les boîtiers et les substrats... (Al_2O_3 , BeO, AlN, SiC, TiO_2 ...), polymères organiques pour les enrobages, adhésifs... (résines époxy cyanoacrylates...), métaux et alliages métalliques pour les brasures, les pistes d'interconnexion... (SnPb, SnAg, AuSn, AuSi, SnAgCu, Cu, AlCu...)

Il est sans cesse nécessaire de développer des matériaux plus performants capables de résister aux contraintes évoquées précédemment et ce à tous les niveaux d'un dispositif assemblé.

Par exemples, les puces sont actuellement faites à base de silicium, or la limite théorique du Si en température est de l'ordre de 150°C pour des composants haute tension (tension de claquage d'environ 1000 V), contre 250°C environ pour des composants basses tension (tension de claquage inférieure à 100 V). Pour des tensions supérieures à 200V et des températures excédant 200°C , l'utilisation de matériaux semi-conducteurs à large bande interdite (WBG : Wide Band Gap), à savoir le nitrure de gallium (GaN), le diamant ou le carbure de silicium (SiC) est donc nécessaire et fait l'objet de nombreuses recherches.

Pour les interconnexions entre puces ("intégrations 3D") ou pour les interconnexions des puces sur leurs embases ("die attach"), du fait des propriétés exceptionnelles théoriques des NTC dans trois domaines (électrique, thermique, et mécanique), ils pourraient être un candidat de remplacement des matériaux d'interconnexion déjà existants.

1.5.2 Objectifs du projet "ConnectiC"

Le travail de thèse s'inscrit dans une collaboration de recherche entre le LMR, le GREMI et ST Microelectronics Tours dans le cadre d'un projet Région Centre qui porte le nom de ConnectiC.

Les marchés de la nanotechnologie sont en pleine expansion, particulièrement en microélectronique du fait de la réduction programmée des composants (loi de Moore) et de la recherche associée qui en découle.

L'industrie des systèmes micro-électroniques s'est orientée vers une technologie d'empilement de puces pour limiter l'encombrement, c'est à dire qu'elle vise à tirer le meilleur parti des technologies existantes en utilisant de nouveaux concepts architecturaux ("More than Moore"). Lorsqu'on souhaite augmenter le nombre de puces à superposer, on peut reporter les points de connectique sur la face arrière de la puce afin de faciliter la superposition des composants et réduire la longueur des connexions (figure 1.22 b). Ceci est possible grâce à des réseaux d'interconnexions surfaciques. Les puces sont connec-

tées entre elles par des petites billes d'alliage métallique appelées "bumps". Ces réseaux d'interconnexion permettent de transférer le signal électrique de la face avant de la puce vers sa face arrière, ils ont pour rôle aussi de dissiper la chaleur dégagée par les puces électroniques (0.4 W.mm^{-2} soit $4 \times 10^5 \text{ W.m}^{-2}$). Les propriétés électriques sont donc liées très fortement aux propriétés thermiques et doivent être étudiées simultanément. De plus les "bumps" doivent être suffisamment résistants d'un point de vue mécanique, pour lier deux puces tout en supportant la densité de courant et l'élévation de température qui en découle.

La connexion à l'aide de "bumps" assure, en une seule étape, le positionnement, l'attache et la connexion de la puce sur son support. Actuellement, ces billes sont en Sn/Ag/Cu (SAC) ou en Cu/Cu₆Sn₅/Cu. Ce type d'interconnexion trouve également ses limites lorsque la densité de courant augmente.

Mis à part la connexion inter-puces, les interconnexions entre les puces et les embases (figure 1.22 a) sont aussi soumis à de fortes densités de puissances. Les matériaux composant ces interconnexions étaient à base de plomb, or une directive européenne RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electric equipment) entrée en vigueur en 2006 sous l'égide du Parlement européen vise à réduire l'utilisation de substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, le plomb fait partie de ces substances. Des interconnexions sans plomb prometteuses utilisent des alliages métalliques autres que le PbSn comme les alliages Sn/Ag/Cu (SAC), Bi/Sn ou encore In/Sn. Ces connexions trouvent leurs limites quand la densité de puissance augmente. Par exemple, pour des tests de cyclages thermiques de grande amplitude, les matériaux subissent de très fortes contraintes thermomécaniques, et au cours du temps, la fatigue et le durcissement des métallisations entraîne le décollement des puces sur les embases, ou des fissuration des céramiques.

L'utilisation de nouvelles technologies d'interconnexions permettant d'accroître les performances électriques, thermiques et thermoélectriques des composants paraît cruciale.

Les NTC pouvant théoriquement supporter de fortes densités de courant, être très bons conducteurs électriques et thermiques, et avoir de bonnes propriétés mécaniques, ils peuvent offrir une alternative à l'emploi actuel de ces matériaux dans le cadre du packaging en micro-électronique de puissance.

Dans le projet ConnectiC, il s'agit de déterminer les bénéfices électriques, thermiques et/ou mécaniques des NTC par rapport aux matériaux actuellement utilisés pour deux types d'interconnexions :

-pour remplacer les brasures pour le "die attach" : si les performances électriques et/ou thermiques sont améliorées ou bien si les performances thermomécaniques sont améliorées (figure 1.22 a)).

-pour remplacer les "micro-interconnexions" (intégration 3D) : à condition que la conductivité thermique soit améliorée et que les performances électriques et mécaniques soient au moins identiques (figure 1.22 b)).

Les deux types d'interconnexions ne font pas intervenir les mêmes contraintes sur les

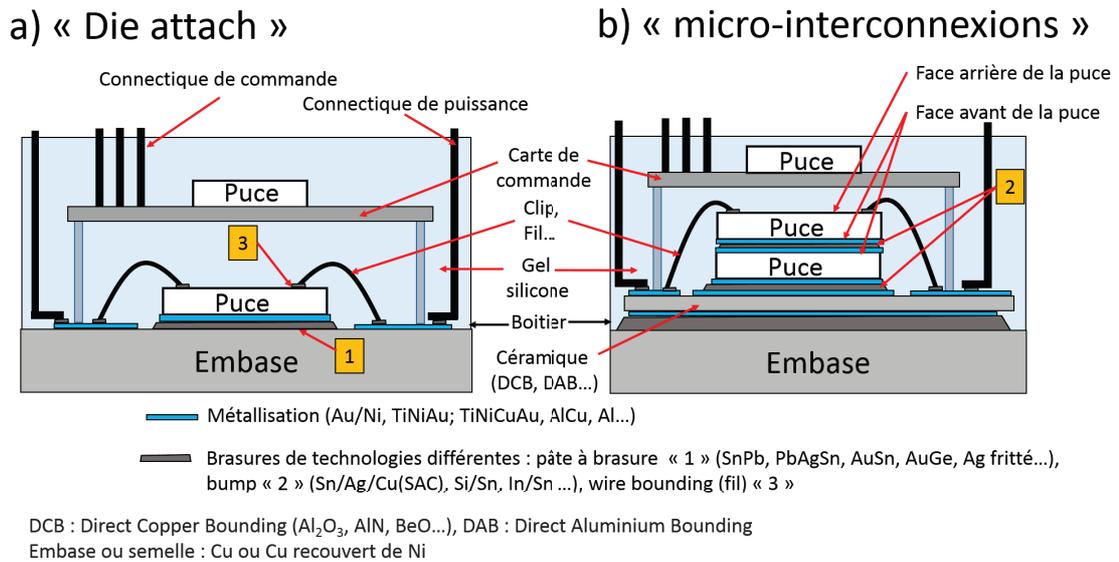


FIGURE 1.22 – Exemple de schémas vu en tranche de structure de module de puissance montrant les deux types d'interconnexions sur lesquels nous avons travaillé pour intégrer les tapis de NTC

matériaux, des exemples de schéma d'assemblages sont donnés à la figure 1.22.

Dans le cas de "die attach", il s'agit de réaliser une connexion entre une puce en silicium et une embase métallique à l'aide de tapis de NTC. Dans le cas des "micro-interconnexions" pour l'intégration 3D, il s'agit de réaliser des connexions entre deux puces de silicium.

Dans tous les cas, la compatibilité des NTC avec les procédés d'assemblage doit être appréhendée.

L'exemple d'application choisi par ST Microelectronics est un composant de puissance (triac ou diode) comme on peut voir en exemple à la figure 1.20.

Afin de répondre aux exigences des procédés utilisés dans la microélectronique, un autre objectif très ambitieux a consisté à réaliser des NTC à température de procédé inférieure à $500^{\circ}C$, denses d'une longueur comprise entre 4 et 10 micromètres. Ceux-ci doivent présenter les meilleures performances possibles sur des substrats conformes pour la microélectronique. Il s'agit ensuite de les caractériser, électriquement, thermiquement et mécaniquement. Cette caractérisation reste un défi technologique.

Le but ultime du projet est l'assemblage d'une connexion utilisant des NTC, et de comparer les comportements électriques, thermiques, et mécaniques de ces dispositifs à des dispositifs analogues utilisant des brasures d'alliages métalliques.

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse est de type recherche amont puisqu'il s'agit d'aider à la compréhension des mécanismes de croissance des NTC. En effet les études précédentes montrent des différences de croissance selon les paramètres expéri-

mentaux et une étude plus approfondie peut permettre de mieux maîtriser ces croissances afin de rendre le procédé reproductible. C'est ainsi que nous avons eu recours à des outils de caractérisation de haute performance comme le synchrotron de Berlin pour le NEXAFS et XPS ou le MET HR du KIT, pour suivre ces croissances de NTC. Mais nous avons aussi développé un partenariat avec le CEMHTI pour la mise en place d'un diagnostic *in situ* utilisant la spectroscopie Raman.

Par ailleurs, nous nous sommes aussi intéressés à la fonctionnalisation des tapis de NTC par traitement plasma pour élargir le champ d'applications.

En effet, la fonctionnalisation permet par exemple de modifier le caractère hydrophobe des NTC pour les rendre hydrophiles, ce qui permettrait notamment l'adhésion des NTC aux substrats pour les interconnecter.

1.5.3 Positionnement du procédé par rapport à l'état de l'art

Le procédé du GREMI se "range" donc au niveau des procédés basse et moyenne température, à plusieurs étapes successives. La production des NTC est faite par CCVD assistée par plasma RF que l'on pourrait qualifier de PECCVD (Plasma Enhanced Catalytic Chemical Vapor Deposition).

L'intérêt du réacteur et du procédé PECVD du GREMI, est d'une part l'utilisation d'un plasma pour obtenir des températures de procédé basses (inférieures à 700°C), ainsi que des NTC alignés du fait du champ électrique dans la gaine du plasma au niveau du substrat. L'utilisation d'une source Radio Fréquence permet d'utiliser tout type de substrat (métallique ou isolant). Les sources RF sont par ailleurs très utilisées dans l'industrie, ce qui reste un avantage pour une application future par transfert de technologie chez l'industriel même si ce n'est pas le but de cette thèse. Il est possible de réaliser toutes les étapes de procédé, du dépôt de catalyseur à la croissance, ainsi qu'à la fonctionnalisation dans une seule et même enceinte, en environnement contrôlé. Enfin, le réacteur ayant été conçu en laboratoire, il présente une plus grande adaptabilité et flexibilité qu'un réacteur de conception purement industrielle. Le procédé et le réacteur seront présentés dans le chapitre 2.

1.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons vu ce qu'étaient les NTC, leurs structures et les différentes formes existantes et rencontrées dans la littérature. Puis nous avons vu les propriétés qu'ils possèdent et les avons comparées à d'autres matériaux plus communs montrant leur caractère exceptionnel. Nous avons présenté un aperçu bref des applications qui pouvaient en découler, nous rendant compte qu'une application donnée nécessitait un type de nanotube particulier SWCNT ou MWCNT et comprenait des contraintes données sur les méthodes d'élaboration, dans notre cas : la température de procédé.

Suite à cela, nous avons passé en revue les méthodes d'élaboration des NTC existantes, ainsi que les mécanismes de croissance que ce soit pour les SWCNT ou les MWCNT, extrayant ainsi les principaux paramètres pouvant influencer l'élaboration. Enfin, nous

avons présenté la problématique et le contexte du projet, ainsi que le positionnement à la fois du procédé et des propriétés voulues des NTC, tout en élargissant le champ d'applications possibles avec la fonctionnalisation.

Chapitre 2

Dispositif expérimental et moyens de caractérisation utilisés pour les NTC

Le dispositif expérimental utilisé a été mis en place au GREMI lors de la thèse de Sébastien Kouassi effectuée en partenariat avec ST Microelectronics (Tours) et soutenue en 2008 [16].

Elle avait pour but d'évaluer la possibilité d'utiliser des NTC en remplacement du cuivre pour les vias à fort facteur d'aspect. Une seconde thèse en partenariat avec ST Microelectronics soutenue en 2010 par Hermance MBITSI, [17], avait pour but de déterminer un procédé de croissance reproductible de NTC d'au moins 20 μm de haut ainsi que de réaliser un véhicule test pour des caractérisations thermiques et électriques des tapis de NTC.

Il a été mis en évidence que les tapis les plus hauts et les plus denses étaient obtenus sur le couple catalyseur/substrat : Fe/Si₃N₄/Si.

Utiliser le nickel comme catalyseur paraît cependant plus approprié pour des applications en microélectronique. Mais les tapis obtenus étaient très peu hauts (inférieurs à 10 μm) et de densité médiocre. L'un des objectifs de ma thèse est de définir le potentiel des NTC avec le procédé du GREMI dans la micro-électronique de puissance.

L'optimisation de la croissance de tapis de NTC à partir du catalyseur nickel a été l'un des principaux objectifs.

Parallèlement, un effort important a été consacré à l'amélioration du dispositif expérimental existant, à la fois pour le contrôle et la reproductibilité du procédé, mais aussi pour la caractérisation *in situ* des NTC par spectroscopie Raman en collaboration avec le CEMHTI d'Orléans, et pour la caractérisation par nano-indentation *ex situ* des tapis de NTC pour la caractérisation mécanique en collaboration avec le LMR de Tours.

2.1 La croissance des nanotubes de carbone au GREMI : présentation du procédé

2.1.1 Les substrats

Différents substrats ont été utilisés durant cette étude :

- Silicium 100 poli miroir (525 μm) (figure 2.1 a)).

Silicium avec différentes couches de barrière de diffusion :

- Si_3N_4 (160nm)/Si poli (460 μm),
- TiN(120nm)/ SiO_2 (1,2 μm)/Si(525 μm)poli-miroir, (figure 2.1 b)

Silicium avec finition métallique :

- AlCu (alliage de 3 μm) /Si (525 μm),
- Al (3 μm)/Si(525 μm) (figure 2.1 c),

Autres matériaux :

- Fines feuilles de cuivre, (0.0125 mm)
- Embases en cuivre (réellement utilisées dans l'application), (figure 2.1 d)).

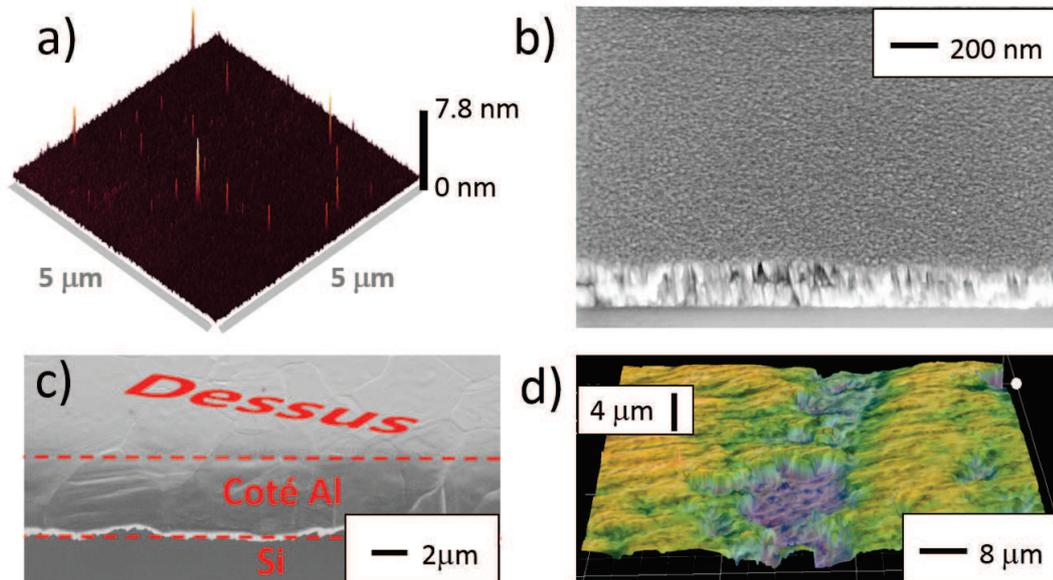


FIGURE 2.1 – a) Image AFM d'une surface poli miroir de silicium ; Images MEB inclinées à 45° de substrat b) de silicium recouvert de la couche barrière de diffusion de TiN, c) recouvert de 3 micromètres d'aluminium, d) Image optique 3D reconstituée d'une embase de cuivre

Sur la figure 2.1 représentant certains de ces substrats, on remarque qu'ils ont des morphologies très différentes.

On peut diviser le procédé de croissance de tapis de NTC du GREMI en 3 grandes étapes :

1. dépôt de catalyseur sur les substrats,
2. restructuration des nanoparticules,
3. croissance des NTC par plasma de gaz hydrocarboné et d'hydrogène.

2.1.2 Le dépôt d'une fine couche de catalyseur (<15nm).

Le dépôt *in situ* de catalyseur a été effectué dans la majorité par PLD (Pulse Laser Deposition) sous vide secondaire (pression inférieure à 10^{-6} mbar, (10^{-4} Pa)) sur les substrats avant d'enchaîner le reste des étapes du procédé dans ce même réacteur (sans remise à l'air). Nous avons utilisé un laser excimère KrF Compex Pro 205, durée d'impulsion : 25 ns, λ : 248 nm, la répartition spatiale du faisceau est de type "top hat". Le faisceau laser est acheminé jusqu'à l'enceinte par deux miroirs (Réflexion R : 96 % en silice fondue). Avant de pénétrer dans l'enceinte, la partie la plus homogène du faisceau est sélectionnée grâce à un diaphragme, le faisceau est alors spatialement homogène en énergie.

Le faisceau est ensuite focalisé à l'aide d'une lentille traitée anti-reflet ($f=300$ mm) sur la cible de catalyseur Fe ou Ni, avec un angle faisceau/surface de cible de 30° . La lentille est montée sur une plate-forme micrométrique ce qui permet de jouer sur la taille d'impact du laser sur la cible et par conséquent sur la fluence (énergie laser/surface d'impact). Sachant que le fonctionnement du laser est plus stable pour des énergies d'impulsion de 200 à 300 mJ, un atténuateur positionné sur le chemin optique est utilisé pour adapter l'énergie laser et obtenir des fluences de 4 à 6 J/cm² tout en restant stable en énergie.

La couche de catalyseur déposée est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Pour déterminer cette épaisseur, nous avons utilisé deux techniques différentes : le MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et l'AFM (Microscopie à Force Atomique).

Dans les premiers temps de l'étude, nous avons déterminé le taux de dépôt en effectuant un dépôt de deux heures pour qu'il soit suffisamment épais et donc visible au MEB (environ 200 nm) puis nous avons mesuré son épaisseur en effectuant l'image d'une coupe transverse au MEB.

Ainsi, un taux de dépôt de 1 nm/min a été déterminé, en accord avec les travaux de la thèse précédente [17]. Cependant, bien que cette méthode soit facile à mettre en œuvre, la résolution pratique du MEB, étant de l'ordre de 30 nm à 10 keV, cela ne permet pas une bonne estimation du taux de dépôt.

Il a donc été préféré la seconde méthode qui consiste à déposer le catalyseur pendant le temps habituel de PLD sur le substrat recouvert d'une résine OIR 906-12 avec des motifs réalisés par photolithographie UV.

Par la suite, la résine est retirée à l'aide d'acétone puis rincée à l'isopropanol (IPA). La différence de marche existante est déterminée grâce à l'AFM (figure 2.2). L'intérêt majeur est la diminution de l'incertitude des mesures (comme le montre le tableau 2.1), puisque l'AFM utilisé possède une résolution de l'ordre d'un nanomètre, l'autre intérêt est le gain de temps de manipulation.

Le tableau 2.1 présente la comparaison des deux méthodes de détermination de la couche de catalyseur déposée. Les calculs d'incertitude ont été réalisés grâce à la relation 2.1 :

$$\frac{\Delta(v)}{v} = \frac{\Delta(h)}{h} + \frac{\Delta(t)}{t} \quad (2.1)$$

Avec v : la vitesse de dépôt, h : la hauteur de catalyseur déposé, et t : le temps de dépôt.

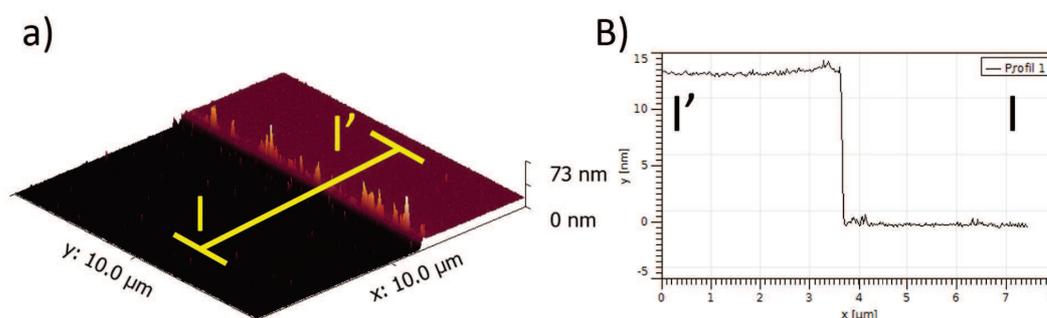


FIGURE 2.2 – a) Image AFM typique d'un dépôt de nickel sur du silicium après lift-off de la résine, b) profil de hauteur obtenu après 15 minutes de dépôt PLD

Technique	Catalyseur	h : épaisseur mesurée et incertitude (nm)	t : temps de dépôt (min)	v : vitesse de dépôt et incertitude (nm/min)
MEB	Fe	96 ± 30	120	0.80 ± 0.25
	Ni	108 ± 30	120	0.84 ± 0.25
AFM	Fe	12.5 ± 1	15	0.83 ± 0.067
	Ni	13.3 ± 1	15	0.88 ± 0.067

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif des mesures des vitesses de dépôt déterminées par MEB et AFM

Du fait de nombreux problèmes expérimentaux (laser KrF en panne pendant une longue période), et le manque d'efficacité d'un autre laser disponible (NdYAG, 266 nm, picoseconde) (les dépôts n'étaient pas assez homogènes en épaisseur), une autre approche a été développée pendant ma thèse, à savoir le dépôt de la couche de catalyseur en dehors du réacteur de PECVD. Une fois les dépôts de catalyseur ainsi réalisés par PVD sur les substrats, ils sont placés dans le réacteur PECVD de croissance NTC, et subiront les étapes suivantes.

L'appareil utilisé pour les dépôts PVD est un petit réacteur de métallisation commercial nommé PECS (Precision Etching Coating System) de l'entreprise Gatan. Les courants utilisés peuvent varier entre 0 et 600 μA , la tension d'accélération peut aller de 1 à 10 kV, sous vide secondaire, typiquement $2\text{-}3 \times 10^{-6}$ mbar ($2\text{-}3 \times 10^{-4}$ Pa).

L'avantage de cet appareil est que le dépôt de catalyseur peut se faire en 20 min mise sous vide incluse, et qu'il est possible de suivre et de contrôler *in situ* la hauteur nanométrique déposée grâce à une microbalance installée dans l'enceinte avec une précision supposée proche de l'angström. Les dépôts sont relativement homogènes du fait de la rotation du porte-substrat pendant le dépôt. L'inconvénient pour la croissance des

NTC est que cette approche a pour conséquence d'oxyder le catalyseur à la sortie du réacteur, avant l'étape de restructuration et de croissance des NTC.

Par la suite, une fois le laser excimère réparé, les dépôts de catalyseur ont été faits par PLD et parfois par PECS, ce qui constitue les étapes 1 et 2 du procédé d'élaboration de la figure 2.3.

2.1.3 La restructuration de la couche mince en nanoparticules.

Une fois la couche de taille nanométrique obtenue, pour que la croissance de NTC se fasse, il est nécessaire de former des nanoparticules métalliques actives pour la catalyse, ceci constitue l'étape 3 du procédé de la figure 2.3. La nanostructuration est effectuée par un recuit (480°C-700°C) sous atmosphère réductrice sous flux d'hydrogène. En démoillant, la couche mince forme des particules nanométriques dont les tailles dépendent du couple substrat/catalyseur utilisé ainsi que de la température et du temps de recuit. Ainsi, des nanoparticules de tailles comprises entre 20 et 60 nm sont obtenues pour le Fe sur du Si₃N₄/Si, leur taille peut croître jusqu'à 200nm sur TiN/SiO₂/Si. Les particules de Ni atteignent des tailles de l'ordre de la centaine de nm sur TiN/SiO₂/Si [14]. Sachant que les catalyseurs sont d'autant plus actifs que la taille des particules est petite [148], [145], nous avons effectué cette restructuration par traitement plasma H₂ durant le recuit pour réduire leur taille, méthode utilisée par [104], [107] et [108].

Cette étape correspond à l'étape 3 du procédé d'élaboration de la figure 2.3.

2.1.4 La croissance des nanotubes par apport d'espèces carbonées produites par plasma.

Une fois les nanoparticules de catalyseurs formées, il est nécessaire d'apporter des espèces carbonées réactives pour la croissance des NTC. Ces espèces fournies par le plasma et créées dans un gaz hydrocarboné doivent diffuser à la surface et à l'intérieur des NP, pour les saturer en carbone et que des feuillet de graphène soient produits. Ces mécanismes ont été exposés au chapitre 1 dans la partie 1.4.3.0 pour la croissance des SWCNT et dans la partie 1.4.3.0 pour la croissance des MWCNT.

Nous avons utilisé comme gaz carboné, l'éthylène (C₂H₄), carbone sp². Le plasma peut dissocier les espèces hydrocarbonées créant ainsi de nombreuses espèces comme des radicaux réactifs -CH_x, qui vont se déposer sur les catalyseurs. Pour éviter la formation de carbone amorphe en excès, le gaz hydrocarboné est dilué dans l'hydrogène (ou l'ammoniac) pour graver le carbone amorphe. L'utilisation de l'hydrogène ou de l'ammoniac comme gaz de gravure est fréquent pour la croissance PECVD des NTC : ils fournissent l'hydrogène nécessaire à la gravure du carbone amorphe. La liaison N-H qui est plus faible que la liaison H-H facilite l'ionisation de l'ammoniac pour fournir des espèces hydrogénées et donc la gravure du carbone amorphe [172], ou [125] ou [119] ou encore [173].

Ces gaz de gravure peuvent aussi graver les NTC.

Il s'agit donc de travailler avec un compromis entre la source de carbone à partir de C₂H₄ et son contrôle à partir de H₂ (ou NH₃) en jouant sur les débits de gaz c'est à dire leur ratio, à pression totale constante.

Le chauffage du substrat, utilisé durant le recuit est conservé pour cette étape avec la même température de consigne. Nous avons utilisé un plasma radiofréquence (RF) d'éthylène dilué dans de l'hydrogène ou de l'ammoniac.

Durant cette étape, qui correspond à l'étape 4 de la figure 2.3, la croissance des NTC est très rapide en début de procédé, ralentit et stagne au bout de quelques dizaines de

minutes.

Une fois l'étape de PECVD réalisée, le plasma est stoppé tout comme l'arrivée des gaz ainsi que le chauffage du porte-substrat qui retourne à la température ambiante ce qui correspond à l'étape 5) du schéma figure 2.3, étape finale d'élaboration, avant que le réacteur soit ouvert pour récupérer les échantillons et les caractériser.

Nous pouvons faire une liste non-exhaustive des différents paramètres de croissance qui peuvent intervenir dans l'élaboration des NTC pour ce procédé suivant les étapes synthétisées à la figure 2.3.

Pour l'étape 1), le choix du substrat et du catalyseur est un paramètre important. Les substrats que nous avons utilisés sont listés au paragraphe 2.1.1.

Pour l'étape 2, nous disposons de deux catalyseurs de nature différente : le fer ou le nickel. Les caractéristiques de la couche fine de catalyseur sont influencées par la technique de dépôt, PLD ou PECS et par les paramètres imputés à la technique de dépôt (vide limite du dépôt, fluence du laser, énergie des ions...).

L'étape 3, consistant en la structuration de la couche mince en NP, est influencée par le couple catalyseur substrat, mais aussi par la température et la durée de chauffage, le collage des substrats au porte-substrat, la pression d'hydrogène pour le recuit sous atmosphère réductrice. Pour le traitement plasma H_2 , on ajoute au paramètre de pression, la puissance transmise au plasma, la distance inter-électrode et la durée du traitement.

Enfin, pour l'étape de PECVD, les paramètres pouvant influencer sont la nature des gaz et leur ratio, la puissance du plasma ainsi que la distance inter-électrode. La pression a été gardée constante aux alentours de 1.1 mbar (110 Pa).

2.1.5 Récapitulatif du procédé

Le schéma (figure 2.3) résume les différentes étapes du procédé donnant la température du porte-substrat en fonction du temps.

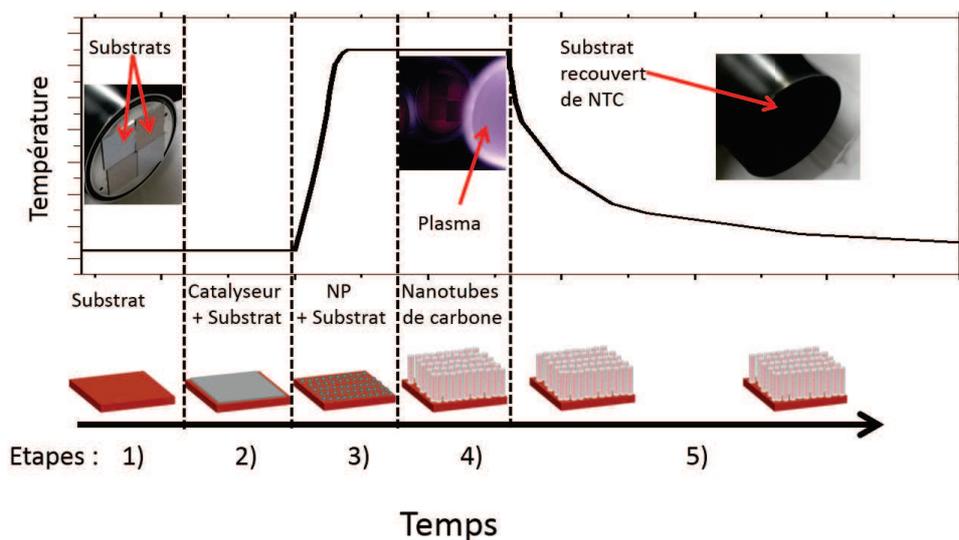


FIGURE 2.3 – Récapitulatif des étapes de procédé d'élaboration des NTC au GREMI, profil de température en fonction du temps.

Étape 1 : Mise en place des échantillons, mise sous vide secondaire,

Étape 2 : Dépôt de catalyseur par PLD,

Étape 3 : Recuit sous atmosphère réductrice et formation de nanoparticules,

Étape 4 : Croissance des NTC par PECVD,

Étape 5 : Décroissance de la température.

2.2 Description du dispositif expérimental d'élaboration du GREMI

Le réacteur

Le cœur du réacteur est un cylindre d'une hauteur de 195 mm et d'un diamètre intérieur de 250 mm en acier inoxydable 304 L, sur lequel viennent se greffer deux bras rétractables B1 et B2 (figures 2.4 et 2.5), ainsi que les hublots et brides pour le contrôle des pressions, et le pompage. Le bras B1 est utilisé pour positionner les cibles de catalyseurs (fer ou nickel) face au porte-substrat et à 30° du faisceau laser pour effectuer le dépôt PLD, sous vide secondaire (10^{-6} mbar ; 10^{-4} Pa).

Après dépôt, la cible est rentrée dans le bras B1 et est isolée du réacteur par une vanne à tiroir VAT.

L'autre bras B2 est utilisé pendant la partie PECVD du procédé pour amener l'électrode de puissance radio fréquence (RF) du plasma face au porte-substrat, la deuxième électrode étant le reste du réacteur, et notamment le porte-substrat. On peut ainsi faire varier la distance inter-électrodes, distance entre l'électrode de puissance et le porte-substrat, distance que nous appellerons par la suite du manuscrit distance inter-électrode. Le réacteur au total représente un volume de $0,013 \text{ m}^3$ (13 L).

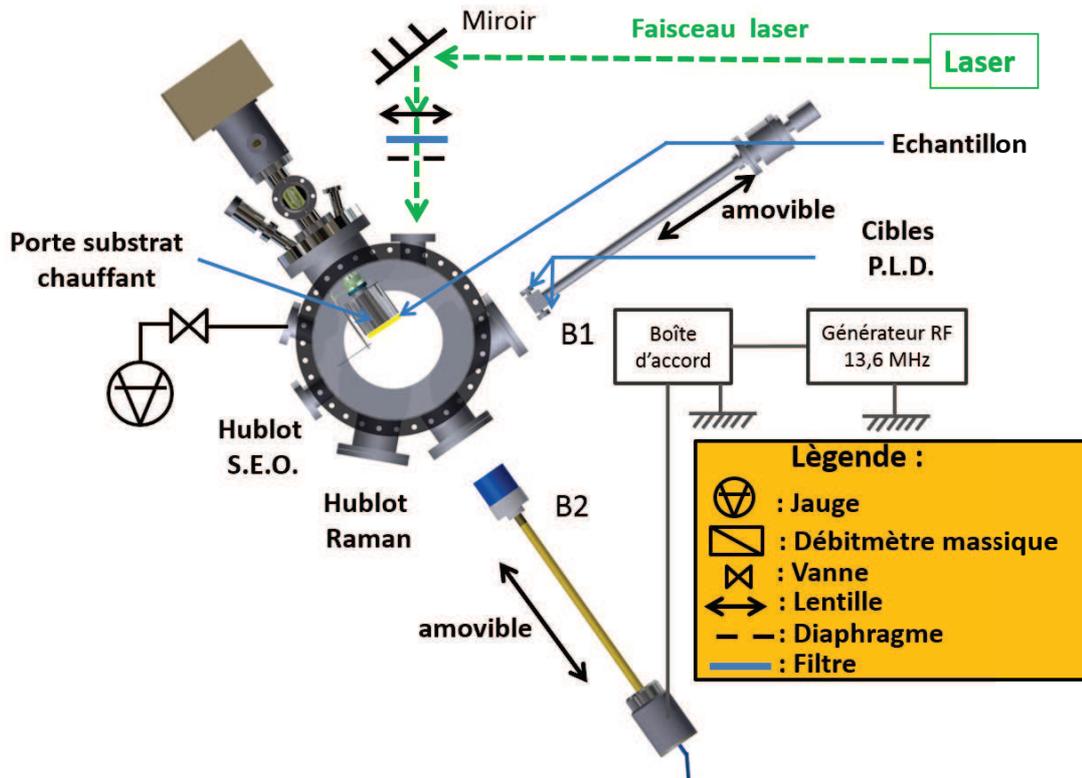


FIGURE 2.4 – Schéma du dispositif d'élaboration des NTC en vue de dessus

Les hublots

Le réacteur est équipé de trois hublots.

Le premier, que l'on nommera "hublot PLD", sert dans l'étape 2) d'élaboration, (dépôt de catalyseur par PLD) pour le transport du faisceau laser vers la cible de catalyseur.

Pour éviter une baisse de transmission du faisceau (dépôt métallique, ou carboné) par ce hublot, il est nécessaire de le nettoyer régulièrement. Pour faciliter cette tâche, nous avons installé un hublot sans soudure verre métal. Ce hublot est fixé par une plaque en métal maintenue par 6 vis sur un joint torique viton en contact avec une bride couteau, ce qui assure une étanchéité capable de maintenir un vide de 10^{-7} mbar (10^{-5} Pa). Ce dispositif est plus facile d'utilisation pour le nettoyage, car rapide et moins couteux à démonter qu'un hublot soudé directement sur une bride disposant d'un joint cuivre à usage unique.

Le second hublot nommé S.E.O., comme Spectroscopie d'Emission Optique permet le diagnostic du plasma durant le procédé. Nous disposons en effet d'une lentille convergente focalisée sur une fibre optique reliée à un spectromètre et à une caméra CCD.

Enfin, le dernier hublot a été installé pendant ma deuxième année de thèse, et avait pour but le diagnostic *in situ* des tapis de NTC pendant leur croissance grâce à la spectroscopie Raman en utilisant un dispositif optique conçu par le laboratoire CEMHTI (Labbaye et al. [174]).

Les gaz

L'introduction des gaz se fait via un tube en inox 304 L concentrique au bras B2 relié à la source de radio fréquence via un câble isolé électriquement. Le plasma est créé en face du porte-substrat. Des débitmètres massiques d'argon (Ar), de dioxygène (O_2), d'éthylène (C_2H_4), de dihydrogène (H_2) et d'ammoniac (NH_3) (gamme : 0 à 100 sccm ; incertitude inférieure à 10% de la valeur indiquée pour les débits supérieurs à 10 sccm) sont utilisés dans la phase d'élaboration (C_2H_4 , H_2 , NH_3 , Ar) ou de nettoyage du réacteur (O_2 , Ar). Les débitmètres assurent un contrôle et une reproductibilité acceptables des débits pour les points de fonctionnement trouvés (entre 10 et 40 sccm de débit pour chaque gaz).

Le débitmètre massique de diazote (N_2) (gamme : 0 à 50 sccm) a servi exclusivement à la fonctionnalisation des NTC. Nous avons également utilisé l'ammoniac pour la fonctionnalisation.

Le vide

La mise sous vide est assurée par un ensemble de pompage composé :

- d'une pompe primaire sèche à palettes Boc Edwards XDS 5 disposant de 3 ballasts pour adapter le pompage aux gaz injectés, sa vitesse de pompage est $4,8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pour l'azote,
- d'une pompe turbo-moléculaire Alcatel ATP 400 dont la vitesse de pompage est $400 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'azote.

La pompe primaire peut assurer en 15 min un passage de la pression atmosphérique à un vide de 4×10^{-2} mbar (4 Pa).

Deux *by-pass* ont été installés, le premier pour assurer uniquement le pompage en vide primaire dans l'enceinte, isolant ainsi la pompe turbo-moléculaire du reste du réacteur. Le second sert uniquement pour la purge des lignes pendant l'entretien des lignes de

gaz ou avant et après utilisation de l'ammoniac, opération nécessaire pour la mise en sécurité de l'installation. Ainsi on évite le passage du gaz à travers le réacteur, ce qui rallongerait considérablement les temps de manipulation.

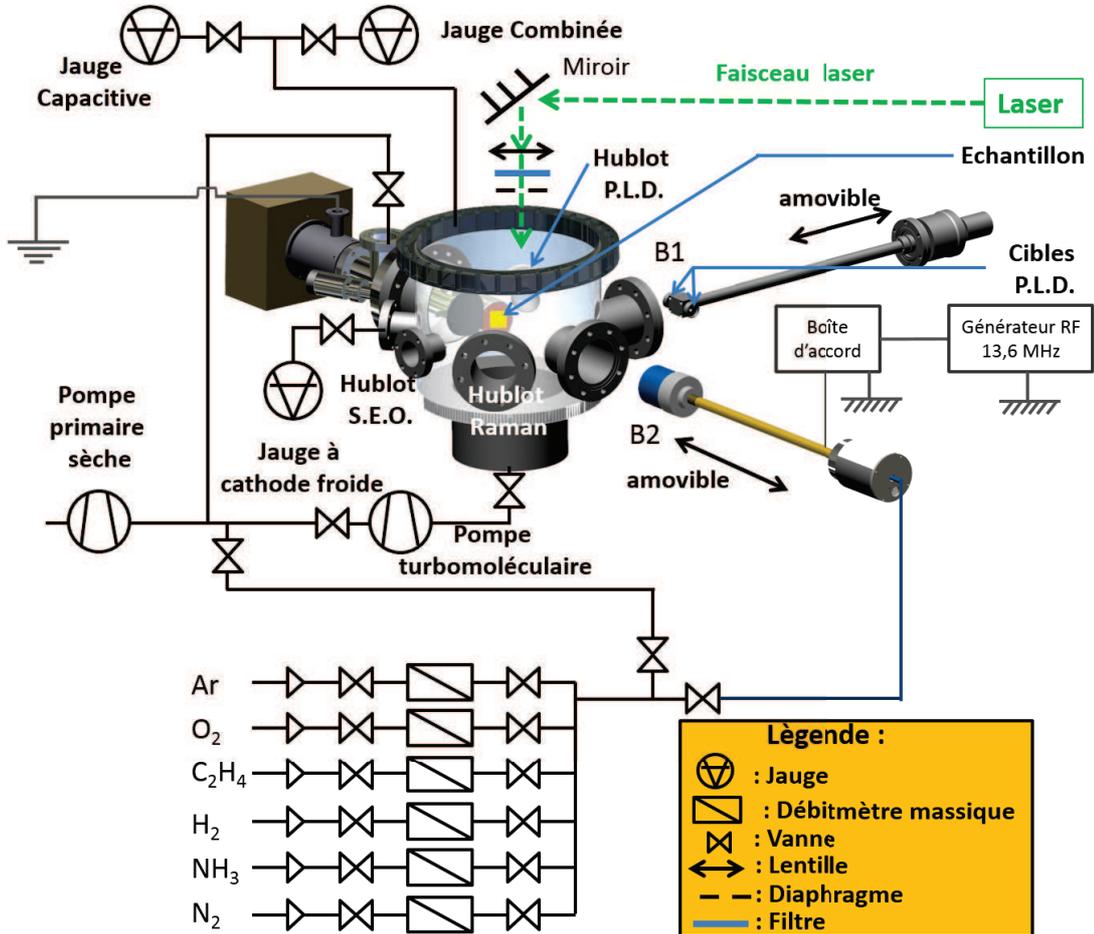


FIGURE 2.5 – Schéma du dispositif d'élaboration des NTC en perspective

Contrôle de la pression

Trois jauges contrôlent les pressions, une jauge capacitive allant de 10^4 à 10^{-2} mbar (10^4 à 1 Pa), une jauge à cathode froide allant de 10^{-2} à 10^{-9} mbar (1 à 10^{-7} Pa), et une combinée (Pirani/cathode froide) allant de la pression atmosphérique à 10^{-9} mbar (10^5 à 10^{-7} Pa). La jauge combinée nous permet de suivre la descente en pression de l'atmosphère au vide secondaire ainsi que de valider les valeurs des pressions indiquées par les autres jauges. La jauge capacitive nous donne la pression absolue dans l'enceinte, c'est à dire que la valeur de la pression ne varie pas selon la nature des gaz introduits ce qui n'est pas le cas de la jauge combinée. Ainsi la jauge capacitive sert à mesurer la pression pendant l'étape 3) de formation des nanoparticules et l'étape 4) de la PECVD.

Enfin, la jauge à cathode froide nous indique la pression pendant l'étape 2) de dépôt par PLD parallèlement à la valeur donnée par la jauge combinée.

L'intérêt d'avoir trois jauges est d'obtenir, dans chaque gamme de pression (vide primaire jusqu'à 10^{-2} mbar, vide secondaire 10^{-6} mbar), deux mesures de pression, ainsi toute dérive ou dysfonctionnement des jauges est perceptible.

Nettoyage des échantillons

Les échantillons, après nettoyage à l'acétone, pour enlever les pollutions organiques, et à l'isopropanol (IPA), pour enlever les poussières, sont collés sur le porte-substrat chauffant ($\leq 700^\circ\text{C}$) à l'aide de laque d'argent, qui assure le maintien et le transfert thermique du porte-substrat aux échantillons.

Le Porte-substrat chauffant

Le four placé sous le porte-substrat est constitué d'une pièce usinée en inconnel dans laquelle est enroulé un thermocoax en double hélice inverse, ce qui assure une homogénéité en température du porte-substrat sur une surface de 5 cm par 5 cm. L'équilibre thermique entre la valeur du thermocouple et la surface des échantillons est atteint en moins de deux minutes. Ceci a été déterminé dans les conditions de procédé (sous vide) par mesure utilisant une caméra infrarouge (IR) et installation d'un hublot IR en face du porte-substrat.

Le chauffage est modulable grâce à la source électrique régulée par une boucle de rétroaction PID (Proportionnelle-Intégrale-Dérivée), développée au GREMI par l'électronicien Sébastien Dozias. Ce contrôle nous permet de gérer de façon reproductible les montées en température ainsi que les paliers possibles comme en témoigne la figure 2.3 :

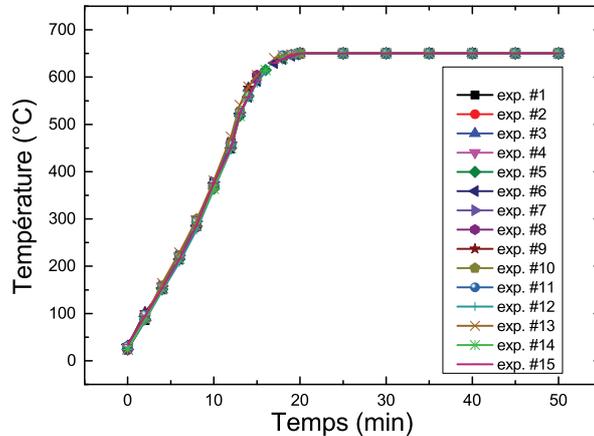


FIGURE 2.6 – Exemple de profil de montée de température pour 15 expériences à 650°C montrant l'intérêt d'une boucle PID pour le contrôle des paliers de température pour la reproductibilité des expériences

Après dépôt à température ambiante, la couche de catalyseur est restructurée en

particules par recuit thermique sous atmosphère réductrice d'hydrogène. Les tailles de particules formées sont fonction de la température et du temps de recuit, du flux de gaz, et surtout de l'affinité catalyseur/support (c'est à dire de l'énergie de tension de surface du catalyseur avec le substrat) ([175], [176]).

La qualité de collage des échantillons par la laque d'argent sur le porte-substrat chauffant influe fortement sur le transfert thermique du porte-substrat à l'échantillon et donc sur l'homogénéité de la formation des nanoparticules, et par conséquent sur la croissance des NTC ainsi que sur la reproductibilité des expériences.

La figure 2.7 montre les images infra-rouge (IR) et optiques du porte-substrat porté à 700°C avec ou sans substrats pour différentes conditions de collage. A l'issue de ces mesures, un soin particulier a été ensuite pris pour l'amélioration du collage des échantillons maximisant le transfert thermique entre le porte-substrat chauffant et les échantillons (figure 2.7 e) et f).

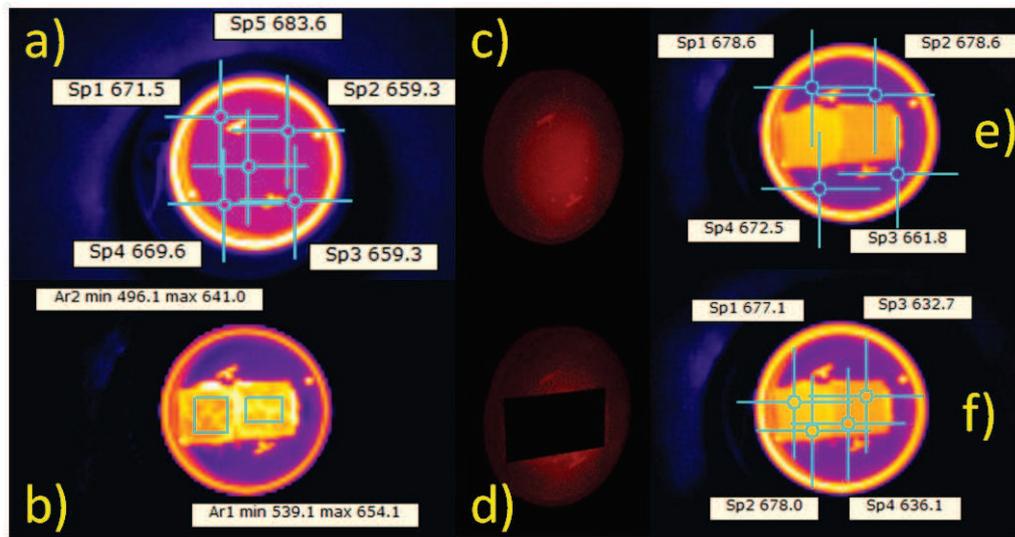


FIGURE 2.7 – a) et c) Images IR et optiques du porte-substrat pour une consigne de 700°C sur le contrôleur de température, b) et d) Images IR et optiques du porte-substrat et de deux échantillons pour une consigne de 700°C illustrant un collage de mauvaise qualité des échantillons, e) et f) Images IR du porte-substrat et de deux échantillons illustrant un bon collage pour une consigne de 700°C. Les notations Sp, Ar, correspondent respectivement aux mesures de température en °C en un point et sur une aire, zone matérialisée par une croix ou un carré

Pour les mesures IR : la caméra IR est placée perpendiculairement à la surface du porte-substrat pour assurer une bonne mesure. Les images optiques ont un angle de vingt degrés par rapport à la normale à la surface du porte-substrat. Le porte-substrat et les échantillons n'étant pas faits du même matériau, il est nécessaire de prendre en compte les émissivités de chaque matériau pour en extraire les températures réelles à partir des

mesures de la caméra IR.

Pour déterminer les émissivités des différents matériaux, nous avons mesuré la température de la surface de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple de contact et adapté l'émissivité du matériau pour que la mesure de la température avec la caméra infrarouge soit concordante avec la température réelle.

La source radio fréquence (RF)

Le plasma RF utilisé est produit via un générateur Advanced Energy, CESAR RF Power Generator (0-600W ; 13.56 MHz) couplé à une boîte d'accord automatique Advanced Energy. L'électrode où l'on injecte la puissance est un cylindre en inox de 6 cm de longueur et de 4.5 cm de diamètre intérieur et 5.6 cm de diamètre extérieur. Il est placé à l'extrémité du bras amovible B2, qui est relié à la boîte d'accord. La décharge créée est de type capacitif. L'ensemble du réacteur est relié à la terre.

2.3 Les moyens utilisés pour la caractérisation des NTC : principes et informations apportées

Le développement des moyens de caractérisation comme le MET permettant de caractériser des objets de taille nanométrique, taille qui reste un défi pour la caractérisation en général. Aucune technique n'est parfaite, elles apportent toutes une information qui doit être couplée aux autres : informations à l'échelle nanométrique (MEB, XPS...) voire atomique ou moléculaire (MET HR, NEXAFS...) ou à l'échelle micrométrique (Raman, MEB...).

De nombreuses techniques peuvent être utilisées pour la caractérisation morphologique, structurale et chimique des NTC (MEB, Spectroscopie de Photoluminescence, XPS, NEXAFS, STM, diffraction des neutrons, diffraction des rayons-X, MET, spectroscopie infra-rouge, spectroscopie Raman...) comme relatées dans les articles de revue de Belin et al. [23] et de Wepasnick et al. [177] portant sur la caractérisation des NTC. Les techniques incontournables restent le MEB, le MET, la spectroscopie Raman ou la spectroscopie infra rouge.

Cependant pour obtenir les propriétés notamment électriques, thermiques, ou mécaniques, il est souvent nécessaire de développer, ou plutôt d'adapter les moyens et les procédures de caractérisation pour les tapis de NTC.

Nous verrons dans ce qui suit les techniques employées dans le cadre de cette thèse.

2.3.1 Microscope à force atomique / Atomic Force Microscopy (AFM)

Pour caractériser la hauteur des couches déposées par PLD ainsi qu'observer les particules nanométriques sur tout type de substrat (isolant ou métallique), nous avons utilisé le microscope à force atomique (AFM). Le principe de la technique repose sur les considérations suivantes : les interactions entre une pointe et une surface donnent lieu, selon les distances pointe/surface, à des forces répulsives ou attractives agissant sur la pointe. Ces forces d'interaction provoquent une déflexion verticale du levier qui supporte la pointe. La mesure, couplée à un balayage de la surface, permet d'obtenir des images dans l'espace direct de la surface analysée.

Les images ainsi obtenues sont la résultante de la convolution de la pointe avec la surface de nos échantillons. Elles donnent la topographie des échantillons. Les interactions en question dépendent de la nature chimique des surfaces, de la contamination de surface de l'échantillon, de la géométrie de la pointe et de la distance pointe/échantillon.

Les trois principaux modes d'opérations sont :

- le mode contact,
- le mode non-contact et,
- le mode contact intermittent ou "tapping".

Ces modes correspondent à des domaines de fonctionnement différents, qui ne font pas intervenir les mêmes interactions. Le mode non-contact fait intervenir la composante attractive à longue portée des interactions, le mode contact fait intervenir la composante répulsive à très courte portée, et le mode intermittent est le régime transitoire entre les

deux.

Toutes les images ont été faites uniquement en mode "tapping". Nous avons utilisé l'AFM du laboratoire (ICMN anciennement CRMD), qui est un Nanoscope III Multi-mode de chez Brüker.

La résolution en z de l'appareil est de l'ordre du nanomètre, la résolution latérale est de quelques dizaines de nanomètres en fonction de la pointe utilisée ainsi que des substrats.

La pointe utilisée est une pointe en silicium avec une fréquence de résonance approximative de 300 kHz.

2.3.2 Microscope Electronique à Balayage (MEB) / Scanning Electron Microscopy (SEM)

Le MEB est l'appareil standard de caractérisation en micro et nanotechnologie. Les échantillons sont soumis à un faisceau d'électrons. En retour sont émis 1) des électrons secondaires, 2) des électrons Auger, 3) des électrons rétro-diffusés et 4) des rayons X. Le signal des électrons secondaires nous permet d'obtenir la morphologie des échantillons, les rayons X et les électrons Auger donnent la composition chimique.

Le MEB utilisé est un Supra 40 de la marque Zeiss équipé 1) d'un détecteur In-lens (High efficiency In-lens detector), 2) d'un détecteur SE2 (Everhart-Thornley Secondary Electron Detector), 3) d'un module EDX (Energy Dispersive X-Ray) ainsi que 4) d'un module SEEF (Secondary Electron Energy Filtering), module qui permet de polariser positivement l'échantillon, ceci afin d'associer la résolution basse tension du détecteur In-lens à l'information chimique.

Le faisceau d'électrons est produit par un canon à émission de champ, indispensable pour pouvoir observer les objets de taille nanométrique car capable d'obtenir une meilleure résolution qu'un canon à émission thermo-ionique. En effet, l'émission thermo-ionique est basée sur l'utilisation de matériaux, sous forme de filaments, qui ont une faible énergie d'extraction (tungstène (W), LaB₆), et qui, lorsqu'ils sont chauffés par effet Joule, émettent des électrons. Ce type de source admet une certaine dispersion en énergie qui augmente avec la température. Le faisceau n'est pas strictement monochromatique. L'utilisation d'une source métallique à émission de champ, qui fonctionne à basse température, permet de diminuer cette dispersion. Dans ce cas, les électrons sont extraits par l'action d'un champ électrique intense à la surface d'une pointe très fine en tungstène. L'autre intérêt des pointes à émission de champ par rapport aux pointes thermo-ioniques réside dans une brillance plus importante.

Nous avons travaillé avec une tension d'accélération entre 3 et 10 kV, avec un diaphragme de 20 μm , et un courant typique de 160 μA .

Dans la suite de ma thèse, toute initiale portant MEB fera référence à un MEB à canon par émission de champ (appelé aussi dans la littérature FEG SEM : Field Electron Gun Scanning Electron Microscopy).

Cet équipement nous a permis de caractériser la morphologie globale des tapis de NTC, leur répartition sur les substrats, leur hauteur, leur densité, l'alignement des NTC

ainsi que les tailles des nanoparticules de catalyseurs en complément des images AFM. En pratique, la résolution de cet équipement est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

2.3.3 Microscope Electronique en Transmission (MET) ou Transmission Electron Microscopy (TEM)

Le MET reste la technique de pointe par excellence pour obtenir les caractéristiques structurales et microstructurales des nanotubes avec une résolution atomique.

Les échantillons sont soumis à un faisceau d'électrons : les électrons obtenus par transmission après passage à travers l'échantillon donnent l'image MET. Il est nécessaire d'avoir des échantillons très minces (entre 10 et 100 nm d'épaisseur), ce qui nécessite la préparation des échantillons, et rend la méthode destructive. C'est l'inconvénient majeur de cette technique qui donne de nombreuses informations d'une résolution extrême, pouvant aller jusqu'à la résolution atomique.

La méthode de préparation utilisée pour toutes les analyses MET est le prélèvement à l'aide d'une spatule d'une partie du tapis de NTC sur l'échantillon, puis la dispersion des nanotubes dans de l'éthanol absolu à l'aide d'un bain à ultrasons. Ensuite une goutte de cette solution est déposée, à l'aide d'une pipette Pasteur, sur une grille de microscopie (lacey grids : grille en cuivre sur laquelle est déposée une peau de carbone percée). L'intérêt des grilles lacey est qu'on obtient un meilleur contraste du nanotube de carbone à l'endroit où la membrane est percée.

Pendant ma thèse, nous avons utilisé deux MET, de caractéristiques différentes, en fonction de leur disponibilité.

Le plus sophistiqué a été le TEM Titan 80-300 de la société FEI du KIT (Karlsruhe Institute of Technology) en Allemagne, avec un canon à émission de champ, disposant de lentilles de correction d'aberration, la résolution donnée par le constructeur est de 0.08 nm pour la résolution limite, de 0.14 nm pour la résolution STEM, et de 0,7 eV pour la résolution en énergie pour l'EELS (Electron energy loss spectroscopy). Cependant il a été très difficile d'avoir des créneaux de temps d'analyse sur cet appareil.

Les analyses ont été réalisées par Dr. Christian Kübel, Dr. Di Wang et Dr. Venkata Sai Kiran Chakravadhanula (figure 2.8).

Nous avons aussi utilisé un MET Philips CM 20 filament LaB₆, du Centre de Microscopie Electronique de l'Université Orléans, dont la résolution est de 0,27 nm. (Source : <http://www.univ-orleans.fr>), beaucoup plus disponible. Ces analyses ont été faites par Audrey Sauldubois.

Le TEM a permis de savoir si les tapis d'objets observés au MEB sont bien constitués de feuillets de graphène enroulés et qu'il s'agit bien de nanotubes (creux) et non de nanofibres (pleines). Le MET est indispensable pour connaître le nombre de parois, la structure droite ou partitionnée (ou "bamboo-like") et voir les nanocatalyseurs.



FIGURE 2.8 – Photographie du TEM Titan du KIT, ainsi que des chercheurs utilisateurs, de la gauche vers la droite : Dr. Christian Kübel, Dr. Di Wang et Dr. Venkata Sai Kiran Chakravadhanula. Source : <http://www.int.kit.edu/>

2.3.4 Spectroscopie par rayonnement synchrotron (XPS, NEXAFS)

Pour réaliser les analyses chimiques, nous avons utilisé deux techniques nécessitant une source de rayons X synchrotron : l’XPS (X-Ray Photo electron Spectroscopy) et le NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure)/ou XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Ces mesures ont été faites au synchrotron de Berlin en Allemagne, sur la ligne HESGM (High-Energy-Spherical-Grating-Monochromator-Beamline) à BESSY II, dans le cadre du projet ELISA (financement reçu de l’European Community’s Seventh Framework Program (FP7/2007-2013) sous la subvention n.°226716.) et CALYPSO (financement reçu de l’European Community’s Seventh Framework Program (FP7/2007-2013) sous la subvention n.°312284.) en collaboration avec Thomas Strunskus, Alexei Nefedov et Christof Wöll.

Par comparaison à une source X classique de laboratoire, l’utilisation d’une source de rayons X produit par un faisceau synchrotron permet une meilleure résolution en énergie des rayons X et une intensité de faisceau (la brillance) de deux ordres de grandeur plus intense. De plus, cela permet de choisir la longueur d’onde des rayons X.

Ainsi pour l’analyse XPS, en augmentant seulement de 30 à 50 eV, le faisceau incident par rapport au seuil des énergies des niveaux de cœur des éléments que l’on désire sonder, on augmente de plus d’un ordre de grandeur la section transversale d’interaction ([178],

page 2) et donc la détection. Pour ce qui est du NEXAFS, la technique en elle-même nécessite de pouvoir faire varier la longueur d'onde des rayons X.

Avec le dispositif de BESSY, il nous est possible de faire varier l'angle de mesure et la température de l'échantillon. La surface sondée est de 0.2 mm^2 ($0.2\text{mm} \times 1\text{mm}$).

XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

Un faisceau de rayons X monochromatique irradie les tapis de NTC à analyser, le signal mesuré provient des photo électrons émis par les niveaux de cœur des atomes de l'échantillon. Un spectre XPS représente l'intensité des photoélectrons recueillis en fonction de l'énergie cinétique électronique. On peut tracer l'intensité des photoélectrons recueillis en fonction des niveaux électroniques des atomes sondés en utilisant l'expression 2.2 ci-dessous, c'est la représentation des spectres que l'on donne habituellement.

$$E_L = h.\nu - E_c \quad (2.2)$$

Avec E_L : l'énergie de liaison d'un élément chimique (caractéristique de l'élément), h : la constante de Planck, ν : la fréquence de radiation, $h\nu$ est l'énergie du faisceau primaire et E_C : l'énergie cinétique électronique, c'est à dire celle mesurée par le détecteur.

Un spectre de photo électrons est constitué de pics correspondant directement à l'excitation primaire et un fond continu résultant des processus secondaires, incluant de la diffusion inélastique d'électrons et de l'émission d'électrons Auger dans les niveaux de cœur. La position des niveaux d'énergie étant sensible aux états de liaison, l'XPS permet à la fois d'identifier la nature des atomes et leur environnement chimique.

L'énergie cinétique d'émission de ces photoélectrons est faible, leur libre parcours moyen est donc restreint; ainsi l'analyse ne concerne que les premières couches atomiques : l'XPS est donc une analyse de surface. Dans le cas des tapis de NTC, du fait de leur porosité, le volume sondé est difficile à estimer, mais reste de l'ordre de 10 à 100 nm de profondeur. Cette technique est complémentaire du NEXAFS, c'est une analyse supposée non destructive et ne nécessitant pas de préparation particulière des échantillons.

Nous avons utilisé cette technique avant et après la fonctionnalisation des tapis de NTC, pour voir l'influence des traitements de plasma N_2 et NH_3 sur nos tapis, ainsi que pour suivre les premiers instants de la croissance de NTC.

Nous avons utilisé le tableau de référence 2.2 pour identifier les liaisons chimiques.

Energie de liaison du N 1s et C 1s pour l'XPS					
Espèce aliphatique			Espèce aromatique		
Liaisons	Energie	Référence	Liaisons	Energie	Référence
N=C	397.8-399.0	[179], [180]	N=C	397.8-399.0	[181]
N≡C	398.0	[182]			
N=C=C	398.8	[180]			
NH ₂	399.1-399.6	[179]	NH ₂	399.0-399.3	[181]
NHC=O	400.3-400.7	[182]	NHC=O	400.3-400.7	[182]
—NH ₂ /NH ₃ ⁺	400.9-401.7	[182]	—NH ₂ /NH ₃ ⁺	400.6-401.9	[182]
Espèce aliphatique			Espèce aromatique		
C-Si	284.4	[183]	C-Si	284.4	[182]
C-C, C-H	285	[182]	C-C, C-H+C _{arom}	285+284.3	[182]
C-COOH (β-COOH)	285.2	[184]			
C-N, C-O, C=N/C≡N	C-N 285.7-286.0	[179],[184],[185]	C-N, C-O, C=N/C≡N	C-N 285.7-286.0	[185]
	C=N/C≡N 286.5-286.7	[179],[185]		C=N/C≡N 286.5-286.7	[179], [185]
	C-O 286.2-286.7	[179], [183], [184], [185]		C-O 286.2-286.7	[185]
C=O	287.6-287.9	[179]	C=O	287.6-287.9	[182]
	amide : 287.9-288.3	[184], [185]		amide : 287.9-288.3	[182]
COOH	289.3-290.5	[184]	COOH	289.3-290.5	[182]
COOR	289.4	[182]			

TABLE 2.2 – Table des références XPS pour les liaisons N 1s et C 1s d'espèces aliphatiques et aromatiques. Les énergies de liaisons ont été établies en utilisant des données de la littérature et des données du groupe de BESSY

NB : Un composé aliphatique est un composé organique (carboné) acyclique ou cyclique, linéaire ou branché, saturé ou insaturé, à l'exclusion des composés aromatiques.

NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure)/ XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

La traduction française de NEXAFS est "étude de la structure fine par absorption de rayons X près du seuil", dans la suite nous n'emploierons que l'acronyme NEXAFS.

Le NEXAFS ou XANES est une technique bien moins courante et moins standard pour la caractérisation des matériaux que l'XPS. Les bases de cette technique sont très bien explicitées dans l'article de Hahner et al. [186]. Généralement, on emploie le terme NEXAFS pour les spectres de rayons X mous et XANES pour les rayons X durs.

On distingue les rayons X durs et les rayons X mous par leur énergie, supérieure à environ 5-10 keV pour les premiers. Les rayons X mous sont plus facilement absorbés que les rayons X durs.

Le faisceau incident est un faisceau de rayons X mous, le faisceau mesuré est composé des photoélectrons émis par l'échantillon, ceux-ci sont caractéristiques des liaisons chimiques.

Un spectre NEXAFS reflète la dépendance de la section efficace d'absorption d'un photon par rapport à l'énergie des photons pour des énergies débutant juste en dessous du seuil d'ionisation de l'élément jusqu'à 50 eV au-dessus de son seuil. L'étape d'absorption est le résultat de l'excitation d'électrons du noyau vers un continuum ou quasi-continuum des états finaux. Ces derniers apparaissent quasiment toujours par des transitions des états de Rydberg.

L'origine de la technique NEXAFS est illustrée par un schéma à la figure 2.9 a). Le potentiel effectif et le spectre correspondant de la couche K d'une molécule diatomique sont représentés. Proches du seuil d'ionisation, les transitions résonantes sont superposées sous forme étagée. Ces transitions apparaissent si l'énergie du photon incident correspond exactement à la différence d'énergie entre l'état initial et l'état inoccupé (moléculaire) comme illustré par le diagramme de l'énergie potentielle de la molécule diatomique. Une orbitale moléculaire non remplie est nommée σ^* - ou π^* - suivant sa symétrie. L'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie d'une liaison π diatomique, sous-unité de la molécule, est généralement l'orbitale π^* - alors que les orbitales σ^* - sont localisées à plus haute énergie.

Les orbitales de Rydberg donnent lieu à des séries de raies fines mais de faible résonance. Elles sont généralement localisées entre la résonance π^* - et le potentiel d'ionisation. En matière condensée ou pour des molécules fortement chimisorbées, les pures résonances de Rydberg sont éteintes à cause de l'extension spatiale large des orbitales, qui ont la plupart de leur densité d'orbitale proche de la périphérie de la molécule [186].

Les spectres NEXAFS obtenus dépendent de l'angle d'incidence du faisceau de photon avec l'échantillon θ (défini à la figure 2.10). Ainsi comme on peut le voir à la figure 2.9 b) et c), suivant l'orientation de l'axe de la molécule et l'angle d'incidence des photons X, l'intensité de résonance est plus grande quand la direction du champ électrique \vec{E} et celle de l'orbitale moléculaire de l'état final sont colinéaires, et minimale quand E est perpendiculaire à l'orbitale.

C'est une technique de caractérisation d'extrême surface. Le taux d'électrons émis dépend de la surface. Elle permet d'analyser des molécules présentes à la surface d'un

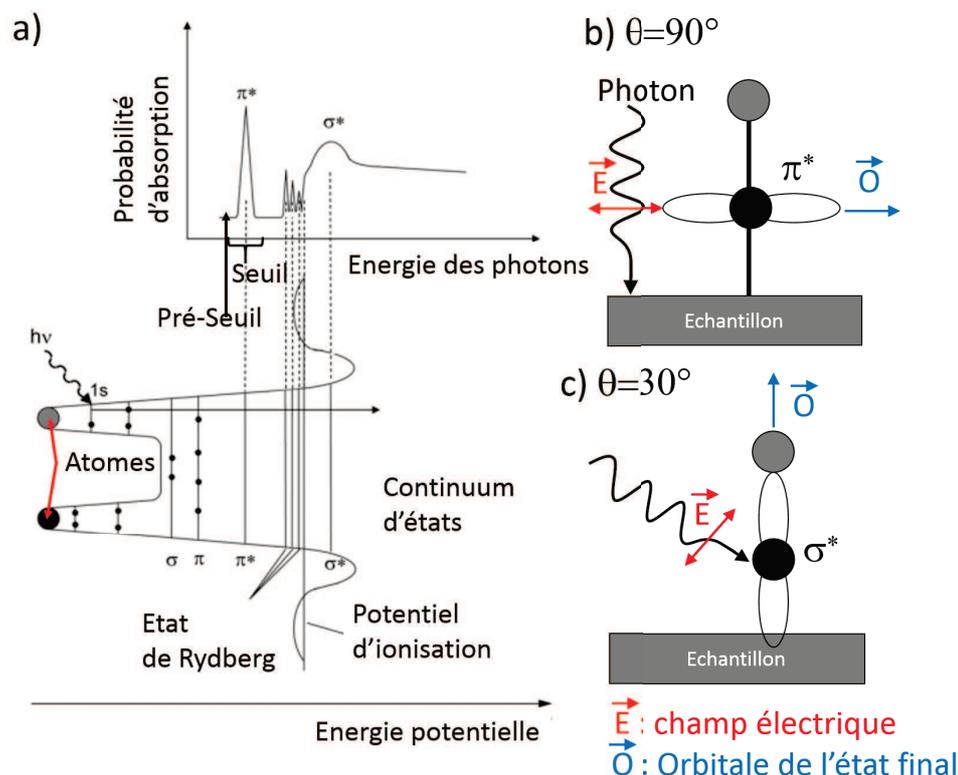


FIGURE 2.9 – a) Schéma du potentiel effectif d'un ensemble de molécules diatomiques (en bas) et son spectre NEXAFS correspondant (en haut). En plus des états de Rydberg, et du continuum d'états vides attendu pour des atomes, des orbitales moléculaires inoccupées sont présentes ce qui est visible dans le spectre d'absorption. b) et c) Schémas de l'origine de la dépendance angulaire de la résonance NEXAFS pour une molécule diatomique adsorbée à la surface d'un échantillon, avec son axe moléculaire perpendiculaire à la surface. La résultante de la superposition entre le vecteur champ électrique \vec{E} et la direction de l'orbitale de l'état final \vec{O} est une résonance π^* - maximale pour une incidence normale (en haut, b)) tandis que la résonance σ^* - est maximale à incidence rasante (en bas, c))

échantillon.

Elle nous renseigne sur les espèces chimiques liées à la surface des NTC ou présentes à l'intérieur des NTC, suite à la fonctionnalisation des NTC.

Il existe deux méthodes pour l'enregistrement des spectres, la méthode "Total Electron Yield" (TEY) et la méthode "Partial Electron Yield" (PEY).

Avec la méthode TEY, on ne polarise que très légèrement l'échantillon pour limiter l'effet de charge du substrat, on détecte ainsi tous les électrons émergeant de la surface.

Avec la méthode "Partial Electron Yield" (PEY), on polarise fortement l'échantillon,

on ne détecte que les électrons venant des couches superficielles (environ 3 nm), ainsi on obtient un meilleur rapport signal/bruit et il est possible de visualiser des molécules uniques adsorbées à la surface [178].

Cette analyse est une analyse non destructive et ne nécessitant pas de préparation particulière des échantillons. L'intérêt considérable de cette technique vient du traitement des données, qui ne requiert pas de considérations sophistiquées, l'analyse est directe contrairement aux analyses XPS.

Pour les mesures, les échantillons sont transférés dans une chambre sous ultra-vide (10^{-9} mbar (10^{-7} Pa)). Les mesures ont été faites majoritairement avec un angle de 55° par rapport à la surface de l'échantillon ("the magic angle") dans le dessein d'éviter de possibles effets d'orientation qui peuvent intervenir pour des structures carbonées, comme on peut le voir à la figure 2.10.

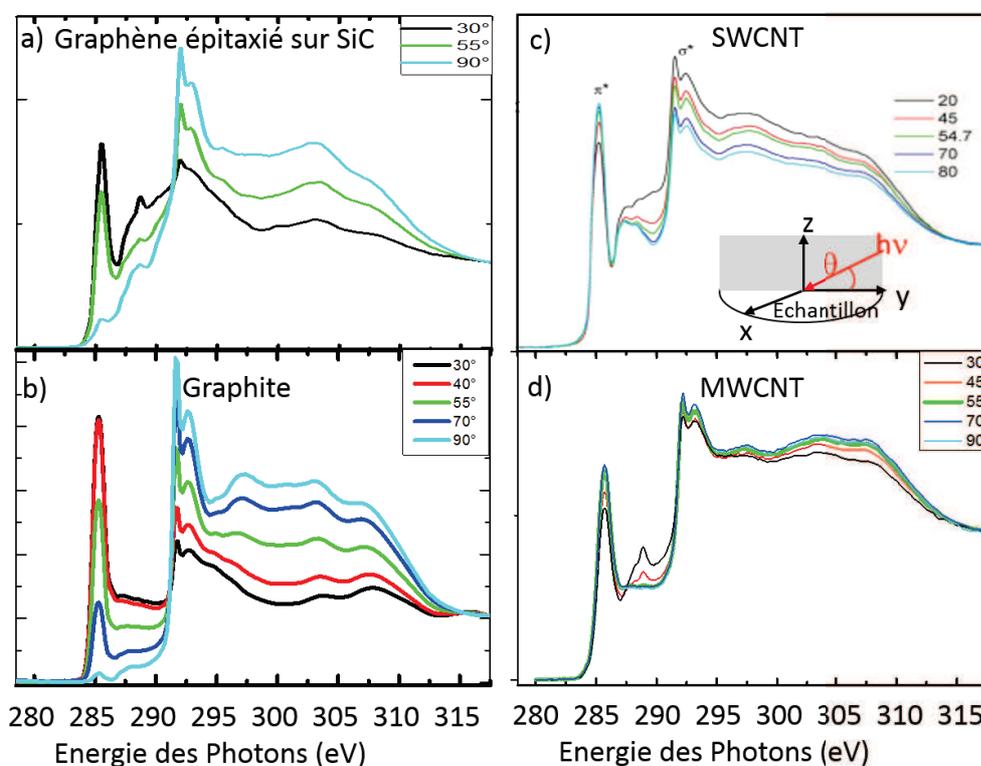


FIGURE 2.10 – Spectres NEXAFS pour différents angles d'incidence θ des structures ordonnées de carbone suivante : a) Graphène, b) Graphite, c) SWCNT [187] et d) MWCNT

En effet, l'angle d'incidence θ des rayons X va influencer les spectres obtenus. Si l'on prend les cas limites, de 30° et 90° pour les spectres de la figure 2.10, on constate que l'intensité des pics et la forme des spectres entre 30° et 90° varient fortement, certains pics disparaissant totalement à 90° et étant présents à 30° .

Ainsi en se plaçant à un angle entre ces deux valeurs, on fait abstraction de cet

effet d'orientation comme par "magie" d'où le nom de "magic angle". Dans certains cas particuliers, nous avons réalisé des mesures sous plusieurs angles. Les données ont été acquises en mode TEY ou PEY par un détecteur doubles canaux conçu spécialement par les ingénieurs. Un spectre typique NEXAFS, avec un angle de 55° , de tapis de MWCNT verticalement alignés de grande qualité structurale est présenté à la figure 2.11, on retrouve la forme caractéristique des feuillets de graphène avec les pics π^* , σ^* et les excitons [188].

Les contributions qui nous intéressent sont celles du carbone (C K edge) entre 280 et 296 eV, de l'azote (N K edge) entre 394 et 410 eV et de l'oxygène (O K edge) entre 520 et 535 eV. Les résolutions en énergie sont de : 0.40 eV pour le C K edge ; 0.55 eV pour le N K edge et 0.6 eV pour le O K edge [189].

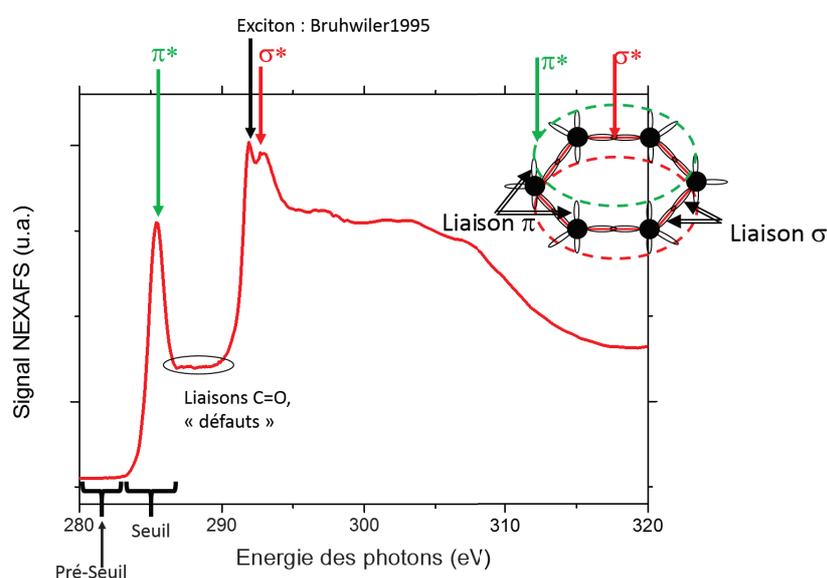


FIGURE 2.11 – Spectre typique NEXAFS de MWCNT produits par PECVD à 700°C utilisant du $\text{Fe}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$; la présence du pic fin et pointu à 291.5 eV proviendrait d'excitons σ^* en accord avec [188] et [190] accompagné d'une résonance σ^* dans la région 290 à 315 eV, cette forme de spectre est la signature de la présence de feuillets de graphène très organisés, sous forme de NTC [191], [187], [190] ou sous forme de graphite [191].

La méthodologie de traitement des spectres étant très importante pour s'assurer de la validité de nos mesures ainsi que des interprétations que nous en faisons, nous la présentons ci-dessous.

Pour le traitement des données, il faut éliminer du signal le bruit de l'électronique. Nous soustrayons ainsi aux données brutes, un spectre mesuré quand l'obturateur du faisceau est fermé.

Pour des couches minces de matériaux uniquement, comme le graphène, ou les substrats de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, il est nécessaire de soustraire le spectre brut sans bruit

électronique à un spectre normalisé de référence. Ce spectre de référence réalisé préalablement aura été normalisé pour que la région avant seuil ("pre-edge") (figure 2.11) ait la même intensité que le spectre de l'échantillon sans bruit électronique. L'intensité des spectres dans la zone avant seuil est par conséquent nulle.

Suite à cela, pour prendre en compte la fonction d'appareil, nous divisons le spectre précédemment obtenu par spectre appelé "spectre de transmission de la ligne". Le spectre de transmission de la ligne correspond à un spectre NEXAFS d'un échantillon d'or fraîchement pulvérisé. Il est à noter que pour réaliser ce spectre de transmission, l'angle d'incidence du faisceau avec la surface de l'échantillon d'or n'est pas à prendre en compte.

Les spectres exploités résultent d'une moyenne sur 3 enregistrements au moins.

Pour l'identification des liaisons chimiques, nous avons utilisé le tableau 2.3.

Energie de liaison du N 1s et C 1s pour le NEXAFS					
Espèce aliphatique			Espèce aromatique		
Liaisons	Energie	Référence	Liaisons	Energie	Référence
N 1s \rightarrow π^* (N=C,N-C=C)	N=C 397.5-399.1	[192], [193], [180]	N 1s \rightarrow π^* (N=C,N-C=C)	N=C 397.5-399.1	[192], [193], [180]
	N-C=C 398.7	[185], [194] [185]		N-C=C 398.7 aromatic π^* 398.4	[185], [194], [181] [194] [185]
N 1s \rightarrow π^* (N \equiv C, N=C=C)	N \equiv C 399.0-8/400.0/402.0	[193], [194], [195]	N 1s \rightarrow π^* (N \equiv C, N=C=C)	N \equiv C 399.0-8/400.0/402.0	[192], [193], [185], [194]
	N=C=C 398.7-7/401.5-402	[180], [195]		N=C=C 398.7-7/401.5-402	[180], [195]
N 1s \rightarrow σ^* (N-H) de NH ₃ ⁺	398/406.0	[194], [196]	N 1s \rightarrow σ^* (N-H) de NH ₃ ⁺	406.0	[194]
N 1s \rightarrow σ^* (N-H)	400.6-401.5	[196]	N 1s \rightarrow σ^* (N-H)	400.6-401.6	[185], [181], [194]
N 1s \rightarrow π^* (NHC=O)	401.0/405.1	[194]	N 1s \rightarrow π^* (NHC=O)	401.0/405.1	[194]
N 1s \rightarrow σ^* (N-C)	405.0-406.7	[185]	N 1s \rightarrow σ^* (N-C)	405.4-407.9	[185]
N 1s \rightarrow σ^* (N=C)	411.1	[185]	N 1s \rightarrow σ^* (N=C)	411.1	[185]
N 1s \rightarrow σ^* (N \equiv C)	423.3	[185]	N 1s \rightarrow σ^* (N \equiv C)	423.3	[185]
Espèce aliphatique			Espèce aromatique		
C 1s \rightarrow π^* (C=C,C=N,C \equiv N)	C=C 284.9-285.4	[193], [185], [197]	C 1s \rightarrow π^* (C=C,C=N,C \equiv N)	C=C 284.9-285.4	[193], [185], [197]
	C=N 285.5-9	[193], [185], [197]		C=N 285.5-9	[193], [185], [197]
	C \equiv N 286.6-9	[193], [185], [197],[198]		C \equiv N 286.6-9	[193], [185], [197], [199]
	C=C-NH ₂ 286.5-8	[182]		C=C-NH ₂ 286.5-8 C=C _{ring} 289.0	[182] [196]
C 1s \rightarrow σ^* (C-H)	287.5-288.5	[185], [197]	C 1s \rightarrow σ^* (C-H)	287.5-288.5	[185], [197]
C 1s \rightarrow π^* (C=O)	288.2-288.7	[185], [197],[198]	C 1s \rightarrow π^* (C=O)	288.2-288.7	[185], [197],[198],[199]
C 1s \rightarrow σ^* (C-C,C-N)	292.0-292.9	[185], [197]	C 1s \rightarrow σ^* (C-C,C-N)	292.0-292.9	[185], [197]
C 1s \rightarrow σ^* (C=C,C=N)	301.5-302.5	[185]	C 1s \rightarrow σ^* (C=C,C=N)	301.5-302.5	[185]

TABLE 2.3 – Tableau des références NEXAFS pour les liaisons N et C d'espèces aliphatiques et aromatiques. Les énergies de liaisons ont été établies en utilisant des données de la littérature et des données du groupe de BESSY

2.3.5 Spectroscopie Raman

Pour cette technique, les échantillons sont soumis à l'irradiation des photons monochromatiques (faisceau laser). Il en résulte une lumière réfléchie, diffusée élastiquement et inélastiquement.

La diffusion d'un rayonnement électromagnétique monochromatique effectuée sur un milieu donné, se fait selon trois modes, Rayleigh (diffusion élastique du rayonnement incident, sans changement de fréquence, le plus probable) et les modes Stokes et anti-Stokes, (figure 2.12), qui sont des phénomènes de diffusion inélastique, où l'on distingue l'effet Raman et l'effet Brillouin.

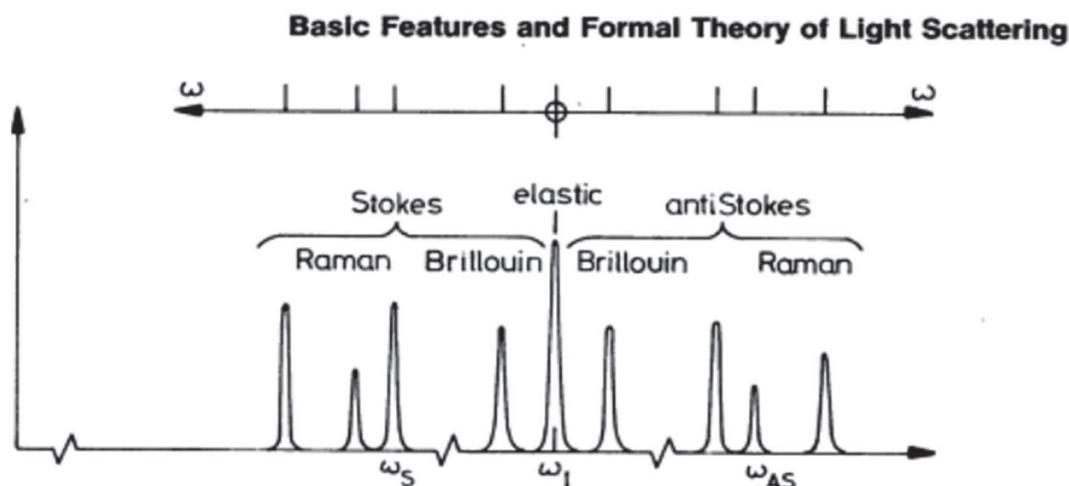


FIGURE 2.12 – Spectre schématique de la lumière diffusée [200]

L'effet Raman et l'effet Brillouin sont des processus de diffusion inélastique des photons dans le matériau suite à l'interaction avec un état vibrationnel du milieu, un phonon. La théorie classique prévoit que l'atome ou la molécule, dans son état fondamental ou à partir de ses premiers niveaux vibroniques, absorbe un photon qui ne lui permet pas d'atteindre un véritable état excité (qui aurait une durée de vie) mais un état virtuel. De ce fait il n'y a pas de relaxation de l'état excité. C'est au cours du processus de retour vers le niveau fondamental qu'il y a émission de lumière : photon porteur d'information et, absorption ou émission d'un phonon. Si le phonon créé ou annihilé est acoustique, c'est la spectroscopie **Brillouin**, s'il est optique, c'est la spectroscopie **Raman**.

La spectroscopie Raman, découverte par Chandrashekhara Vankata Raman, qui reçut le prix Nobel de physique en 1930 pour cette découverte, consiste donc en un décalage en fréquence par rapport à la raie du laser d'excitation correspondant à une transition vibrationnelle. Le rayonnement récolté est donc caractéristique des états vibrationnels du milieu sondé et permet d'identifier à la fois la nature des liaisons atomiques et la structure cristalline du matériau.

Ce déplacement en fréquence des modes de vibrations par rapport à la source exci-

tratrice peut être un gain en énergie du photon c'est le mode anti-Stokes ; ou une perte en énergie du photon, c'est le mode Stokes.

Une transition vers un niveau de plus haute énergie (Stokes) a une probabilité plus élevée de se réaliser qu'une transition vers un niveau de plus basse énergie (anti-Stokes) comme présenté sur le schéma 2.13. L'intensité des raies Stokes sera donc plus élevée que celle des raies anti-Stokes : ceci justifie notre choix de faire la spectroscopie Raman avec le mode Stokes.

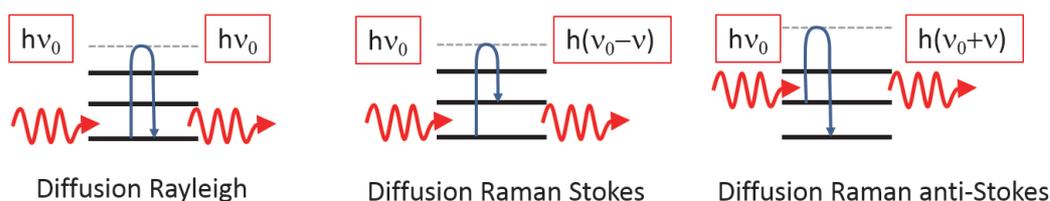


FIGURE 2.13 – Interaction photon matière [201]

Finalement, on obtient un spectre Raman dont les pics correspondent à un élément dans une structure particulière.

Le Raman est un des outils les plus puissants pour la caractérisation du carbone ordonné sp^2 car il est sensible à la structure dans laquelle se trouve ce carbone sp^2 . En effet, toutes les formes allotropiques du carbone sont actives en spectroscopie Raman, et chaque structure correspond à un spectre Raman particulier, comme on peut le voir sur la figure 2.14, [202]. Si l'on regarde le spectre Raman du graphène, il est significativement différent de celui du HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite), or le HOPG n'est finalement qu'un empilement de feuillets de graphène, mais la réponse Raman du matériau est bien différente et spécifique. De même, dans notre cas, le spectre Raman des MWCNT est complètement différent de celui des SWCNT ou du carbone amorphe. La structure des MWCNT pouvant être vue comme celle du HOPG mais enroulée sur elle-même, on constate que ces deux structures ont un spectre Raman très différent.

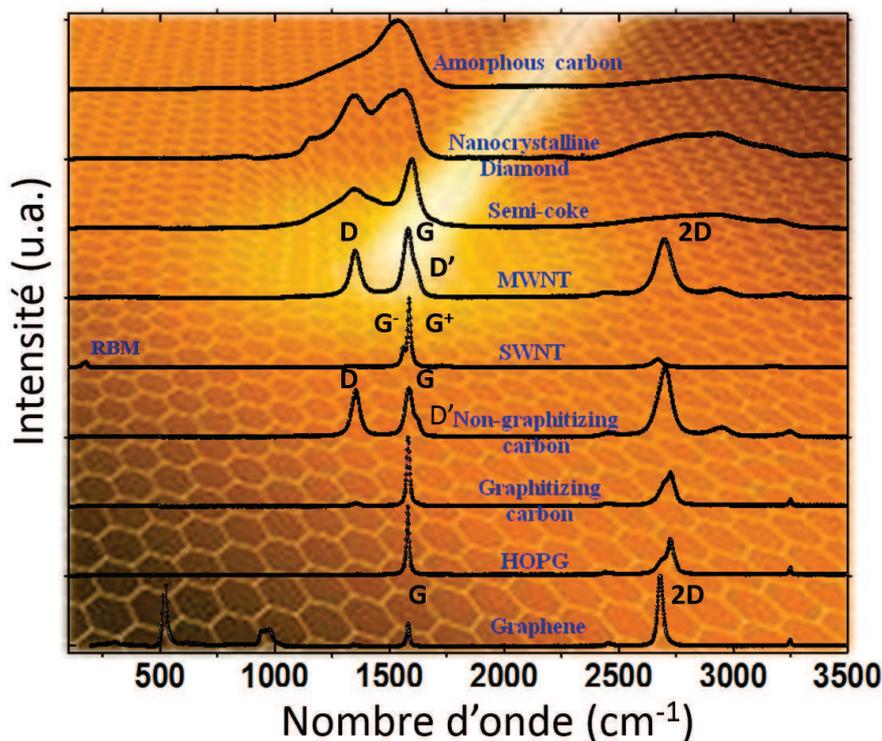


FIGURE 2.14 – Spectres Raman de plusieurs structures de carbone sp^2 [202]

Pour le diagnostic des NTC, nous nous sommes intéressés surtout à la bande D située dans la gamme 1350 à 1358 cm^{-1} et à la bande G située dans la gamme à 1577 à 1585 cm^{-1} .

La bande G dérive du mode E_{2g} du graphite [203], c'est un mode de vibrations tangentielles dans le plan des atomes de carbone, attribuées aux liaisons de type aromatique du carbone, [204]. La bande D rend compte du désordre et des défauts présents dans une structure graphitique aromatique [204], c'est un mode doublement résonant. Son intensité augmente avec le nombre de défauts.

On entend par défauts dans le cas du Raman, toute courbure de feuillet de graphène ou bord de zone, ou bien tout autre défaut structural.

Pour les MWCNT, il existe une troisième bande D' située aux alentours de 1620 cm^{-1} , très proche de la bande G.

Dans la littérature, on trouve le rapport de la bande D/G [205], comme étant inversement proportionnel à la qualité structurale d'un NTC. Cependant du fait de la présence de la bande D', l'intensité de la bande G peut être surestimée et donc les défauts sous-estimés. Un grand rapport signifie un grand désordre du matériau carboné considéré, et potentiellement une mauvaise qualité structurale si l'on considère deux structures équivalentes à une même échelle. Nous avons utilisé ce rapport uniquement pour évaluer, sur

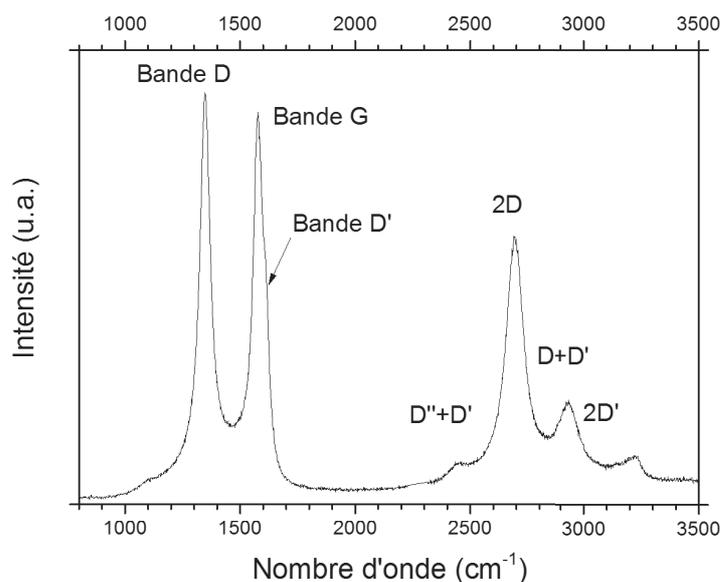


FIGURE 2.15 – Spectre Raman caractéristique pour une longueur d'onde incidente de 514.5 nm pour des NTC multi-feuillets synthétisés par PECVD sur un substrat de TiN/SiO₂/Si. Les pics ont été indexés conformément à l'article de Ferrari et al. [204]

un même échantillon, l'homogénéité structurale de l'échantillon à différents endroits. Il faut aussi noter que la réponse Raman de la bande G des NTC est indépendante de la longueur d'onde de l'excitatrice. Cependant la réponse Raman de la bande D ou D', qui fait intervenir des mécanismes de génération de phonons différents, dépend fortement de l'excitatrice comme l'a montré l'article [206]. Ainsi, le rapport D/G représente la qualité structurale des NTC, mais doit être associé à la longueur d'onde de l'excitatrice pour être comparable à d'autres articles. Du fait de la présence de la bande D', ce rapport est difficilement une mesure absolue de la qualité structurale. La réponse Raman dépend aussi de l'orientation cristalline du substrat et de la polarisation du laser. Pour les tapis de NTC, les orientations étant aléatoires, la réponse reste valide quelle que soit la polarisation du laser ou l'orientation des échantillons de NTC.

La spectroscopie Raman ne peut différencier la structure MWCNT à feuillets droits de la structure "bamboo-like".

La réponse Raman est fortement influencée par la température de l'échantillon. La focalisation du laser sur la surface de l'échantillon peut entraîner l'échauffement local de l'échantillon, et même une dégradation. Pour éviter cela, nous avons gardé des puissances laser faibles.

Cette technique ne nécessite aucune préparation d'échantillon, elle est rapide et non destructive. Elle a été utilisée *in situ* comme une première analyse capable de donner la structure et la présence des NTC pendant leur croissance.

Spectroscopie Raman *ex situ*

Dans le cas de la spectroscopie Raman *ex situ*, nous avons utilisé un appareillage commercial de la marque Renishaw, modèle INVIA REFLEX, réseau : $1800 \text{ traits.mm}^{-1}$. Les longueurs d'onde étaient :

du vert 514.5 nm (2.41 eV) (laser gaz Ar+) avec une puissance de 1 mW sous objectif 50/O.N. =0.75,

du rouge 633 nm (1.96 eV, laser à gaz He-Ne) avec une puissance 20 mW sous objectif 50/O.N. =0.75 , et

du bleu-violet à 457.9 nm (2.70 eV, laser Ar+) avec une puissance 2 mW sous objectif 50/O.N. =0.75.

L'intérêt de disposer de plusieurs longueurs d'onde d'excitation est de s'affranchir des problèmes de luminescence (figure 2.16) venant du substrat rendant impossible l'identification de la présence ou non des NTC. En effet, le signal Raman est un signal d'intensité extrêmement faible et donc difficile à détecter ; s'il y a luminescence d'un élément, cela peut masquer le signal Raman désiré comme on le voit à la figure 2.16. Sur le spectre Raman réalisé à 514.5 nm, on voit un fond continu très intense qui augmente vers les hautes fréquences. En changeant de longueur d'onde (en passant à 633 nm), nous avons pu faire abstraction de l'effet de luminescence et retrouver le spectre caractéristique des MWCNT.

Le changement de longueur d'onde présente l'intérêt de sonder plus ou moins profondément le matériau selon la profondeur de pénétration du faisceau laser. Le volume sondé dépend du coefficient d'absorption du matériau que l'on caractérise, ainsi dans le cas des NTC, en passant à des longueurs d'onde plus énergétiques (du rouge vers le bleu), on s'attend à sonder moins profondément et à gagner en résolution latérale.

Sur la figure 2.15, on voit un spectre Raman typique de tapis de NTC obtenu avec un laser à 514,5 nm.

Il est possible de réaliser des spectres point par point sur nos échantillons, et donc de faire une cartographie Raman, qui permet de vérifier l'homogénéité (structurale) à l'échelle micrométrique des tapis de NTC, en traçant le rapport D/G. Cependant une cartographie prend du temps (un week-end pour la cartographie d'une zone de $200 \times 200 \mu\text{m}$ pour avoir une résolution à l'échelle micrométrique).

Spectroscopie Raman *in situ*

Afin de suivre la croissance des NTC en temps réel, un dispositif Raman *in situ* a été monté sur notre bâti expérimental. Cette opération relevait d'un projet exploratoire en instrumentation du CNRS entre les laboratoires GREMI et CEMHTI. Le réacteur plasma a été modifié pour lui ajouter un hublot permettant cette analyse. La distance source-échantillon restait grande (25cm) à cause des dimensions du réacteur. Cette distance a nécessité d'employer des optiques de grand diamètre (2 pouces) pour être sûr de collecter suffisamment de signal Raman.

Typiquement pour 10^9 photons envoyés par le laser exciteur d'un dispositif Raman, une infime partie va constituer le signal Raman (une centaine). Si l'on augmente la

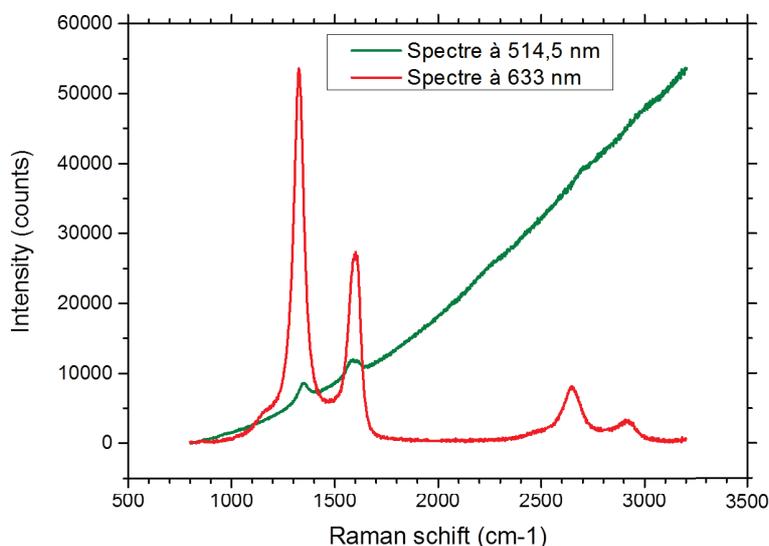


FIGURE 2.16 – Spectres Raman de NTC du même échantillon réalisés à 514.5 nm et à 633 nm illustrant l’effet de luminescence

distance entre l’échantillon et le dispositif d’acquisition du signal Raman, on diminue le nombre de photons collectés, et donc le signal mesuré.

C’est pourquoi l’optique du dispositif Raman a été particulièrement étudiée pour recueillir un maximum de signaux (travail du CEMHTI et plus particulièrement de l’ingénieur de recherche Aurélien Canizarès).

De surcroît, la croissance des NTC se faisant à l’aide d’un plasma, source d’émission lumineuse à large bande, il était impossible l’obtenir des spectres Raman des NTC pendant cette phase plasma. Nous avons donc procédé par séquençage : -plasma on & Raman off ou bien - plasma off & Raman on- avec des durées de quelques dizaines de secondes pour le temps d’existence du plasma et pour le temps d’enregistrement du signal Raman. Nous avons montré dans l’article Labbaye et al. [174] que ce séquençage n’influçait ni le mode, ni la cinétique de la croissance des tapis de NTC avec le catalyseur fer. Ceci fut aussi par la suite confirmé pour le catalyseur nickel.

La réponse Raman d’un matériau est proportionnelle au nombre de vibrateurs issus du matériau. L’intensité Raman du pic G des nanotubes est fonction du nombre de vibrateurs de la structure des NTC, et donc de la hauteur des NTC et de leur densité. Il nous est possible de suivre la cinétique des NTC en enregistrant les spectres Raman à différents instants de la croissance, à la condition d’être certain de sonder toute la hauteur du tapis des NTC et non seulement la partie supérieure des NTC comme explicité sur la figure 2.17.

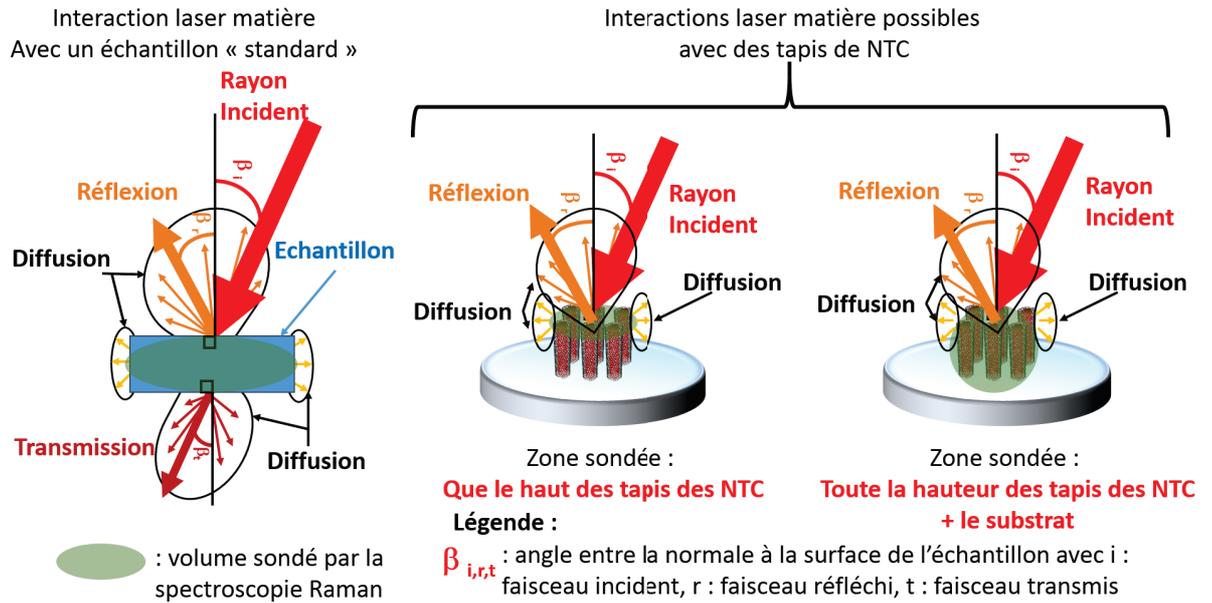


FIGURE 2.17 – Schéma de l'interaction laser/matière, dans le cas général, et dans le cas de deux possibilités de volume sondé de tapis de NTC par spectroscopie Raman

En faisant le rapport d'intensité du pic G à un instant donné sur le pic G à l'instant final, on obtient la cinétique de croissance des NTC.

Il est important de souligner que toutes les comparaisons des spectres Raman *in situ* ayant été effectuées à une température identique, les spectres n'ont pas été corrigés par le facteur de Bose Einstein.

Le spectromètre utilisé est un appareil commercial de la marque Renishaw modèle RA100, la sonde a été développée par le CEMHTI, O.N.= 0.1 .

La longueur d'onde utilisée est 532 nm (2.33eV) (laser Nd-YAG doublé), la puissance a été gardée inférieure à 1 mW pour éviter le chauffage local.

Pour la caractérisation des MWCNT, la gamme spectrale à analyser va de 1200 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} pour suivre les bandes D et G, et obtenir des informations sur la cinétique et la qualité des NTC. La gamme allant de 1000 cm^{-1} à 3200 cm^{-1} a été étudiée pour obtenir le spectre caractéristique des NTC montré à la figure 2.15 (signature des MWCNT).

La résolution latérale du dispositif Raman *in situ* dans notre réacteur est estimée à environ $500\text{ }\mu\text{m}$ et la profondeur de champ à environ 35 mm (cf annexe C : 5.7)

2.3.6 Caractérisation Électrique : mesures 4 pointes

La caractérisation électrique, tout comme la caractérisation thermique ou mécanique des tapis de NTC nécessite le dépôt d'une couche enrobant l'extrémité supérieure des NTC afin d'avoir un bon contact entre l'échantillon et les pointes de mesure. Ce dépôt

doit être mince, homogène, dense afin de recouvrir uniquement le haut des NTC. Ainsi les dépôts des plots d'or (Au) ont été réalisés par pulvérisation magnétron à l'aide d'un masque en inox réalisé par découpe laser femtoseconde par l'ingénieur Sostaine Kaya. Le masque consiste en 4 plots carrés alignés de 500 micromètres de cotés espacés de 1.6 mm (figure 2.18 a)). Le réacteur de pulvérisation magnétron utilisé pour ces dépôts est décrit dans les références [207] et [208]. L'épaisseur déposée a été contrôlée, au MEB, par coupe transversale d'un échantillon de silicium placé en même temps que les échantillons de NTC dans le réacteur de dépôt. La mesure est de $700 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$ pour l'ensemble des dépôts.

Pour nous affranchir des résistances induite par l'appareillage de mesure, nous avons réalisé des tests 4 pointes.

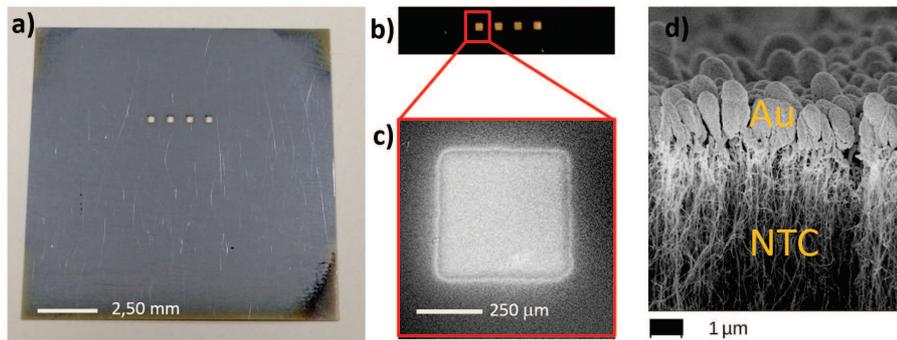


FIGURE 2.18 – Images optiques a) du masque ayant servi au dépôt des plots, b) des plots d'or sur des tapis de NTC sur substrats TiN/SiO₂/Si, Images MEB c) du dessus d'un plot d'or, d) du dépôt d'or sur les NTC [13]

La mesure 4 pointes consiste à injecter le courant sur les deux pointes les plus espacées et à recueillir la différence de tension entre les pointes intérieures. Deux configurations peuvent être utilisées suivant la conductivité des substrats sur lesquels ont été réalisées les croissances (schémas des deux configurations à la figure 2.19), ces configurations ont été utilisées dans des travaux précédents [13].

Dans le cas du schéma de gauche (figure 2.19 a)), pour les NTC élaborés sur les substrats isolants, la caractéristique courant/tension nous donne le comportement ohmique ou non, du dispositif sur la gamme de mesure choisie. Du comportement ohmique s'il est présent, on peut extraire la résistance du dispositif composé des plots d'or et de la couche de NTC (ceci inclue notamment les résistances de contact entre les interfaces NTC et couche d'or). De ces mesures il est difficile de déterminer la conductivité électrique, cependant, connaissant la distance entre les plots et la section à travers laquelle passe le courant (nombre de NTC x diamètre d'un NTC en supposant les NTC tous identiques), en utilisant les mêmes techniques de détermination de la littérature, il est possible d'extraire une résistivité électrique à partir de la relation 2.3.6.

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (2.3)$$

Avec R : la résistance de la couche, L : la distance inter-plots, S : la section du tapis de NTC dans laquelle traverse le courant, cette section est fonction de la densité et du diamètre des NTC.

Dans le cas du schéma de droite (figure 2.19 b)), pour les NTC élaborés sur des substrats conducteurs, la caractéristique courant/tension nous donne le comportement ohmique ou non du dispositif sur la gamme de mesure choisie. Cependant, par opposition à la configuration précédente, le dispositif est composé cette fois des plots d'or sur les NTC et la couche conductrice, de la couche de NTC, et de la couche de substrat conducteur.

Dans notre cas, cette mesure bien que ne nous donnant pas la conductivité des NTC est intéressante, car pour l'obtention d'un dispositif, les performances du dispositif seront toujours limitées par l'élément le plus résistant, qui en théorie ne devrait pas être les tapis de NTC. On cherche ainsi plutôt à savoir si l'ajout de la couche de NTC dégrade ou non les performances électriques des couches.

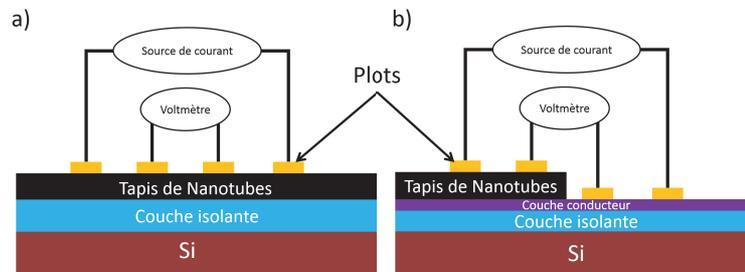


FIGURE 2.19 – Schéma des deux configurations adoptées pour les mesures électriques des NTC suivant la nature isolante a) ou conductrice b) du substrat

L'appareil utilisé est une station sous pointe SP4 Microworld dont la caractéristique courant/tension est mesurée par un nanovoltmètre Keithley 2182A, et dont l'injection du courant se fait à l'aide d'un générateur Keithley 6221 ($I_{Max}=0.1$ A). Les pointes en tungstène ont un diamètre maximal de $500 \mu\text{m}$, une courbure de $40 \mu\text{m}$, et sont espacés de 1.6 mm (type SP4-62045TBS).

2.3.7 Caractérisation Thermique des NTC par pyrométrie infra rouge (PIR)

Cette technique d'analyse consiste en trois phases : une phase de calibration et une phase de mesures pour la partie expérimentale, suivi d'une phase de simulation et d'analyse numérique des données expérimentales réalisée à l'aide de COMSOL Multiphysics® et/ou MATLAB®.

La phase de mesure utilise la méthode thermique pulsée résolue en temps. Un faisceau de laser KrF ($\lambda = 248$, $\tau = 27$ ns) est dirigé vers la surface de l'échantillon pour le chauffer. Le faisceau est homogénéisé à l'aide d'optiques composées de matrices de

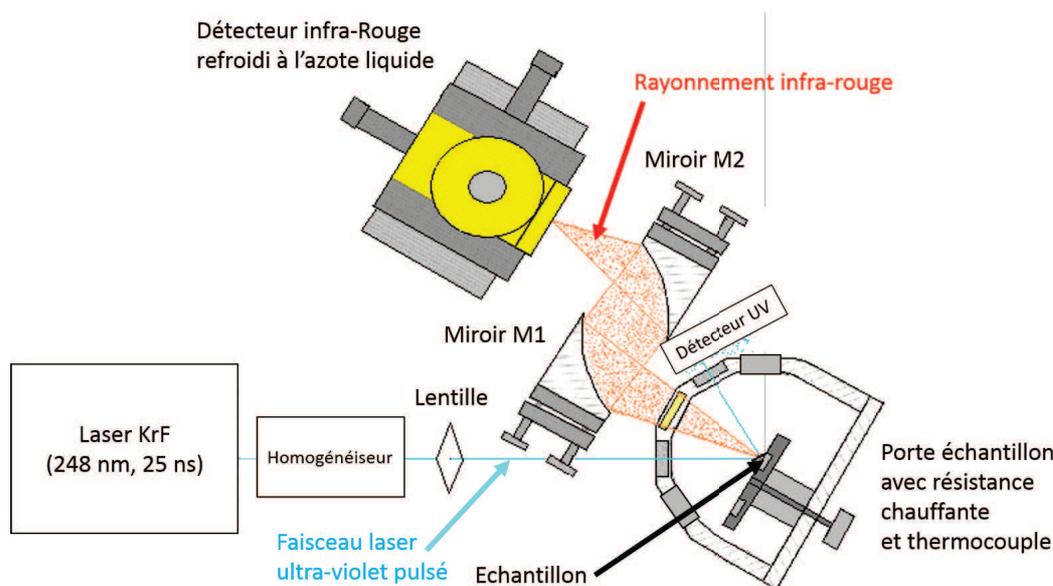


FIGURE 2.20 – Schéma du dispositif expérimental utilisant la photothermie pulsée, en bleu le faisceau laser UV, en rouge le rayonnement IR. Le détecteur UV est nécessaire pour synchroniser l'acquisition du signal IR de l'échantillon avec le tir de laser UV.

lentilles divergentes et convergentes. On règle l'intensité laser à l'aide d'un atténuateur pour que l'énergie du faisceau responsable de l'élévation en température de la surface de l'échantillon soit la plus grande possible afin de maximiser le signal sans pour autant ablater la surface de l'échantillon. L'échantillon chauffé par le faisceau laser UV émet un rayonnement thermique qui est capté par deux miroirs paraboliques (M1 et M2) placés l'un en face de l'autre, qui focalisent et réfléchissent le rayonnement thermique IR vers le détecteur HgCdTe (diamètre de 0,25 mm, sensibilité dans la bande spectrale 2-12 μm) (schéma du dispositif à la figure 2.20). Un pré-amplificateur interne de 100 MHz est intégré dans le détecteur, lequel est refroidi à l'azote liquide pour limiter le rayonnement envoyé par ce dernier afin de ne pas perturber les mesures.

Cette technique a été employée pour caractériser des matériaux en couche mince comme le tungstène [209], puis après développement de la technique pendant la thèse d'Eliane Chalhoub [18] pour caractériser le silicium poreux et les NTC [13], [47].

Pour que cette méthode soit valide, il est nécessaire que le faisceau laser UV soit absorbé de façon homogène sur la surface de l'échantillon. Dans notre cas, les NTC étant poreux, la surface d'interaction est très complexe et mal définie. Il est donc nécessaire de déposer pour la caractérisation thermique une couche mince au-dessus du tapis de NTC, laquelle est appelée transducteur photo-thermique.

Ce transducteur doit absorber le rayonnement UV créant ainsi une source de chauffage uniforme, à transmettre au tapis de NTC, (matériau que l'on cherche à caractériser). Le matériau du transducteur doit donc être fortement absorbant dans la gamme des UV, la

couche mince doit être dense pour former une couche homogène non poreuse, posséder une haute émissivité dans la gamme IR et être stable à haute température. Le titane (Ti) qui a un coefficient d'absorption dans l'UV de 50 %, et une conductivité thermique de $22 \text{ W} \times \text{m}^{-1} \times \text{K}^{-1}$ est le candidat choisi. De plus la conductivité thermique des films minces de Ti ne diffère pas de façon significative de celle du matériau massif. Des dépôts de Ti de 400 nm ont été réalisés avec le PECS.

La mesure consiste à enregistrer la variation du signal IR émis par le transducteur durant une impulsion laser. Ce signal est inversé en signal de température en utilisant la matrice d'étalonnage.

La phase de calibration consiste à chauffer l'échantillon avec un bloc en cuivre contenant un câble thermocoax par la face arrière, à une température contrôlée par un thermocouple, et à enregistrer l'intensité du signal IR émis par la face avant. Connaissant la température réelle, il nous est possible de relier la mesure du détecteur IR à la température d'équilibre. Un exemple de la courbe de mesure du signal de température en fonction du temps (après conversion du signal de tension du détecteur en température par la calibration) est donné à la figure 2.21. Enfin, la dernière phase est la phase de simulation. En utilisant un modèle thermique d'identification 1D multicouche [210], on obtient les variations de l'effusivité en fonction du temps et ainsi la conductivité thermique, et la capacité calorifique si on connaît la densité des tapis de NTC et celle de la couche du transducteur comme montré dans les articles [13] et [47].

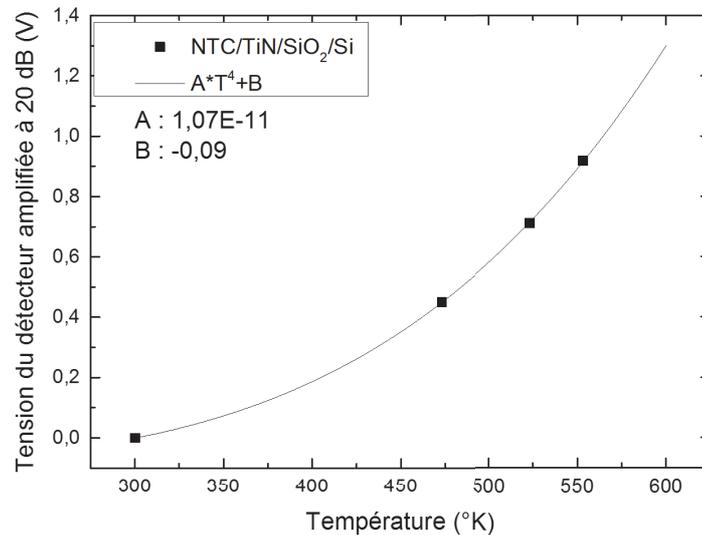


FIGURE 2.21 – Courbe d'étalonnage représentant le signal du détecteur IR en fonction de la température de chauffage de l'échantillon

2.3.8 Caractérisation Mécanique : Nano-indentation

La caractérisation mécanique des tapis de NTC a été réalisée en collaboration avec Soufyane Belhenini [211] et Abdellah Tougui du Laboratoire de Mécanique et Rhéologie (LMR) à Tours.

Des essais de nano-indentation ont été réalisés afin de déterminer le module d'Young réduit des tapis de NTC, et d'en extraire le module d'Young.

L'essai de nano-indentation consiste à faire pénétrer une pointe appelée indenteur (dont la géométrie et les propriétés sont connues) dans l'échantillon que l'on cherche à caractériser. On enregistre l'évolution de la charge (P) en fonction de la profondeur de pénétration (h) durant les phases de chargement et de déchargement comme il est représenté sur la figure 2.22. Ainsi en connaissant les paramètres géométriques du contact entre l'indenteur et l'échantillon, il est possible de déterminer un certain nombre de caractéristiques mécaniques locales.

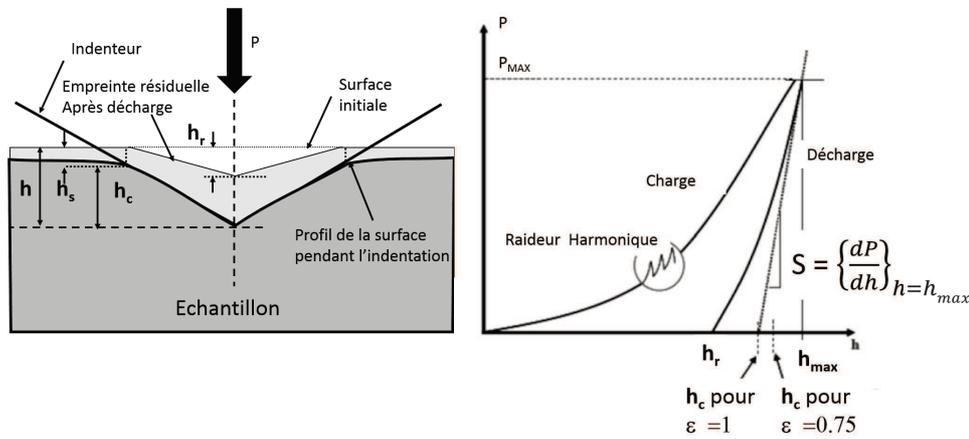


FIGURE 2.22 – Schéma de principe d'une nano-indentation et courbe typique (force, pénétration)

Plusieurs modèles permettent d'estimer ces paramètres géométriques de contact à partir de la courbe charge/pénétration.

Le plus connu et le plus utilisé est celui d'Olivier et Pharr [212] qui estime l'aire de la surface de contact de l'indenteur en fonction des hauteurs de pénétration et de la géométrie de l'indenteur. Pour un indenteur de type Berkovitch, utilisé dans notre étude, l'aire de contact A est donnée par : $A=24,5h_c^2$ avec h_c : la hauteur de pénétration comme représentée sur la figure 2.22.

Le module d'Young réduit E' issu de la mesure de nano-indentation est donné par :

$$E' = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A}} \quad (2.4)$$

Avec S : la raideur de contact (figure 2.22), A : l'aire de contact définie plus haut et β : un facteur de correction visant à tenir compte notamment du caractère non axisymé-

trique du contact lors de l'indentation avec des indenteurs pyramidaux de type Berkovich ou Vickers. La valeur de β est généralement prise à 1,034 pour l'indenteur Berkovich.

La mesure directe des propriétés mécaniques des NTC par nano-indentation est difficile du fait de la grande porosité des tapis, la pointe de l'indenteur pénètre entre les tubes au lieu de s'enfoncer dans le tapis de NTC. Pour éviter cela, nous avons déposé par pulvérisation magnétron une couche mince métallique au-dessus des tapis de NTC.

Pour nos travaux, les collègues du LMR se sont basés sur les études portant sur l'influence des propriétés des substrats sur les propriétés des films testés par nano-indentation. En effet, le module obtenu par la machine de nano-indentation est fonction des propriétés du film et de celles du substrat. Plusieurs modèles empiriques et semi-empiriques ont été proposés pour séparer les propriétés (substrats/films) [213], [214], [215],[216], [217], [172].

Une étude préalable de nano-indentation sur différents revêtements métalliques a été menée. Le but de la couche métallique est d'empêcher le nanoindenteur de passer entre les NTC. Plusieurs métaux pour effectuer cette couche ont été testés : le tungstène, l'or, et l'aluminium. Cette couche doit être suffisamment épaisse pour former une couche homogène non poreuse au-dessus des tapis de NTC (en pratique, un micromètre minimum pour l'obtention des caractéristiques mécaniques des NTC). Cette couche doit résister au test de nano-indentation, il faut donc un matériau relativement ductile, non cassant, c'est à dire avec un module d'Young faible. Les tests effectués avec le tungstène ont montré que le nano-indenteur cassait la couche de transducteur et passait à travers les NTC du tapis. Les tests avec l'or et l'aluminium ont été concluants. Cependant du point de vue du coût, des disponibilités des machines de dépôt et des épaisseurs demandées (supérieures à un micron), le choix a été fait pour l'aluminium plutôt que l'or. De plus, l'aluminium a un module d'Young inférieur à celui de l'or comme on peut le voir dans le tableau 2.4.

Matériaux	Module (GPa)
Or(Au)	78
Tungstène (W)	406
Aluminium(Al)	69
Alumine(Al_2O_3)	390

TABLE 2.4 – Tableau récapitulatif des modules d'Young des matériaux utilisés [70] et [71]

Une fois les mesures de nano-indentation sur les NTC recouverts de métal réalisées ; il est nécessaire de séparer les propriétés du film métallique de celles du substrat (NTC). Pour cela, les propriétés de l'aluminium sont introduites dans le modèle de Bec et al. [172], il est alors possible d'extraire les propriétés des NTC. Pour obtenir les propriétés de l'aluminium déposé sur les NTC, un dépôt sur silicium est effectué en parallèle du dépôt de métal sur les tapis de NTC. Connaissant les propriétés du silicium et en appliquant

le modèle de Bec et al. [172], les propriétés de l'aluminium déposé en ont été extraites.

Présentation du modèle de Bec et al.

Pour les revêtements fins ($< 5 \mu\text{m}$) déposés sur un substrat relativement épais, les propriétés élastiques mesurées par la technique de nano-indentation sont celles du revêtement et du substrat comme le montre la figure 2.23; le module d'Young réduit équivalent est égal à :

$$E'_{eq} = f(E'_f, E'_s, \Phi(a, t)) \quad (2.5)$$

Avec E'_{eq} , E'_f , et E'_s les modules réduits mesurés, du film (revêtement), et du substrat. $\Phi(a, t)$ est une fonction qui dépend de l'épaisseur du film "t", et de la distance "a" (rayon de l'indenteur) représentée sur la figure 2.23.

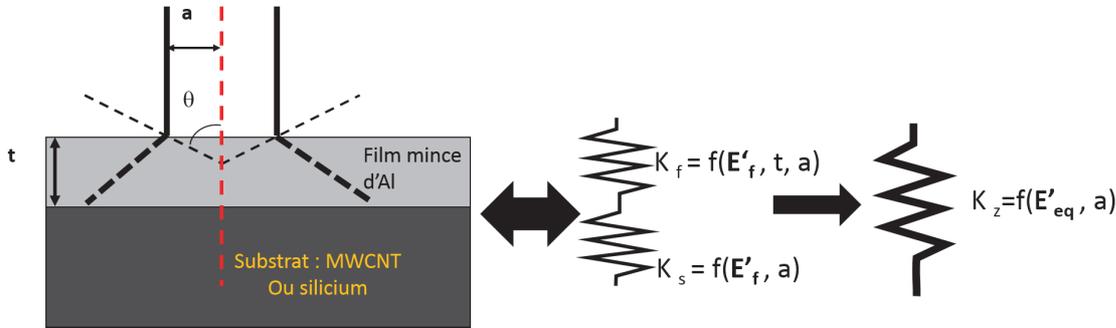


FIGURE 2.23 – Représentation schématique d'un essai de nano-indentation sur un ensemble revêtement/substrat

Bec et al [172] propose un modèle élastique modélisé par deux ressorts en série (figure 2.23), la raideur totale du système "film+substrat" K_z est définie par la somme réciproque des raideurs du film K_f et du substrat K_s (cf relation 2.7).

$$K_f = \pi a^2 \frac{E'_f}{t}, K_s = 2E'_s a, K_z = 2E'_{eq} a \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{K_z} = \frac{1}{f_{film}(a)K_f} + \frac{1}{f_{substrat}(a)K_s} \quad (2.7)$$

Avec $f(a) = 1 + ka^\delta$ une fonction polynomiale. Les constantes k et δ sont déterminées pour vérifier les conditions aux limites suivantes :

- le film doit se comporter comme un matériau massif lorsque le rayon de contact est très petit par rapport à son épaisseur ;
- lorsque le film et le substrat ont les mêmes propriétés élastiques, la raideur totale de contact du système doit être égale à celle du substrat massif.

En prenant en compte ces conditions aux limites, on obtient :

Etude du Potentiel des Nanotubes de Carbone, LABBAYE T.

$$k = \frac{2t}{\pi} \text{ et } \delta = 1 \quad (2.8)$$

Ainsi la fonction polynomiale devient :

$$f_{film}(a) = f_{substrat}(a) = 1 + \frac{2t}{\pi a} \quad (2.9)$$

Le modèle de Bec et al. [172] s'écrit :

$$\frac{1}{K_z} = \frac{t}{(\pi a^2 + 2ta)E'_f} + \frac{1}{2(a + 2t/\pi)E'_s} = \frac{1}{2aE'_{eq}} \quad (2.10)$$

De ces équations, on est ainsi capable de retirer le module d'Young réduit des NTC (E'_s) connaissant E'_f correspondant à la couche d'aluminium, et E'_{eq} (module d'Young mesuré) ainsi que l'épaisseur "t" d'aluminium et "a" le rayon de l'indenteur.

Enfin, pour en extraire le module d'Young à partir du module d'Young réduit, il faut utiliser la relation 2.11.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2.11)$$

avec E_r : le module d'Young réduit, ν : le coefficient de poisson du matériau que l'on cherche à caractériser, et enfin, ν_i et E_i le coefficient de poisson et le module d'Young de l'indenteur.

La machine de nano-indentation utilisée est représentée sur la figure 2.24. Elle est fabriquée et commercialisée par la société anglaise Micro Materials L^{td}.

Le chargement s'effectue horizontalement afin de réduire les effets de la gravité. La pénétration de la pointe dans l'échantillon est assurée par une force d'attraction créée entre la bobine et l'aimant fixe. L'indenteur utilisé est de type Berkovitch.

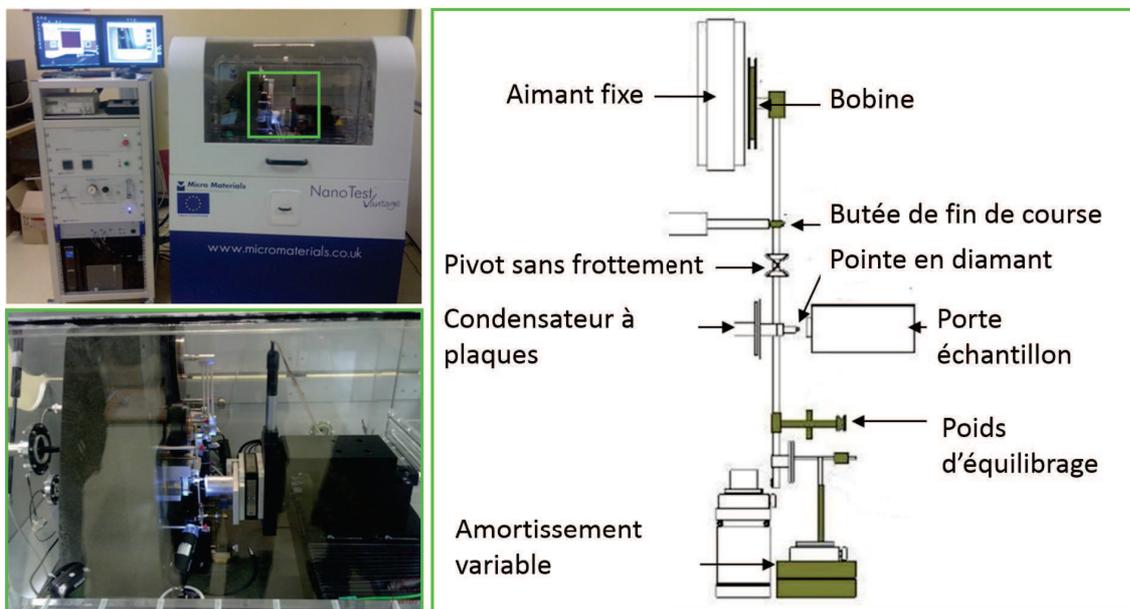


FIGURE 2.24 – Nano-indenteur Micro Materials L^{td} utilisé pour l'étude [212], [211]

2.3.9 Angle de contact : hydrophobicité / hydrophilicité

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact (θ_c), figure 2.25.

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité.

La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide.

Un équilibre se crée entre les trois tensions interfaciales reliées par l'équation de Young :

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta_c) = 0 \quad (2.12)$$

La mesure de l'angle de contact, en utilisant l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, nous permet de déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface

On considère qu'une surface est :

- super-hydrophile si $\theta_c < 6^\circ$
- hydrophile si $\theta_c < 90^\circ$
- hydrophobe si $\theta_c > 90^\circ$
- super-hydrophobe si $\theta_c > 160^\circ$

Nous avons utilisé l'appareil commercial Digidrop de la société GBX. Un schéma du dispositif est représenté sur figure 2.26 La mesure consiste à déposer une goutte de liquide, dans notre cas de l'eau ultra-pure, à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser et d'acquérir l'image de la goutte sur l'échantillon à l'aide d'une caméra. La mesure doit se faire en moins de 18 s pour éviter l'évaporation de la goutte et avoir une valeur erronée. Pour mesurer l'hydrophobicité, il faut que le poids de la goutte soit suffisant pour qu'il lui permette de se détacher de la seringue lorsque la goutte est au contact avec l'échantillon.

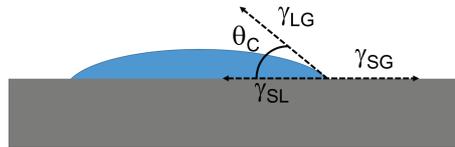


FIGURE 2.25 – Schéma de l'équilibre des tensions de surface entre une goutte et un substrat, θ_c : l'angle de contact, γ_{SL} : tension interfaciale Solide-Liquide, γ_{SV} : tension interfaciale Solide-Vapeur (gaz), γ_{LV} : tension interfaciale Liquide-Vapeur(gaz) :

Pour les surfaces hydrophiles, le volume de la goutte a été fixé à $2.3 \mu\text{L}$, et doit être supérieur pour les surfaces hydrophobes.

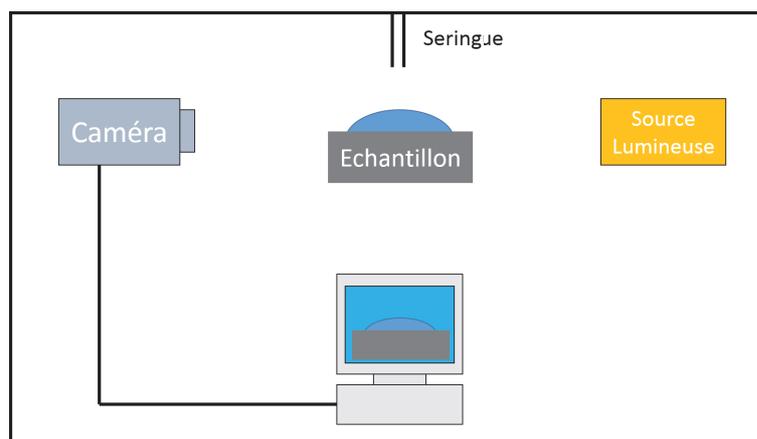


FIGURE 2.26 – Schéma du dispositif d'acquisition de l'angle de goutte

L'intérêt de cette technique est sa rapidité d'exécution et sa simplicité de mise en œuvre pour déterminer l'effet de la fonctionnalisation plasma sur nos tapis.

2.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons présenté les substrats d'intérêt, vu le procédé d'élaboration du GREMI ainsi que le réacteur utilisé et une liste non-exhaustive des paramètres pouvant influencer la croissance des NTC, puis enfin les moyens de caractérisation employés, que ce soit des moyens standard de caractérisation ou des moyens développés spécialement pour cette étude. Ces moyens sont résumés dans le tableau 2.4 relatant les informations extraites, les avantages, inconvénients, et complémentarités de chacun.

Technique de caractérisation	Objet(s) Envoyé(s)t	Objet(s) Mesuré(s)	Information(s)	Point(s) Fort(s)	Limitation(s) et contrainte(s)
SEM	Electrons	Electrons	Morphologie des NP Hauteur déposée par PLD Hauteur des NTC Morphologie des NTC	Rapide Résolution (x,y) > 30 nm	Résolution (x,y) > 30 nm Nécessite 100 nm minimum Coupe transversale nécessaire
TEM	Electrons	Electrons transmis	Structure des NTC Nombre de parois des NTC Présence des particules de catalyseur dans les NTC	Résolution atomique Complémentaire du NEXAFS	Nécessite une préparation Destructive Zoom d'une partie
Raman <i>in situ</i>	Photons	Photons	Structure des NTC Cinétique de croissance Qualité structurale (défauts)	Information directe Unique et rapide Non destructive	Séquençage du plasma nécessaire Volume sondé limité (quelques μm)
Raman <i>ex situ</i>	Photons	Photons	Structure des NTC Qualité structurale Cartographie : homogénéité structurale	Rapide Non destructive Résolution micrométrique	Luminescence
XPS	Rayons X	Photoélectrons	Composition chimique Liaisons chimiques	Complémentaire du NEXAFS	Identification des pics difficiles
NEXAFS	Rayons X	photoélectrons	Composition chimique Liaisons chimiques Structures	Information directe Résolution extrême, Détection des éléments légers	Nécessite un faisceau synchrotron
Technique de caractérisation	Objet de sonde	Objet(s) mesuré(s)	Information	Point(s) Fort(s)	Limitation(s) et contrainte(s)
Angle de contact	Goutte	Angle de contact	Caractère hydrophile / hydrophobe	Méthode rapide	Evolution de la réponse avec le temps
AFM	Oscillation d'une pointe	Réponse	Morphologie des NP Hauteur déposé par PLD	Résolution en z nanométrique Pour tout type de substrat métallique ou non	Zone limitée à 100 μm x 100 μm Artefacts de mesures
Nanoindentation	Nanoindenteur	Force/profondeur	Module d'Young réduit Module d'Young	Mesures de 1x1 mm de l'échantillon	Nécessite un dépôt de couche sur les NTC
Mesures Electriques	Courant	Tension	Caractère conducteur des NTC		Nécessite un dépôt de plots sur les NTC
Mesures Thermiques	Photons UV	Photons IR	Conductivité thermique, Capacité calorifique,	Unique	Nécessite un transducteur Simulation délicate

TABLE 2.5 – Tableau récapitulatif des moyens mis à disposition pour la caractérisation des NTC (structurale, morphologique et des propriétés)

Chapitre 3

Résultats obtenus sur la croissance des NTC

Nous avons vu dans le chapitre 1, que les objectifs de la thèse relèvent à la fois de la physique fondamentale et appliquée. Dans cette partie, nous commencerons par exposer le procédé au début de ma thèse, procédé hérité des travaux précédents, puis expliciterons l'étude tout d'abord fondamentale de la croissance des NTC par ce procédé pour voir les stratégies adoptées, la démarche et les choix réalisés pour répondre aux besoins des applications.

3.1 Point de départ

Dans les travaux précédents de "l'équipe" [16], [17], [13], [14] et [15], des tapis de NTC avaient été obtenus par PECVD sur des substrats de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ avec le catalyseur Fe pour différentes températures (entre 550°C et 700°C) et sur des substrats de $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ avec le catalyseur Ni à 700°C , pour une puissance radio-fréquence (RF) de 30W. Les croissances de NTC n'ont pas pu être obtenues sur $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ avec le catalyseur Ni pour des températures inférieures à 700°C . Quant aux essais sur $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ avec le catalyseur Fe, des NTC ont été obtenus pour une puissance RF de 100W et à 700°C . Par contre, il a été impossible d'obtenir une croissance de NTC avec le catalyseur Ni sur substrat $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ quelles que soient les conditions expérimentales.

L'interaction entre le catalyseur et le substrat a semblé être un point clé dans le processus de croissance. L'étude des images MEB des substrats recouverts de catalyseur après recuit nous a permis de constater des différences concernant les tailles et la densité de nanoparticules (NP) catalytiques, selon la nature des couples catalyseur/substrat [15].

Dans la thèse de Gohier [218], il est montré qu'une particule de catalyseur (Fe, Ni, ou Co) de taille inférieure à 5 nm favorise la croissance de nanotubes mono-paroi (Single Walled Carbon Nanotubes) voire de quelques parois (Few Walled Carbon Nanotubes : FWCNT) en mode "base growth", alors que des particules de tailles plus élevées fournissent des nanotubes avec un nombre de feuillets plus important suivant le mode de

croissance "tip growth". Il est précisé que le mode de croissance dépend de l'interaction entre le catalyseur et le substrat ; une forte interaction favorise la création d'un "cap" de graphène (hémifullerène) englobant le catalyseur et correspond à une croissance de type "base growth" de SWCNT et FWCNT alors qu'une interaction moins forte conduit à une croissance "tip growth" de MWCNT.

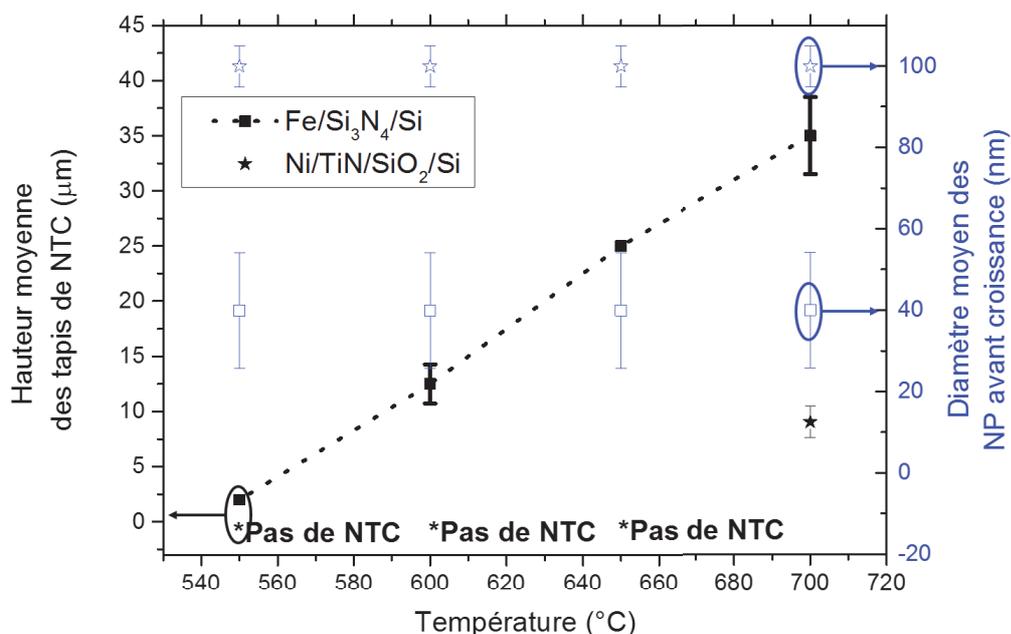


FIGURE 3.1 – Diamètres moyens des NP de catalyseur et hauteurs moyennes des tapis de NTC obtenus en fonction de la température pour deux couples de catalyseur/substrat Fe/Si₃N₄/Si et Ni/TiN/SiO₂/Si utilisant le procédé de l'article [14]

Ainsi il semblerait que la taille des nanoparticules conditionne l'obtention ou non de NTC, mais aussi leurs structures (MWCNT ou "bamboo-like") et que la température du procédé joue sur le nombre de parois des nanotubes.

Dans les travaux précédents menés au GREMI, des particules de forme sphérique aplatie entre 20 et 60 nm de diamètre étaient obtenues avec le couple catalyseur/substrat Fe / Si₃N₄/Si. Ceci aboutissait à la formation de NTC de 30 à 40 μm de haut à la température de 700°C et de seulement 2 μm pour la température de 550°C, résultats représentés sur la figure 3.1. Les observations MET HR avaient révélé une structure MWCNT et que le nombre moyen de parois des NTC diminuait avec la baisse de la température. Il avait été impossible de produire des tapis de NTC sur du Si₃N₄/Si en utilisant uniquement le catalyseur Ni.

Le problème constaté avec ce type de croissance à partir du Fe, mis à part une dimi-

nution forte de la hauteur des NTC avec la diminution de la température, était un très mauvais maintien mécanique des NTC au substrat, ce qui peut être attribué au mode de croissance "tip growth", mode observé par MET HR dans l'article de Gaillard et al. en 2013 [15].

En effet, avec ce mode de croissance, la particule de catalyseur se retrouve au sommet du NTC, l'accroche des NTC au substrat est assurée uniquement par l'interaction des chaînes carbonées avec le substrat, il ne semble pas que des liaisons covalentes fortes se fassent, ce qui pourrait expliquer la faible adhésion des tapis de NTC aux substrats.

Pour le couple Ni / TiN/SiO₂/Si, les NP formées avaient un diamètre moyen de 100 nm et étaient facettées. Le tapis de NTC n'avait pu être obtenu que pour une température inférieure à 700°C, cependant il avait été constaté que ces tapis présentaient une meilleure accroche au substrat. Notons que dans ce cas, le mode était "base growth" (comme observé au TEM).

La structure observée des NTC dans ce cas était "bamboo-like" (ou "partitionned CNT" pour reprendre la terminologie de l'article [28]), structure que l'on peut attribuer à la taille des particules de nickel beaucoup plus élevée que celle du fer (en moyenne de 100 nm de diamètre pour le catalyseur Ni contre 20 à 60 nm pour le Fe) ainsi qu'à la nature même du catalyseur du fait des différences de coefficients de diffusion du carbone dans le métal [148].

En effet, l'influence de la taille des particules de catalyseur sur la structure et la hauteur finale des NTC avait été observée par Bartsch et al. [124] et Hofmann et al. [140]. La taille de la particule catalytique, son état solide ou liquide lors du processus de diffusion du carbone dans le métal d'après Bartsch et al. [124], influenceraient considérablement la cinétique de croissance et la structure des NTC obtenus.

Les plus petites particules de catalyseur passent plus facilement par l'état liquide et donneraient des structures MWCNT, alors que les plus grosses particules produisent des structures "bamboo-like". La transition de structure "bamboo-like" vers MWCNT pour des particules de catalyseur de Fe et de Co avait été mise en évidence par Hofmann et al. [140] en diminuant la taille des particules jusqu'à une valeur inférieure à 40 nm de diamètre.

Enfin, Hofmann et al. [140] ont observé l'influence de la nature du catalyseur sur la croissance des NTC. Le carbone serait environ deux fois moins soluble dans le nickel que dans le fer, d'après la figure 3.2 représentant la solubilité du carbone en fonction de la taille des particules de catalyseur. Nous avons reporté les tailles des particules que nous obtenions sur cette figure 3.2 pour voir la solubilité du carbone dans les catalyseurs.

Ainsi, la solubilité influençant la diffusion du carbone dans les particules et donc le mécanisme de croissance (décrit au chapitre 1, paragraphe 1.4.3.0), ceci aurait pour conséquence l'obtention de NTC de structure "bamboo-like" avec le Ni et de structure MWCNT avec le Fe. Un mécanisme utilisant ces considérations a été proposé par Sengupta et al. [159] (figure 3.3) qui expliquerait la différence de structure obtenue selon le catalyseur nickel ou fer.

Sengupta et al. supposent, dans le cas du Ni, qu'une fois le carbone dissous dans les

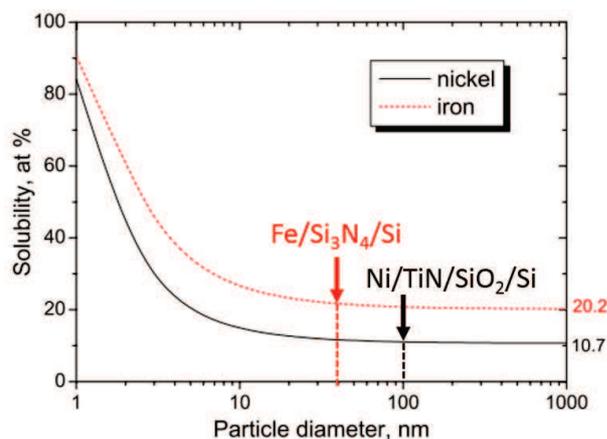


FIGURE 3.2 – Solubilité du carbone dans le fer et dans le nickel à la température de fusion du métal en fonction du diamètre des particules, [148].

NP, ce dernier diffuse vers le bas de la NP de Ni. Le carbone se ségrège alors sous forme de graphite en bas et sur les côtés de la particule, formant ainsi un chapeau hémisphérique (ou "cap") avec en son sein la particule de catalyseur. Il en résulte que la particule est entièrement encapsulée par des feuillets de graphène. Les couches de graphite formées à la surface inférieure de la particule conduisent à l'élévation de la NP de Ni. Cette force motrice, poussant la NP de Ni, peut provenir des contraintes accumulées dans les couches de graphite à cause de la ségrégation du carbone à l'intérieur de la couche. Si les espèces carbonées arrivent de façon stable, la croissance sera répétée et un NTC avec de multiples "compartiments" tout au long de sa longueur va apparaître : en d'autres termes un NTC de structure "bamboo-like" (figure 3.3 a)).

Dans le cas du catalyseur Fe, la croissance des NTC commence aussi par la diffusion de carbone dans la NP métallique de Fe. Cependant, du fait du petit diamètre et du point de fusion de ces NP très éloigné en dessous du point de fusion du métal massif, elles seraient à l'état liquide pendant la décomposition, et pourraient aisément changer de forme. En particulier, les plus petites particules, celles avec un diamètre inférieur au tube interne pourraient diffuser dans les cavités par nanocapillarité. Les forces de contraintes venant des parois du nanotube vont confiner la particule à un diamètre fixé comme montré à la figure 3.3 b). Le diamètre restreint de la particule fourni par les parois de nanotube intérieur explique aussi pourquoi les largeurs de toutes les particules observées correspondent au diamètre intérieur du NTC confiné. La ségrégation des couches de graphite apparaît quand la concentration à l'intérieur de la particule métallique excède la supersaturation. Quand le carbone précipite, la tension de surface du catalyseur augmente et la dissolution du carbone recommence menant à la croissance des NTC.

Même si le procédé de Sengupta et al. n'est pas directement comparable au nôtre, considérons que la formation des NTC passe par les mêmes étapes dans le cas de la PECVD et la CVD à partir de la diffusion du carbone dans la particule. Sengupta et al. proposent

ainsi une explication de la différence de morphologie observée entre les catalyseurs Fe et Ni, incluant les considérations de la taille de la particule, de sa nature et de la phase présente au moment de la croissance des NTC pour le cas d'une croissance de NTC par CVD à pression atmosphérique.

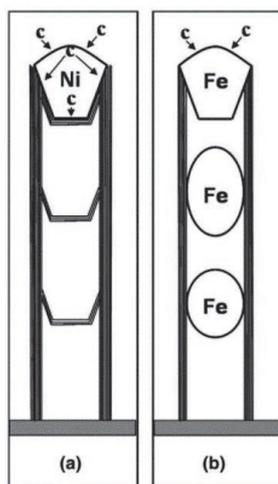


FIGURE 3.3 – Modèle proposée par Sengupta et al. [159] a) pour la formation des structures de NTC "bamboo-like" utilisant le catalyseur Ni et b) pour la formation de la structure MWCNT avec le catalyseur Fe pour le procédé CVD à pression atmosphérique

Dans les travaux du GREMI, bien que les tapis de NTC obtenus à partir de Ni sur du TiN/SiO₂/Si présentent l'avantage d'une meilleure accroche, l'inconvénient dans ce cas était l'incapacité de les obtenir à une température inférieure à 700°C, ce qui représentait un défi à relever avec ce procédé.

C'est pourquoi je me suis attaché dans mon travail de thèse à étudier plus particulièrement les différences de croissance de NTC selon la nature des catalyseurs et des substrats et plus particulièrement en ce qui concerne la croissance de tapis de NTC à partir du Ni dans le but d'optimiser ce procédé.

Tout d'abord, j'ai étudié les premiers instants de la croissance de NTC pour mieux comprendre les différences qui avaient été observées par Mireille Gaillard [14] précédemment.

3.2 Etude de la cinétique de croissance de NTC sur Fe/Si₃N₄/Si et sur Ni/TiN/SiO₂/Si à 700°C selon les travaux précédents au GREMI par analyses couplées ex situ MEB, NEXAFS, et MET HR

Afin de comprendre l'influence du couple catalyseur/substrat sur la croissance des NTC, une étude de la cinétique de croissance des tapis de NTC pour deux cas différents : Fe/Si₃N₄/Si et Ni/TiN/SiO₂/Si, a été entreprise pour une même température de procédé (700°C). Cette étude a été menée à partir des observations obtenues par des techniques *ex situ* NEXAFS, MET HR et MEB des tapis de NTC après différents temps de croissance, elle relève de la physique fondamentale plutôt qu'appliquée.

Pour toute cette série d'expériences, il a été déposé par PLD environ 10 nm ± 1 nm de catalyseur sous vide secondaire 10⁻⁶ mbar, (10⁻⁴ Pa), suivi par un recuit à 700°C pour former les NP. Cette étape est suivie par la PECVD avec les ratios de gaz de H₂/C₂H₄ (20 sccm/40 sccm) à une pression constante de 1.2 mbar (120 Pa), et une distance inter-électrode de 7 cm. Ces paramètres correspondent à ceux utilisés dans l'article [15].

Pour cette étude, le temps de PECVD est la variable choisie, la même étude étant conduite sur Fe/Si₃N₄/Si et Ni/TiN/SiO₂/Si). Comme explicité précédemment, la taille des particules de catalyseur Fe est de 20 à 60 nm de diamètre, et celles des particules de Ni de 100 nm de diamètre. Ceci est inhérent à l'expérimentation et dépend essentiellement de la mouillabilité de la couche catalytique sur son substrat.

Sur la figure 3.4 représentant l'évolution de la hauteur des NTC en fonction du temps de PECVD de gaz carboné pour les deux couples catalyseur/substrat, il apparaît que la cinétique de croissance est très forte en début de procédé puis ralentit jusqu'à obtention d'une hauteur maximale des NTC pour l'un ou l'autre des catalyseurs. Cette cinétique de croissance des NTC (exponentielle au début, puis pseudo-linéaire pour enfin atteindre une saturation), a déjà été observée par de nombreux auteurs [219], [220], [218] et [221].

L'explication la plus probable à cet arrêt de la croissance des NTC serait d'une part l'enrobage de la nanoparticule de catalyseur par les feuillets de graphène empêchant le carbone du plasma de diffuser dans celle-ci et d'autre part l'empoisonnement du catalyseur dû à la formation d'une couche de carbone amorphe autour de cette NP catalytique.

Ainsi, les auteurs Einarsson et al. [219], Picher et al. [222], Rao et al. [221] pour la croissance de SWCNT, ou encore Weiss [223] pour les MWCNT, supposent que la croissance des NTC est un phénomène auto-limité, et proposent l'équation différentielle suivante pour décrire cette croissance :

$$\frac{d^2\alpha(t)}{dt^2} = -\frac{1}{\tau} \frac{d\alpha(t)}{dt} \quad (3.1)$$

Ce qui donne en intégrant, l'expression ci-dessous :

Etude du Potentiel des Nanotubes de Carbone, LABBAYE T.

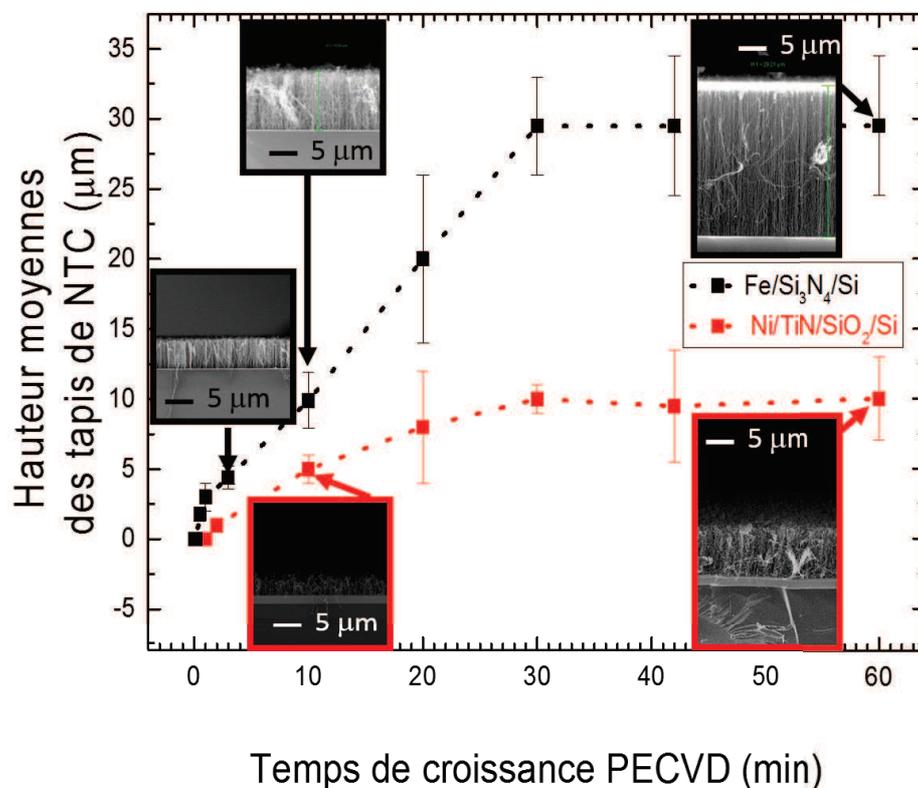


FIGURE 3.4 – Hauteurs moyennes des tapis de NTC mesurées au MEB, avec les images correspondantes pour les catalyseurs Ni et Fe utilisant le procédé PECVD décrit dans l'article [14].

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \gamma_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (3.2)$$

Il en résulte finalement la relation suivante :

$$\alpha(t) = \gamma_0 \tau \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\right) \quad (3.3)$$

Avec $\alpha(t)$ l'évolution temporelle de la hauteur des NTC en supposant qu'ils croissent tous à la même vitesse, γ_0 représente le taux de croissance initiale et τ , la durée de vie du catalyseur.

Le taux de croissance initiale γ_0 peut être vu comme l'efficacité maximale que possède la nanoparticule de catalyseur au début de sa croissance. L'efficacité du catalyseur pour la croissance de feuillets de graphène ne peut que rester constante ou diminuer au cours

de la croissance. La durée de vie du catalyseur τ est le temps qu'il faut avant que la particule devienne inactive d'un point de vue catalytique pour la croissance des NTC.

Einarsson et al. [219] rajoutent à l'expression 3.3 un terme de "destruction", car ces auteurs ont remarqué qu'une fois la hauteur maximale atteinte, durant le procédé CVD selon la loi 3.3, une diminution de la hauteur des tapis était observée par "burning effect" (effet de brûlure) en prolongeant le procédé de croissance.

La relation 3.3 nous montre donc tout d'abord que la vitesse de croissance est maximale à son début puis décroît exponentiellement. Elle montre aussi que la hauteur maximale des NTC capable d'être obtenue peut être donnée par le produit du taux initial de croissance et de la durée de vie du catalyseur.

Une étude de l'influence de la température sur la croissance des NTC selon l'équation 3.3 sera donnée dans la suite du chapitre avec les résultats de spectroscopie Raman (cf paragraphe 3.3.3).

Les paramètres γ_0 et τ de l'équation 3.3 n'ont pas été déterminés par manque de points expérimentaux, pour corréler calcul et expérience.

Les images MEB des tapis après différents temps de croissance PECVD montrent des différences selon que le catalyseur est le fer ou le nickel : bien plus tôt avec le fer (dès 3s), qu'avec le nickel, cependant il faut tenir compte de la limite de résolution du MEB supérieure à 30 nm.

Pour avoir de plus amples informations sur le tout début de la croissance, nous avons effectué des analyses plus complètes alliant la grande détectivité du NEXAFS du fait de l'utilisation d'un faisceau synchrotron et de l'extrême résolution du MET HR du KIT (microscope FEI Titan). Les résultats sont présentés aux figures 3.5, 3.6 et 3.7.

La figure 3.5 représente l'évolution des spectres NEXAFS pour des croissances de NTC à partir de Fe/Si₃N₄/Si pour différents temps de PECVD et toutes réalisées à une température de 700°C. On constate qu'après la formation de NP de catalyseur, le catalyseur contient déjà du carbone, il y a un faible pic π^* situé à 285.4 eV (liaisons C=C ou C=N), le carbone n'est cependant pas organisé comme en témoigne l'absence de pic dans la région 292-294 eV. Le carbone présent dans les NP peut être issu du carbone résiduel de l'atmosphère et/ou de l'exposition des NP de catalyseurs à l'air (contenant de l'azote et de l'oxygène) après l'expérience, même si les échantillons après réalisation ont été gardés dans un dessiccateur pour limiter l'interaction avec l'air. A seulement 3 secondes de durée de procédé PECVD, il y a apparition de deux pics, un dû aux excitons du cycle à ~ 292 eV et l'autre dû à la liaison σ^* à ~ 293.0 eV (liaisons C-C et C-N) ; ces pics montrent l'organisation d'une structure de carbone. Ils sont typiques des structures comme l'HOPG ou les NTC (spectres montrés au chapitre 2 2.11), et correspondent généralement aux feuillets de graphène (sorte d'empreinte évoquée au chapitre 2, 2.3.4.0). Dans notre cas, seulement avec la forme du spectre constituant l'empreinte, on peut raisonnablement conclure que l'on est déjà en présence de NTC. Ceci a tout de même été confirmé par la suite par les images MET HR (figure 3.7) réalisées au KIT que ce soit pour le Fe ou pour le Ni.

La présence de pics relativement larges localisés aux alentours de 288 eV correspond à la présence de liaisons C=O. Ces pics sont présents pour des spectres de NTC de

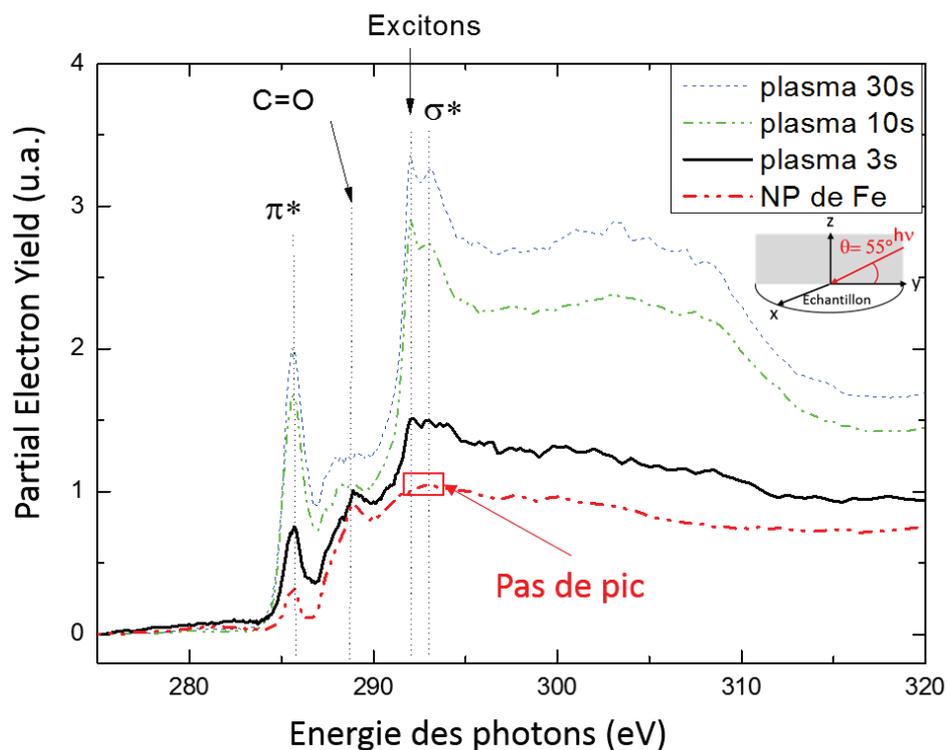


FIGURE 3.5 – Spectres NEXAFS d'échantillons au tout début de la croissance de NTC pour le catalyseur Fe/Si₃N₄/Si réalisés avec un angle de 55°

hauteurs de plusieurs microns, cela signifie que les NTC sont oxydés. L'oxygène peut soit être présent au moment de la croissance des NTC et donc être dans le réacteur, soit provenir de l'interaction de l'oxygène de l'atmosphère avec les NTC après ouverture du réacteur. La présence d'oxygène a été confirmée par des spectres XPS large gamme (non montré ici).

Les pics π^* et σ^* situés respectivement à ~ 285.5 eV et à ~ 292 eV augmentent au fil du temps de croissance PECVD ceci illustrant l'augmentation de la hauteur des NTC. On n'observe plus d'évolution du spectre à partir de 30 s de croissance pour le Fe avec cette technique, ce qui illustre cette fois la profondeur limite de pénétration de la "sonde" NEXAFS avec ce type de tapis. En effet, la technique d'analyse NEXAFS est une technique d'analyse d'extrême surface, seulement quelques dizaines de nanomètres de profondeur sont sondés pour un matériau non poreux. Ainsi avec les tapis de NTC, fortement poreux (plus de 80% de vide), il existe une profondeur de nanotubes sondés où les spectres NEXAFS des NTC ne diffèrent plus, quelle que soit leur hauteur totale, puisque l'on ne sonde que le volume constitué uniquement du haut des NTC.

Si l'on compare entre elles les croissances avec Fe/Si₃N₄/Si et avec Ni/TiN/SiO₂/Si,

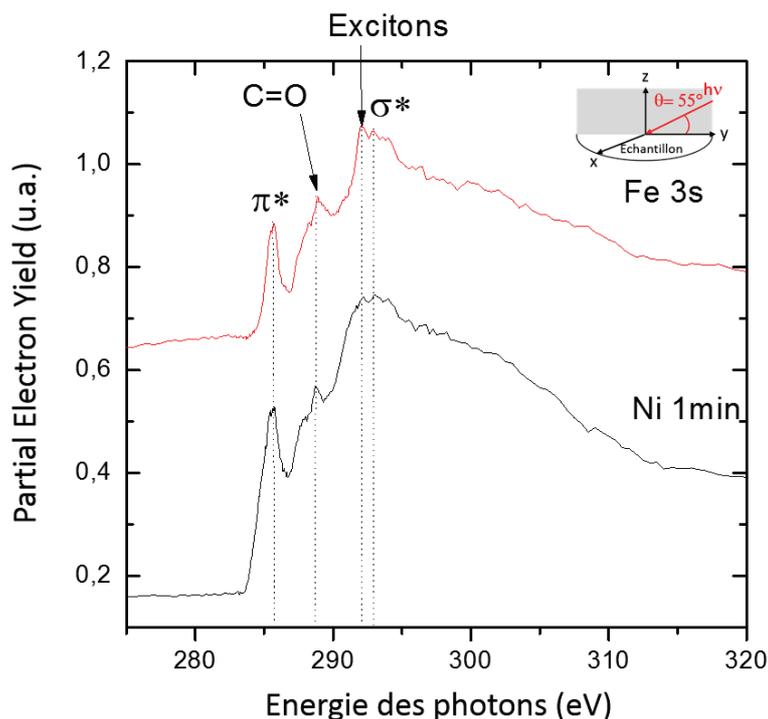


FIGURE 3.6 – Spectres NEXAFS d'échantillons au tout début de la croissance de NTC pour le catalyseur Fe/Si₃N₄/Si après 3 s de PECVD et sur Ni/TiN/SiO₂/Si après 1 min de procédé. Le temps de PECVD a été déterminé en filmant l'expérience, l'incertitude sur ce paramètre est inférieure à la seconde

on constate sur la figure 3.6 que l'on a la même forme caractéristique de spectre NEXAFS mais à des temps de croissance PECVD différents : 3 s pour le Fe et 1 min pour le Ni. Ainsi comme observé au MEB, la cinétique de croissance apparaît plus rapide pour le Fe que pour le Ni dans nos conditions expérimentales. La présence de NTC à 1 min de croissance avec le Ni a été confirmée par MET HR comme montré à la figure 3.7 c) et d). Avec le Ni, on n'observe pas de particules de catalyseur à l'intérieur de la majorité des tubes, et la structure est majoritairement "bamboo-like", ceci va dans le sens d'une croissance de type "base growth" avec le catalyseur Ni/TiN/SiO₂/Si.

Par ailleurs, les images MET HR couplées aux NEXAFS nous montrent qu'avec seulement le NEXAFS, il n'est pas possible de distinguer les structures MWCNT et "bamboo-like", ce qui paraît logique puisque ces deux structures possèdent les mêmes liaisons chimiques.

Notons que le MET constitue un zoom d'un endroit du tapis et que le NEXAFS constitue une analyse de surface d'une zone de 0.2 mm² (0.2mm x 1mm), le NEXAFS étant ainsi plus représentatif de l'ensemble de l'échantillon que le MET HR.

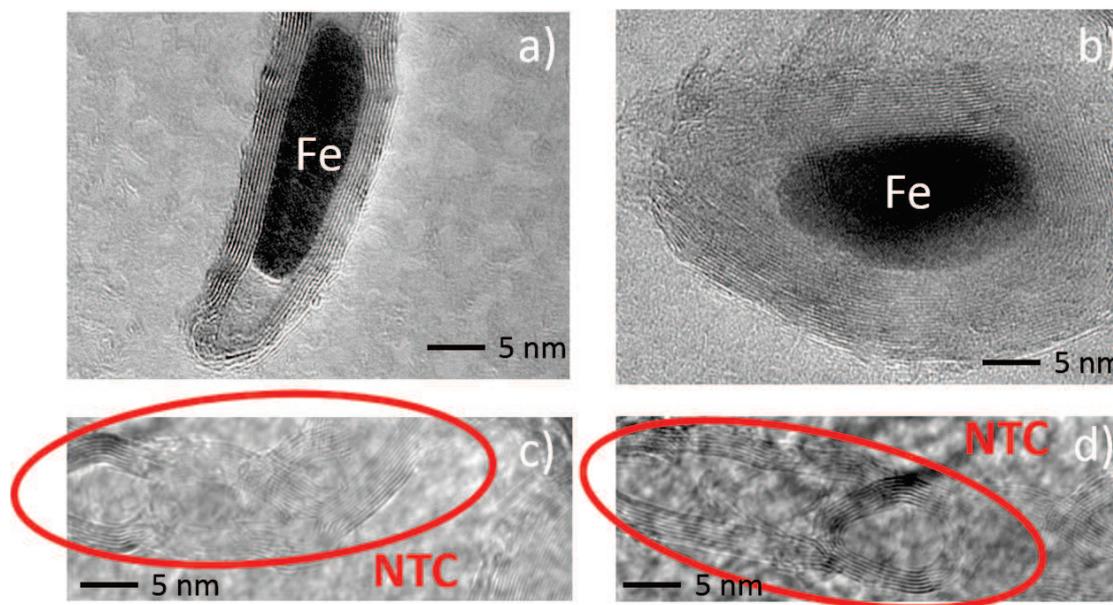


FIGURE 3.7 – Images MET HR de NP de Fe entouré de feuillet de graphène après 3s de croissance PECVD a) et b), et de NTC crus à partir de Ni/TiN/SiO₂/Si avec 1 min de croissance c) et d).

Comme on obtient des particules de plus grande taille avec le catalyseur Ni qu'avec le catalyseur Fe, il n'est pas étonnant que la cinétique de croissance des NTC soit plus lente avec Ni qu'avec Fe. En effet, la cinétique de début de croissance est gouvernée par le taux de diffusion du carbone dans la particule catalytique et donc la taille et l'état de la NP.

Il faut noter aussi que la taille des particules influence le diagramme de phase de l'élément de catalyseur [145] et donc l'état dans lequel se trouve la particule en début de croissance.

En effet, on s'attend à ce que la température de changement de phase du Fe et du Ni s'abaisse si l'on diminue la taille de leur volume à l'échelle nanométrique. Il n'existe cependant pas de diagramme de phase tabulé et admis pour de si petites échelles du fait de la difficulté de réaliser de telles mesures expérimentales. On peut cependant remarquer qu'il a déjà été observé expérimentalement une diminution des températures de changement d'état avec la diminution de la taille vers des tailles nanométriques, sous les 10 nm pour l'indium [224], et que des modèles de thermodynamique ont été développés pour prévoir ces comportements de façon générale [225]. Des tailles de NP plus petites leur permettent d'atteindre l'état liquide pour une température plus basse que celle du point de fusion, favorisant la diffusion du carbone dans la particule et donc la cinétique de croissance des NTC.

Il a été observé qu'après recuit (avant PECVD), les particules de Fe sont circulaires

et celles de Ni sont facettées [14], on peut supposer que les particules de Ni seraient probablement solides durant la croissance par PECVD et celles de Fe liquides puisqu'une particule en changeant d'état cherche à minimiser son énergie de surface, et qu'à l'état liquide, c'est une sphère qui remplit ce rôle; (ou plus précisément une sphère aplatie du fait de l'interaction entre la particule et le substrat).

En conclusion de ces premiers résultats, il apparaît que la taille des nanoparticules de catalyseur et leur nature (ici Fe ou Ni), jouent un rôle important sur la croissance de NTC, notamment sur la cinétique mais aussi sur la nanostructure du NTC obtenu. La cinétique de croissance des NTC sur Fe/Si₃N₄/Si utilisant le procédé hérité des travaux précédents obéirait à une loi de croissance décrite par la relation 3.3, le tapis de NTC atteignant une hauteur limite pour des paramètres donnés (tailles initiales des NP, nature du couple catalyseur/substrat). Par ailleurs, des spectres NEXAFS de référence de nos tapis de NTC ont été obtenus : il ne semble pas possible à partir de ces spectres de différencier les structures "bamboo-like" et multi-feuillet droit (MWCNT). Ces spectres constituent une base pour les études suivantes. Enfin, d'un point de vue expérimental, l'étude *ex situ* de la cinétique de croissance est particulièrement chronophage.

3.2.1 Croissance des NTC avec Ni sur TiN/SiO₂/Si : baisse de la température selon les travaux précédents du GREMI

Pour intégrer éventuellement les NTC dans l'industrie de la microélectronique au niveau du "packaging"(cf chapitre 1, paragraphe 1.5.1.0) c'est à dire dans la fin de la chaîne des étapes de procédés, il est nécessaire de diminuer la température de croissance des NTC pour ne pas endommager les composants électroniques réalisés dans les étapes précédentes.

Nous avons vu au chapitre 2, que le chauffage des échantillons se fait par la face arrière des échantillons à l'aide d'un porte-substrat chauffant. Par des mesures avec une caméra infra-rouge du porte-substrat, il a été montré que le transfert thermique pouvait être fortement diminué du fait d'un collage de mauvaise qualité avec la laque d'argent (cf figure 2.7 du chapitre 2). Afin d'obtenir des croissances de NTC avec le catalyseur Ni sur TiN/SiO₂/Si à des températures inférieures à 700°C, ce qui n'avait pas été possible lors des travaux précédents, un soin particulier a été apporté au collage afin de maximiser le transfert thermique. Ainsi grâce à cette amélioration de manipulation, difficile à expliciter et à quantifier, il nous a été possible de faire croître des NTC avec des températures de procédés plus basses, jusqu'à 600°C avec le catalyseur Ni et des paramètres de croissance PECVD utilisés dans l'article de Gaillard et al. [14]. La taille des nanoparticules de catalyseur a été gardée constante pour les trois croissances effectuées à 700°C, 650°C et 600°C.

Des résultats MEB et Raman *ex situ* sont présentés à la figure 3.8. Tout d'abord, on observe les spectres Raman caractéristiques des MWCNT présentés à la figure 2.15 pour toutes les températures. On remarque que la diminution de la température provoque une diminution de la hauteur finale des NTC pour les mêmes temps de croissance PECVD (10 min) ainsi qu'une augmentation du rapport I_D/I_G et une diminution du rapport

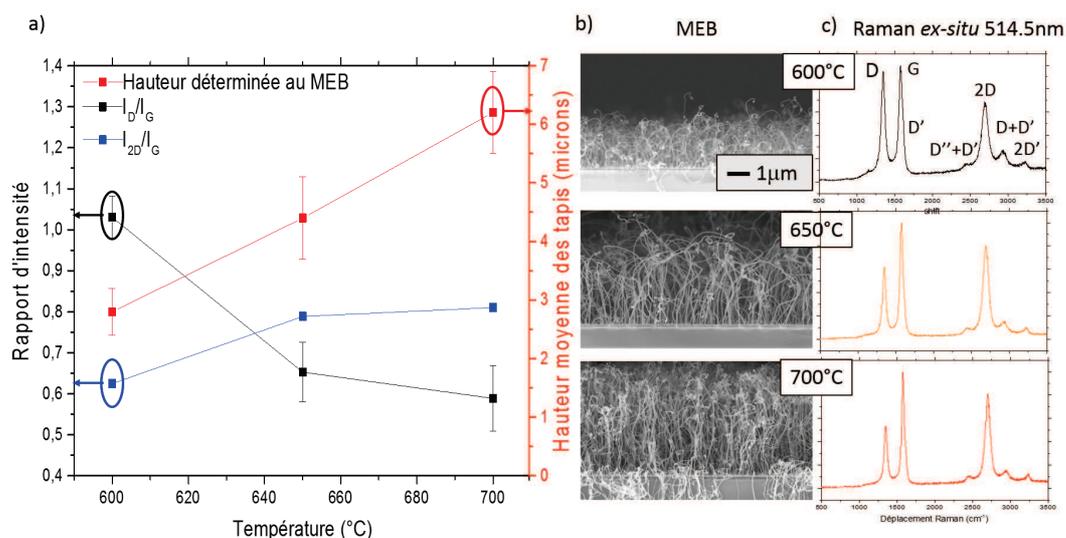


FIGURE 3.8 – a) Graphique représentant l'évolution de la hauteur des NTC, l'évolution du rapport I_D/I_G et I_{2D}/I_G en fonction de la température de croissance des NTC, b) les images MEB, c) les spectres Raman réalisés à 514.5 nm pour les trois températures de procédé. La taille des particules de catalyseur a été gardée constante pour ces trois croissances.

I_{2D}/I_G , ce qui voudrait dire que la qualité structurale des NTC diminue lorsque la température de procédé décroît, et que nous conservons la même structure électronique des NTC.

On peut aussi remarquer que l'amélioration du collage des substrats sur le porte-substrat chauffant entraîne une diminution du rapport I_D/I_G des tapis de NTC obtenus à 700°C comparé aux résultats précédents de l'article de Gaillard et al. [13] réalisé dans les mêmes conditions de croissance (rapport de 0.6 ici contre 1.74 [13]). On peut interpréter cela comme une amélioration de la qualité structurale des NTC du fait du meilleur transfert thermique en face arrière de l'échantillon.

Bien qu'ayant réussi à diminuer la température de procédé de 100°C, les améliorations évoquées ici trouvent leurs limites, puisque la hauteur du tapis à 600°C n'est que de 2 μm, et qu'il n'a pas été possible d'obtenir des NTC en dessous de cette température. Afin de diminuer encore la température du procédé, suite à l'étude bibliographique des mécanismes de croissance relatés au chapitre 1, paragraphe 1.4.3, il nous est paru nécessaire de trouver une méthode alternative pour réduire la taille des particules de catalyseur de Ni, ainsi que pour augmenter l'efficacité catalytique de ce métal pour améliorer la croissance des NTC. Nous verrons ces améliorations dans la partie 3.4.

3.3 Suivi *in situ* de la cinétique de croissance des NTC : démarche

Nous avons cherché à utiliser un moyen de diagnostic *in situ* à la fois rapide et quantitatif du fait de la rapidité des phénomènes mis en évidence dans la partie 3.2 du temps que cette étude *ex situ* avait pris. Nous avons cherché à suivre les différences de croissance des tapis de NTC selon les paramètres expérimentaux du procédé et notamment le choix du couple catalyseur/substrat.

Il existe des techniques de pointe pour le diagnostic *in situ* de la croissance de NTC : MET [146], [226], [137], [227], ou XPS [137], [147], cependant ces installations sont difficiles à mettre en place et très coûteuses, et généralement conçues spécialement pour cela. Pour suivre uniquement la cinétique de croissance des NTC, il est possible d'utiliser la réflectivité résolue en temps ("Time-Resolved Reflectivity" (TRR)) [228], [229] ou encore la mesure de l'absorbance optique des échantillons [230]. Ces méthodes, bien que plus faciles à mettre en place qu'un diagnostic MET *in situ*, n'apportent pas d'information sur la structure ou la présence des NTC ; et ne pouvaient être appliquées à notre réacteur.

La spectroscopie Raman, technique de choix pour la caractérisation des différents matériaux carbonés, a déjà été utilisée pour le suivi *in situ* de la croissance par CVD [231], [228], [232], [233], [234], [222], [235], [221], [236], mais jamais pour la croissance par PECVD. Grâce à sa haute sensibilité, cette spectroscopie se révèle être d'un grand intérêt (elle donne la cinétique et la structure des NTC) et est particulièrement souple et performante du fait de la mise en œuvre d'une sonde déportée.

Ainsi au laboratoire CEMHTI, un dispositif de diagnostic par spectroscopie Raman *in situ* conçu pour l'étude des milieux extrêmes (matériaux à haute température et sous irradiation) a été développé. Nous avons utilisé ce dispositif sur notre réacteur de croissance plasma dans un projet CNRS intitulé "Ramgraph". Ce projet avait pour but de contribuer à valider ce dispositif Raman portable en suivant directement la cinétique de croissance des NTC malgré la présence d'un plasma, à une distance relativement élevée entre la source du signal (les NTC) et la sonde Raman, et à une température de substrat élevée (cf chapitre 2, paragraphe 2.3.5.0).

Nous avons donc commencé par valider le diagnostic Raman *in situ* développé par le CEMHTI pour l'étude des NTC sur Fe/Si₃N₄/Si et Fe/Si, pour enfin l'appliquer à l'étude de certains paramètres de croissance sur Ni/TiN/SiO₂/Si.

3.3.1 Validation du diagnostic Raman *in situ* pour le suivi de la cinétique

Le dispositif de diagnostic de spectroscopie Raman *in situ* a été installé directement sur le réacteur PECVD (figure 3.9). Ce diagnostic a été décrit au chapitre 2 (paragraphe 2.3.5.0), il a été nécessaire d'arrêter le plasma pendant le diagnostic Raman *in situ*, mais cela ne semblait pas influencer la croissance comme nous allons le voir ci-dessous.

Nous avons effectué plusieurs tests de séquençage du plasma de C₂H₄/H₂, alternant une phase de diagnostic Raman (dans la gamme 400 cm⁻¹ à 2000 cm⁻¹) et une phase

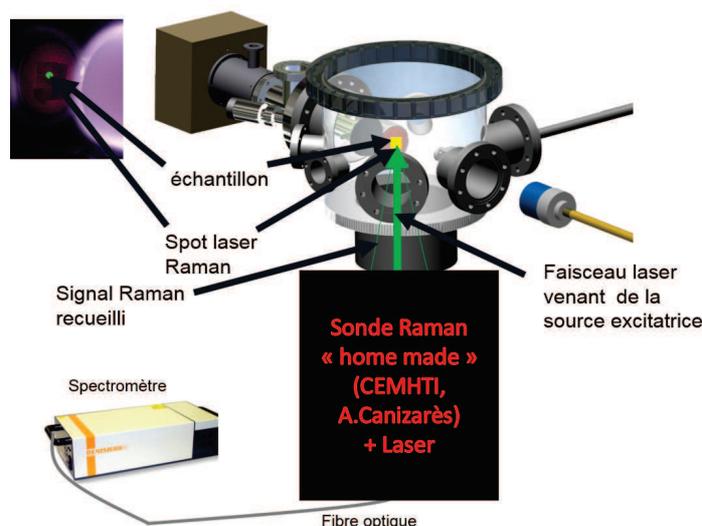


FIGURE 3.9 – Schéma du dispositif Raman *in situ* installé sur le réacteur PECVD

de croissance, afin d'évaluer l'influence du séquençage sur la croissance des NTC sur Fe/Si et Fe/Si₃N₄/Si puisque des tapis de NTC les plus hauts avaient été obtenus avec le couple Fe/Si₃N₄/Si. Nous avons étudié deux types de séquençage alternant une phase de diagnostic Raman (20s) et une phase de croissance PECVD (soit 30 s, soit 10 s) puis nous avons comparé les tapis de NTC obtenus à ceux qui avaient été soumis à une croissance continue pour un temps de PECVD identique de 15 min.

Nous avons réalisé soit un spectre de 20 s (dans la gamme 400 cm⁻¹ à 2000 cm⁻¹ avec un laser à 532 nm) et 30 s de PECVD, soit un spectre de 20 s (dans la même gamme) et 10 s de PECVD .

L'influence du séquençage a été ensuite étudiée par des analyses couplées MEB, MET HR, NEXAFS et Raman *ex situ* et *in situ*. Ces travaux ont été publiés dans l'article [174]. Il apparaît que le séquençage du plasma en plusieurs périodes espacées de 20 s (temps d'enregistrement du spectre Raman) ne modifie pas la hauteur, la densité, l'homogénéité, la nanostructure, la microstructure, la composition, ainsi que la cinétique de croissance des tapis de NTC obtenus après 15 min croissance PECVD.

Pour valider la fiabilité du diagnostic, la croissance des NTC a été réalisée à la fois sur des substrats de silicium 100 et sur des substrats de Si₃N₄/Si. Si le suivi *in situ* a été réalisé uniquement sur le substrat de Si, c'est parce que les pics Raman du premier ordre du Si et des NTC (bande D, G, D') apparaissent sur une même gamme (400 à 2000 cm⁻¹).

Ainsi, à la figure 3.10 a), on peut suivre à la fois la croissance des NTC et la diminution du signal du silicium en fonction du temps.

Sur les figures 3.10 a) et c), on voit que le pic de silicium diminue alors que les pics D, G, et D' augmentent en fonction du temps de PECVD. Le pic du silicium disparaît après moins d'une minute de PECVD. Par ailleurs, il apparaît une difficulté technique

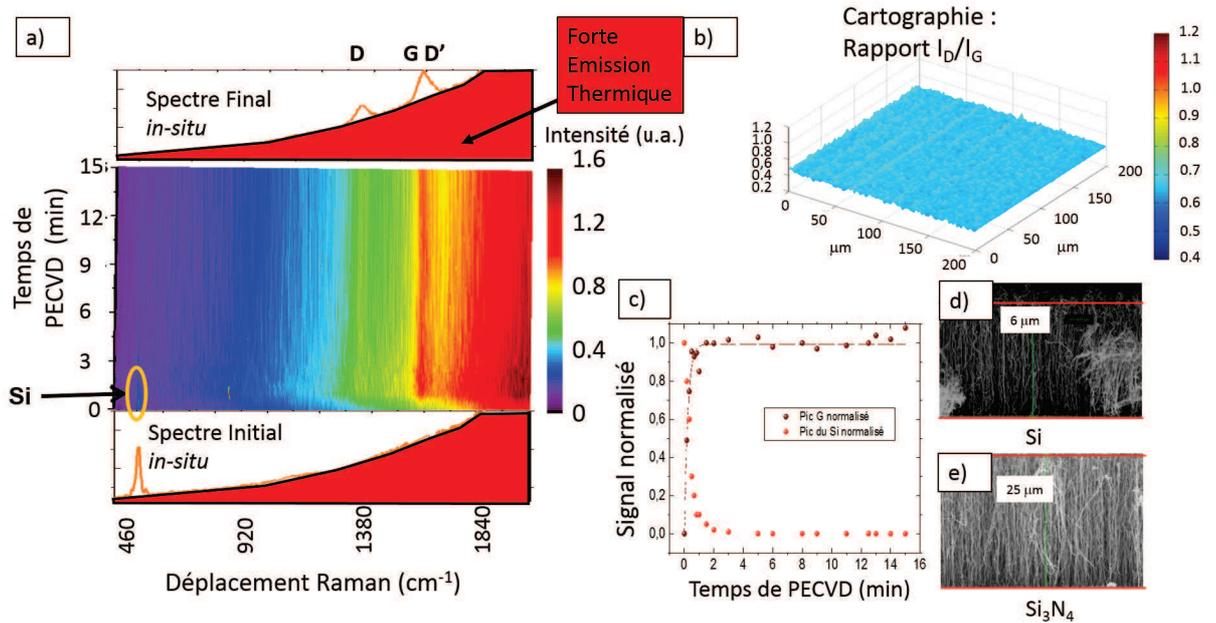


FIGURE 3.10 – a) Représentation des spectres bruts Raman *in situ* des tapis de NTC en fonction du temps de PECVD, obtenus pour la croissance à 675°C sur Fe/Si, b) Représentation du rapport I_D/I_G d’une cartographie d’une surface de $4 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$ de ce tapis de NTC, c) Intensité du pic G normalisé au spectre final et du pic de Si normalisé au spectre initial, l’intensité normalisée du pic G peut être prise comme l’évolution temporelle de la hauteur des NTC, soit $\alpha(t)$ défini dans l’équation 3.3 Images MEB en section transverse d’un tapis de NTC sur substrat de d) Si, et de e) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$

des mesures, à savoir l’émission thermique du porte-substrat chauffant (zone en rouge sur le spectre final de la figure 3.10 a)), raison pour laquelle les mesures n’ont pu se faire à 700°C mais à 675°C, température limite d’obtention d’un spectre Raman des NTC.

Sur la figure 3.10 b) est représenté le rapport d’intensité I_D/I_G extrait d’une cartographie faite par spectroscopie Raman *ex situ* avec un laser à 514.5 nm, montrant l’homogénéité structurale à l’échelle micrométrique du tapis de NTC. Sur les figures 3.10 d) et e), sont représentées les images MEB en section transverse des tapis de NTC typiquement obtenus sur Si et $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ à 675°C. On peut remarquer que dans le cas du Fe/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, on obtient pour une température de 675°C et pour un temps de croissance PECVD de 15 min, une hauteur comparable à la hauteur des NTC obtenus à 700°C par l’étude *ex situ* présentée au paragraphe 3.2 .

Conclusion :

Les tapis de NTC étant homogènes à l'échelle micrométrique sur une surface de $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ et la résolution spatiale du dispositif Raman étant inférieure à $500\mu\text{m}$, l'information donnée par le diagnostic est considérée comme représentative de l'ensemble des tapis de NTC. Le signal Raman *in situ* du silicium diminuant en même temps que l'augmentation du pic G en fonction du temps de croissance des NTC, il est donc possible de suivre la cinétique de croissance par ce diagnostic.

Cependant, une question demeure, la saturation du signal Raman du pic G et la disparition du signal du pic du silicium ne nous indiquent pas avec certitude si la cinétique de croissance des NTC est finie, ou s'il s'agit d'une limite du diagnostic. La profondeur de champ du diagnostic Raman étant de plusieurs dizaines de millimètres (cf annexe 5.7), la saturation observée du signal ne peut être due à une défocalisation du dispositif. Ce point de discussion de la profondeur de zone sondée par le dispositif Raman *in situ* a été abordé au chapitre 2, figure 2.17. Par ailleurs, si l'on compare cette étude Raman *in situ* à celle réalisée avec le MEB *ex situ*, il semblerait que la saturation du signal Raman du pic G ne soit pas synonyme d'arrêt de la croissance dans ce cas précis mais que la profondeur sondée par le faisceau laser soit plus faible que la hauteur des NTC à partir d'un certain temps de croissance.

On peut conclure néanmoins que la fiabilité du diagnostic Raman *in situ* pour le suivi de la cinétique a été validée malgré l'environnement plasma hostile pour l'acquisition du signal Raman. Nous avons aussi vu les limites potentielles de ce diagnostic. Une des plus grandes difficultés de l'acquisition du signal Raman *in situ* dans notre réacteur est la ligne de base continue émise par le rayonnement thermique du porte-substrat chauffant. Des améliorations seraient possibles en changeant la longueur d'onde excitatrice du Raman vers des longueurs d'onde plus basses (bleu notamment).

3.3.2 Validation du Raman *in situ* pour le suivi des défauts, effet de la température post-croissance

Il est communément admis dans la littérature comme évoqué dans le chapitre 1 que la croissance des NTC réalisée avec du Fe s'arrêtait du fait de l'empoisonnement du catalyseur et que cet empoisonnement était définitif. Afin de tester le dispositif de Raman *in situ* et de voir l'effet de l'augmentation de la température après croissance de NTC, nous avons réalisé l'expérience suivante en imaginant que la croissance reprenne :

Nous avons déposé sur des substrats de Si un film de 10 nm \pm 1 nm de Fe par PLD, puis réalisé la croissance de NTC à 550°C suivie par Raman *in situ*. La figure 3.11 a) donne la variation des pics Raman G normalisés par rapport à l'instant final et du silicium normalisé par rapport à l'instant initial en fonction du temps de PECVD. On considère que la croissance des NTC est stoppée à 15 min de PECVD quand les intensités normalisées des pics Raman n'évoluent plus. Nous avons ensuite augmenté la température de chauffage tout en réalisant un plasma carboné avec les mêmes paramètres de croissance, pour voir s'il y avait reprise de la croissance de NTC, et voir l'effet de cette augmentation de température.

Les résultats sont présentés à la figure 3.11.

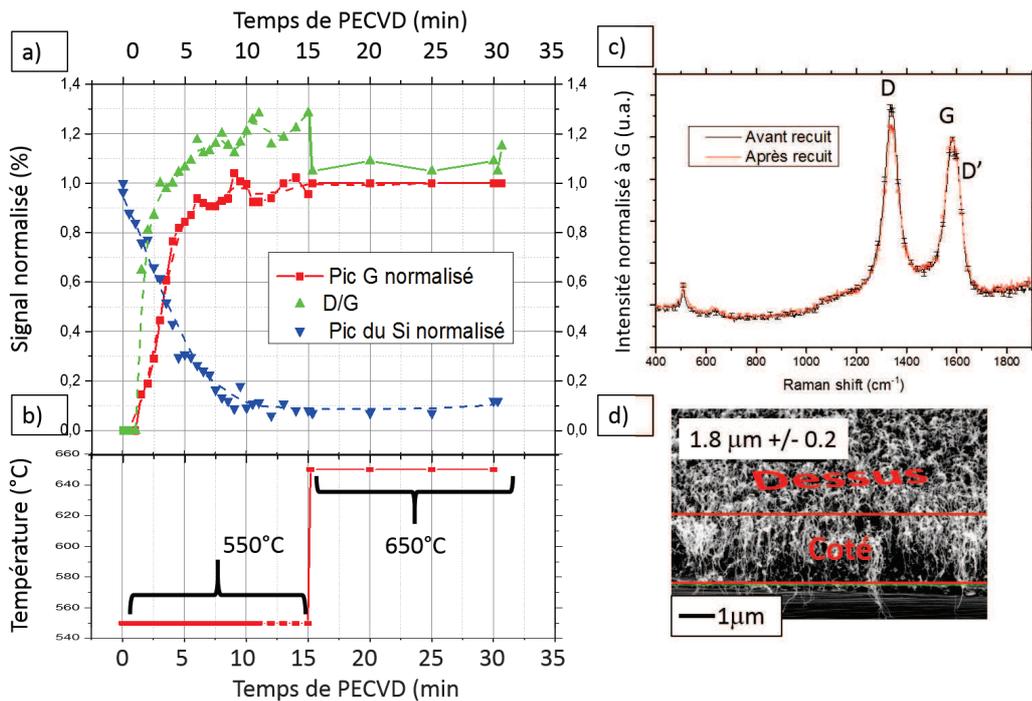


FIGURE 3.11 – a) Graphique représentant le signal Raman du silicium normalisé en bleu, rapport I_D/I_G en vert et du signal du pic G normalisé en rouge en fonction du temps de PECVD, b) et la courbe de température en fonction du temps de PECVD, c) Spectres Raman à 15 min de croissance et à 30 min. d) Image MEB du tapis obtenu incliné à 45°.

Tout d'abord, il faut noter que les spectres ayant servi à tracer cette courbe ont été corrigés par le facteur de Bose Einstein. La méthode de correction est décrite en ANNEXE B 5.7. En effet, n'ayant pas été réalisés à la même température, les spectres ne sont pas directement comparables entre eux, d'où la nécessité de les corriger par ce facteur.

Sur la figure 3.11, on observe que le signal du pic G normalisé croît rapidement au début pour stagner après environ 10 minutes. On remarque par ailleurs que le pic du silicium décroît quand le pic G croît. Le pic de Si est encore présent sur les spectres Raman pour une valeur égale à 10% du signal initial comme vu à la figure 3.11 a) (triangle vers le bas), ceci nous informe que l'on sonde bien toute la hauteur du tapis.

Après la quinzième minute, et l'augmentation de la température du porte-substrat tout en maintenant le plasma carboné, on n'observe pas d'augmentation du signal normalisé du pic G, ni la diminution du signal du Si. Il nous apparaît donc que la croissance ne reprend pas. Nous observons une diminution de rapport des pics I_D/I_G suite à l'augmentation de la température du porte-substrat. Avec la croissance de NTC à plus faible température (550°C), on obtient des tapis ayant une qualité structurale moins bonne que celle obtenue à plus haute température comme observé dans la partie 3.2.1, correspondant à un rapport I_D/I_G plus élevé par analyse par spectroscopie Raman.

Ainsi l'élévation de la température entraîne une diminution du rapport I_D/I_G , ce qui signifierait qu'on augmente la qualité structurale des tapis. On peut qualifier cette opération de "recuit de guérison".

Ainsi, cette expérience nous montre qu'il ne semble pas possible de relancer la croissance des NTC par simple augmentation de la température de chauffage du substrat et reprise du plasma d'espèces carbonées comme prédit par Weis et al. [223], "l'empoisonnement" du catalyseur étant irrémédiable.

Cependant, l'augmentation de la température aurait pour conséquence d'améliorer la qualité structurale des NTC, ceci illustre l'intérêt du Raman *in situ* pour la caractérisation et le suivi des NTC durant leur croissance et confirme la sensibilité de la méthode. Cet aspect peut être utile pour voir l'effet d'un traitement plasma post-croissance dans le but du suivi de la fonctionnalisation, point que nous aborderons au chapitre 5.

3.3.3 Suivi de la croissance des NTC avec Fe/Si par Raman *in situ* : effet de la température de procédé

Dans cette série d'expériences, le but était d'évaluer l'influence du paramètre température du substrat sur la croissance des NTC avec le procédé développé au GREMI. Ce seul paramètre a varié pendant l'étape de PECVD.

Pour cette étude, nous avons utilisé le dispositif Raman *in situ* ainsi que le MEB et le Raman *ex situ*. Il est intéressant de noter, qu'en diminuant la température du procédé, on diminue l'émission thermique du porte-substrat chauffant, et donc on amoindrit la difficulté évoquée précédemment pour l'acquisition du signal Raman *in situ* comme on peut le voir sur la figure 3.12, du suivi *in situ* réalisé à 550°C. L'épaisseur de Fe déposée par PLD était de 10 nm \pm 1 sur des substrats de Si, avant la restructuration par recuit thermique effectuée à la même température gardant les tailles des particules semblables avant l'étape de PECVD pour toutes les expériences.

Sur la figure 3.12, on observe la diminution du pic du silicium et l'augmentation des pics D, G, et D', au cours du temps de PECVD, le fond continu dû à l'émission thermique du porte-substrat est amoindri par rapport à celui réalisé à 675°C, présenté à la figure 3.10 .

Sur la figure 3.13 a), on constate que l'intensité du pic G normalisé augmente d'autant plus vite que la température de procédé est élevée. Pour les deux températures les plus élevées, on voit que l'on atteint une saturation du signal ; cette saturation correspond à la disparition du signal du silicium (non montré ici), alors que pour les températures les plus basses, à la fin de la croissance le signal du silicium est encore présent, ce que l'on peut voir à la figure 3.12 (par exemple) pour la température de 550°C. La pente de la tangente à l'origine des courbes du graphique de la figure 3.13 est d'autant plus élevée que la température est élevée. La valeur de la tangente correspond à γ_0 , c'est à dire au taux de croissance initial dans l'équation 3.3, et est représentée sur la figure 3.13 d) en fonction des températures de procédé, ainsi la croissance est d'autant plus rapide que la température augmente.

Pour des temps équivalents de PECVD, la hauteur finale possible des tapis de NTC diminue avec la température. Une hauteur maximale est atteinte pour une température donnée et ne peut être améliorée en augmentant uniquement le temps de croissance. Les hauteurs finales des tapis suivant les différentes températures de procédé sont représentées à la figure 3.13 b).

On constate (figure 3.13 c)) que le rapport I_D sur I_G diminue avec l'augmentation de la température.

Ainsi la saturation du signal Raman signifie soit un arrêt de la croissance soit la limitation du diagnostic Raman *in situ*. Ceci est sûrement le cas pour les températures les plus hautes (675°C et 650°C) (du fait de la disparition du signal du Si). Par contre le signal du Si est encore présent pour les plus basses températures. La diminution de la tangente à l'origine des courbes de la figure 3.13 a) en fonction de la baisse de la température peut être comprise comme une diminution de l'efficacité du catalyseur, ce

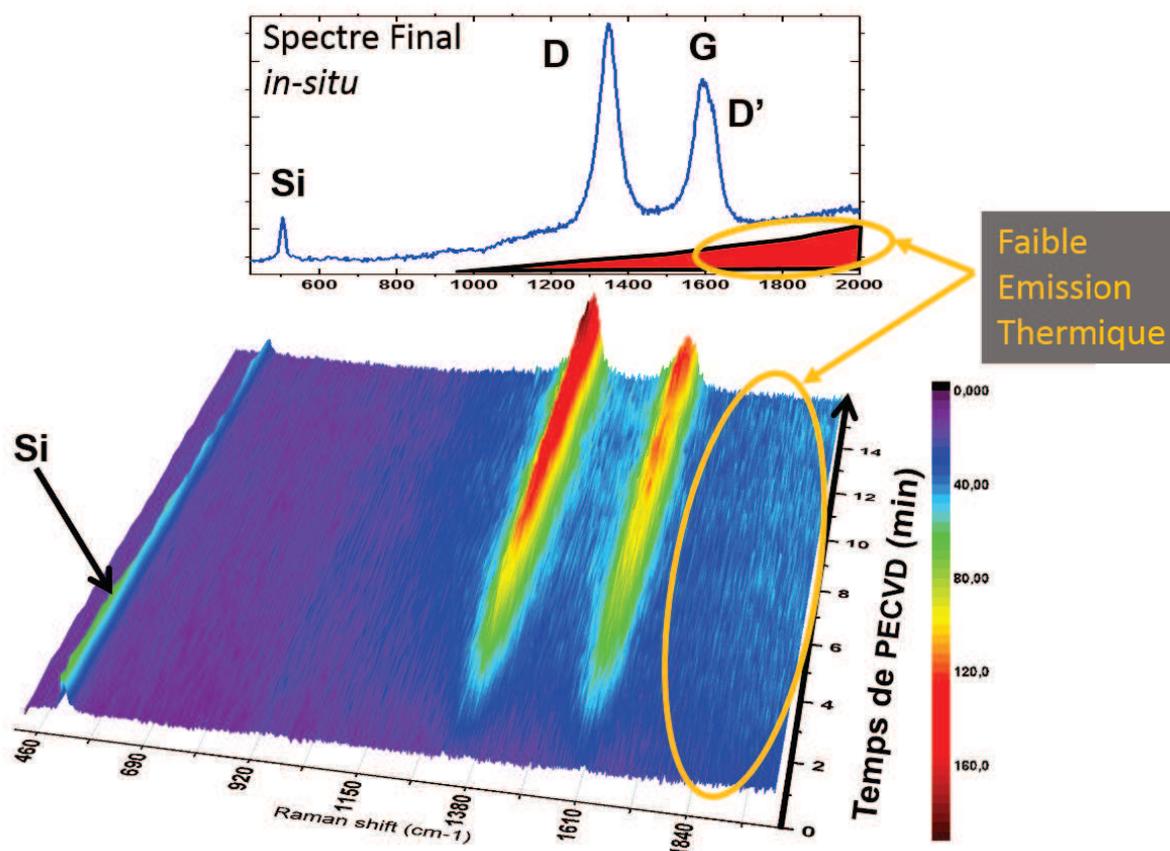


FIGURE 3.12 – Représentation des spectres Raman (à 532 nm) en fonction du temps de PECVD des tapis de NTC avec Fe/Si à 550°C.

qui serait en accord avec les images MEB, montrant la diminution de la hauteur finale des tapis de NTC lorsque la température décroît.

De cette étude, nous pouvons conclure que le diagnostic Raman *in situ* permet d'obtenir une information sur la croissance de NTC pendant le procédé PECVD. Il peut être admis que ce diagnostic est fiable puisque les analyses *ex situ* des mêmes tapis montrent des résultats concordants. Ce diagnostic Raman *in situ* a donc été utilisé pour évaluer l'influence de la température du procédé sur la croissance des NTC (hauteur et cinétique principalement). Il apparaît qu'une décroissance de la température de procédé s'accompagne d'une diminution de la hauteur du tapis de NTC et d'un ralentissement de la cinétique de croissance.

On observe aussi une augmentation du rapport I_D / I_G en Raman *ex situ* ce qui est un indicateur du nombre de défauts dans le tapis de NTC pour une structure donnée, et donc une augmentation du nombre de défauts. Ceci a déjà été observé par d'autres

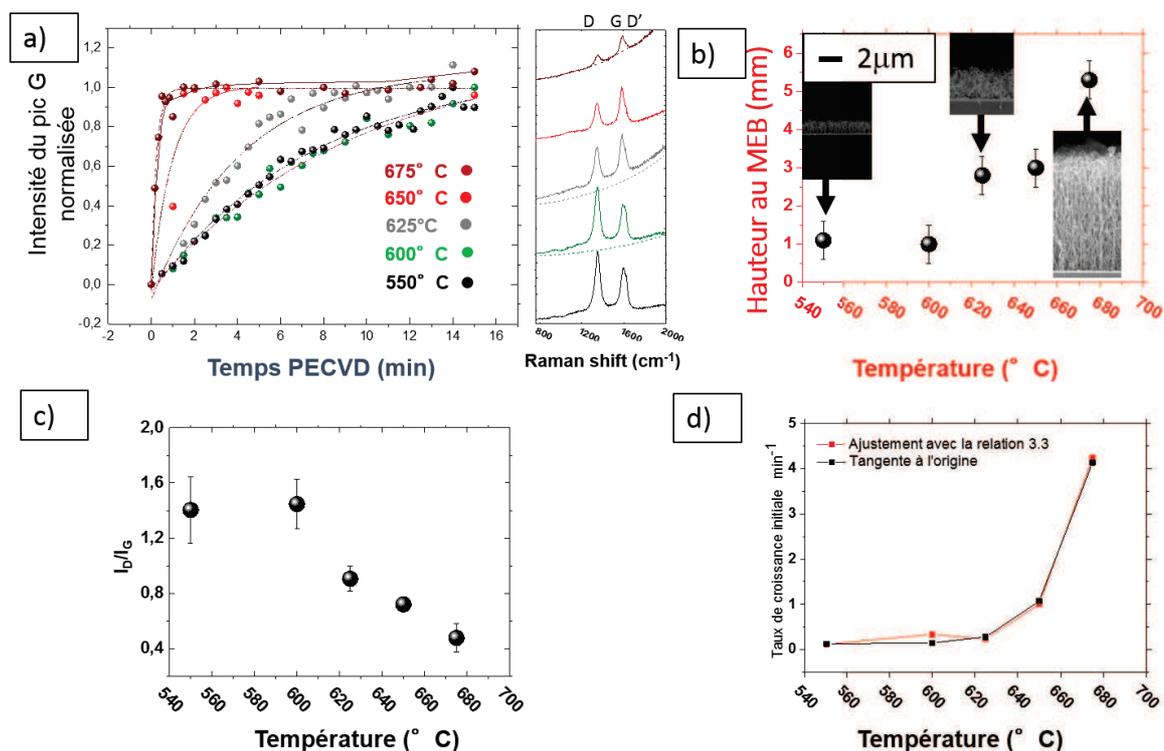


FIGURE 3.13 – a) Evolution temporelle de l'intensité normalisée du pic G en fonction du temps de PECVD pour différentes températures de croissance, à partir de Fe/Si et les spectres Raman à $t=15$ min (*in situ* à 532nm), b) Hauteur finale des tapis obtenus aux différentes températures et les images MEB correspondantes, c) Rapport du pic D sur le pic G de spectre Raman *ex situ* à 514.5 nm après croissance, d) Taux de croissance initial extrait des courbes en a) avec deux méthodes de calcul en fonction des températures.

auteurs en spectroscopie Raman *in situ* [222], avec le catalyseur nickel par croissance CVD.

Enfin, le Raman *in situ* sur notre réacteur constitue un moyen rapide de diagnostic laissant présager la possibilité de trouver rapidement les conditions expérimentales les plus intéressantes à explorer si ce diagnostic est utilisé de façon courante.

3.4 Prétraitement plasma d'hydrogène de la couche de catalyseur avant croissance des NTC

Pour préparer un catalyseur, les traitements plasma constituent une technologie intéressante comme l'évoquent Liu et al. [237], particulièrement dans la microélectronique. D'après ces auteurs [237], il est possible d'obtenir des catalyseurs très dispersés avec une grande surface spécifique, la distribution homogène des composés dans les espèces permet de diminuer la sensibilité du catalyseur ; la composition stricte et constante assure une sélectivité, la préparation du catalyseur est courte, et enfin, la dispersion et la composition d'un échantillon peuvent être contrôlées dans une large mesure via la variation des paramètres chimiques du plasma.

Le prétraitement du catalyseur par plasma pour la croissance de NTC a été grandement utilisé que ce soit pour le catalyseur Fe ou le catalyseur Ni. Par exemple, les auteurs Gao et al. [104], Rizk et al. [107], Srivastava et al. [108] ont utilisé des plasmas micro-ondes de H_2 pour former les nanoparticules de catalyseurs avant de réaliser la croissance de NTC.

Gao et al. [104] ont étudié l'influence de la puissance injectée et du temps d'exposition d'un plasma micro-onde de H_2 sur différentes couches de Fe déposées par PLD sur des substrats de silicium, et ont montré une très bonne corrélation entre la taille des particules de catalyseur et les diamètres des NTC obtenus. Rizk et al. [107] ont étudié l'influence de la pression de gaz et de la puissance injectée d'un plasma de H_2 sur les films de catalyseurs Fe déposés sur du silicium, et suggèrent que l'énergie et la densité de l'hydrogène atomique joue un rôle crucial. Ils ont par ailleurs montré que l'épaisseur initiale de catalyseur joue un rôle important sur la taille et la distribution des particules de catalyseur. Srivastava et al. [108] et Kim et al. [238] ont observé que le prétraitement plasma H_2 du catalyseur améliorait la croissance des NTC.

D'autres auteurs comme Hofmann et al. [140] ou Cantoro et al. [105] ont utilisé un plasma DC de NH_3 sur des couches de Fe, de Co ou de Ni sur des substrats de silicium ou de silicium recouvert d'oxyde thermique pour le prétraitement des catalyseurs, suivi d'une croissance PECVD des NTC.

Ces auteurs ont tous constaté que le plasma de H_2 ou NH_3 avait pour conséquence la restructuration des fines couches de catalyseur en plus petites particules ($<30nm$) et ont donc amélioré la croissance de leurs tapis de NTC.

Ces traitements évoqués que ce soit avec NH_3 ou H_2 ont le point commun d'être des sources d'hydrogène. Pour Cantoro et al. [105], l'efficacité du prétraitement sur le catalyseur Fe viendrait de l'hydrogène atomique qui réduirait l'oxyde de Fe en Fe métallique alors que Rizk et al. expliquent l'amélioration de la croissance de NTC uniquement par la réduction des tailles des particules.

Disposant d'un réacteur de conception de laboratoire, et donc plus facilement modifiable par rapport à un réacteur industriel, nous avons la possibilité de réaliser ce prétraitement plasma du catalyseur directement dans le réacteur de croissance sans exposition à l'air, c'est donc naturellement le choix qui s'est imposé à nous.

3.4.1 Essai du prétraitement de catalyseur par un plasma d'hydrogène

Le but de ma thèse étant d'obtenir des NTC utilisant du Ni comme catalyseur, ayant une bonne accroche aux substrats, nous avons exclusivement utilisé le prétraitement plasma H_2 pour les croissances de NTC avec ce catalyseur et non pas avec le Fe, sur différents substrats.

Les croissances avec prétraitement plasma ont nécessité quelques améliorations du dispositif expérimental. Pour des conditions expérimentales identiques (températures de procédé : $650^\circ C$, épaisseur de Ni : 13 nm, pression de H_2 : 0.3 mbar (30 Pa), 50 min de plasma H_2 (20 min de montée en température, et 30 min de recuit pour une distance inter-électrode de 3 cm, plasma de 30 min du mélange C_2H_4/H_2 : 20/40 sccm pour une distance inter-électrode de 7 cm à une pression de 1 mbar (100 Pa)); les résultats sont présentés à la figure 3.14 avec en regard les images MEB des tapis de NTC obtenus, les images des particules de catalyseurs, et leur distribution correspondante avant croissance PECVD. Il est ainsi observé que les tapis de NTC sont obtenus sur tous types de substrats recouverts du catalyseur nickel, et que la distribution et la taille des particules dépendent des substrats.

Notons que sans prétraitement plasma aucun tapis n'avait pu être obtenu sur AlCu/Si, Al/Si et TiW/Si. Les structures obtenues sont bien des NTC : ceci a été confirmé par analyses Raman *ex situ*, et MET dont un exemple de résultats est présenté sur la figure 3.15 b) et c). En effet, on retrouve bien la forme caractéristique des spectres Raman de MWCNT, et l'on voit sur les images MET que les structures sont bien creuses et composées de plusieurs feuillets de graphène.

La densité des tapis de NTC avec Ni sur TiN/SiO₂/Si a été évaluée à environ 2000 MWCNT. μm^{-2} , ce qui est deux fois plus dense qu'avec le procédé de Gaillard et al. [14]. Les densités ont été déterminées à l'aide d'images MEB des NP restant après arrachement des NTC, et par analyses de traitement d'images à l'aide du logiciel ImageJ.

Il a été constaté que l'adhésion aux substrats de TiN/SiO₂/Si obtenue par prétraitement plasma H_2 semblait meilleure que sans prétraitement.

Dans une précédente étude réalisée avant ma thèse, il n'avait jamais été possible de faire croître des tapis de NTC à partir du catalyseur Ni sur du Si₃N₄ ou sur du TiW/Si. En effet sur TiW/Si, il avait été constaté que pendant la phase de recuit de la couche de catalyseur pour former des nanoparticules, toute la couche de catalyseur se retrouvait à la périphérie du substrat, en l'absence de nanoparticules, aucun tapis de NTC n'était donc obtenu. Or nous avons vu à la figure 3.15 qu'on pouvait faire croître des tapis de NTC sur tout type de substrat si un prétraitement par plasma d'hydrogène sur la couche catalytique avait été utilisé.

Ainsi cette expérience nous prouve qu'en traitant la couche de catalyseur Ni avec un plasma de H_2 , nous arrivons à obtenir des tapis denses de NTC sur tout type de substrat recouvert de catalyseur Ni. Mais pour ce même procédé, on constate une forte disparité de hauteur de NTC suivant les substrats.

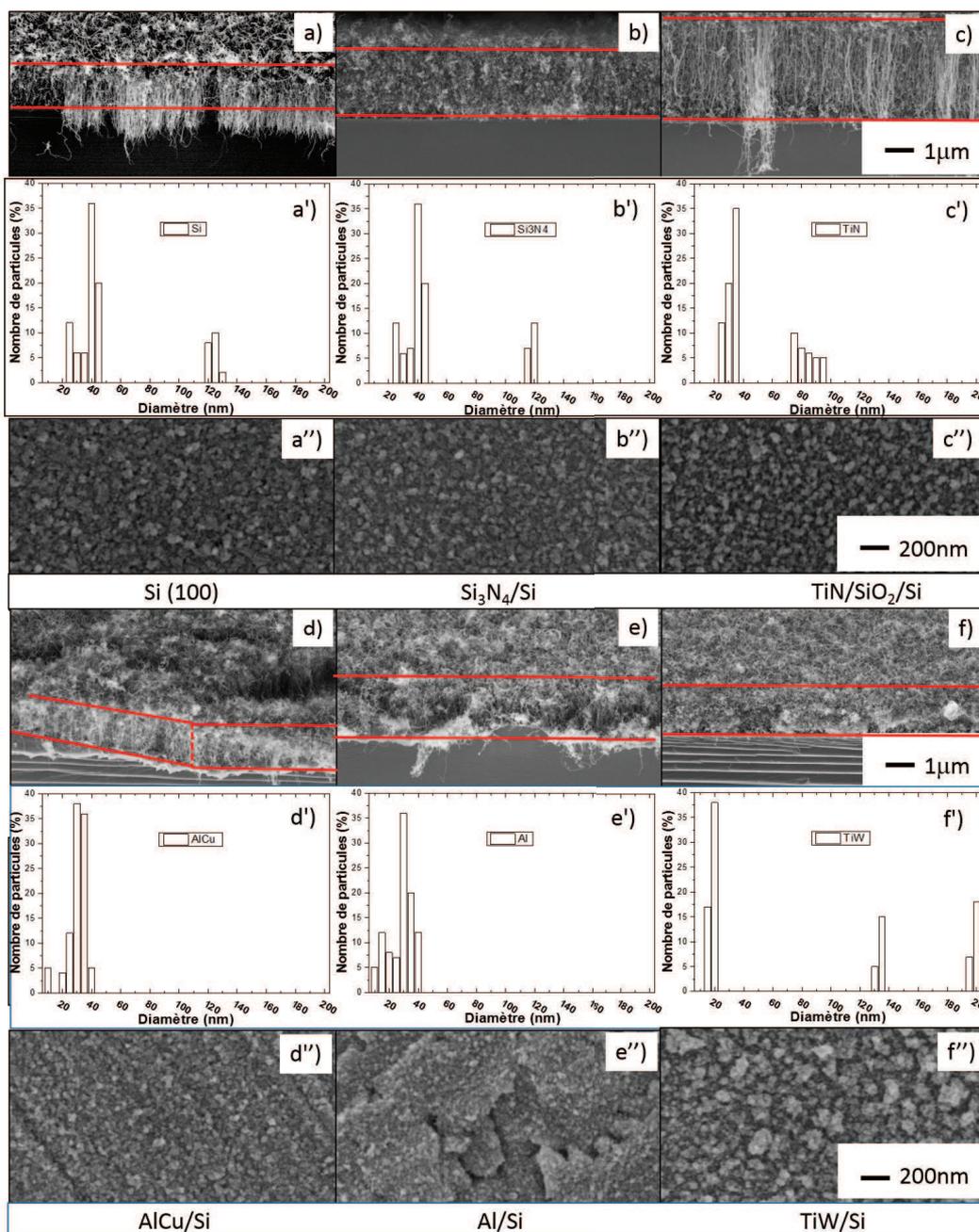


FIGURE 3.14 – Images MEB vues à 45° des tapis de NTC sur différents substrats a)-f), en correspondance avec les distributions a')-f') et les images MEB a'')-f'') vues du dessus des NP de Ni après prétraitement par plasma H₂ et avant la PECVD de carbone. Substrats : a) Silicium 100, b) Si₃N₄/Si, c) TiN/SiO₂/Si, d) AlCu/Si, e) Al/Si, et f) TiW/Si, température de procédé : 650°C, épaisseur de Ni : 13 nm

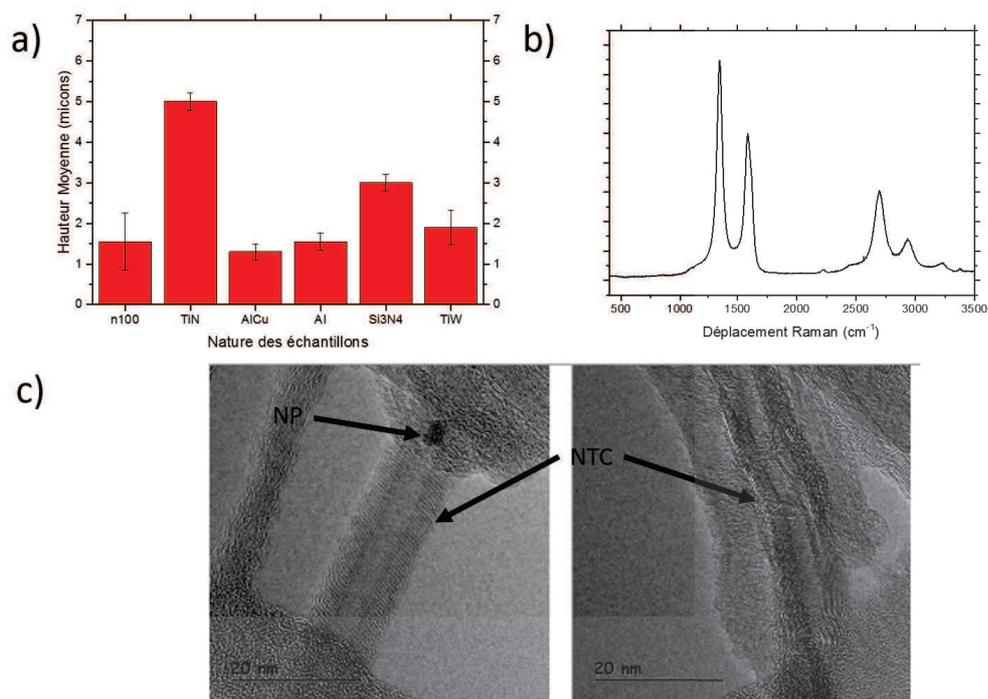


FIGURE 3.15 – a) Graphique représentant la hauteur des NTC obtenus sur les différents substrats correspondant aux images MEB de la figure 3.14, b) Spectre Raman typique obtenu *ex situ* à 514.5 nm d'un tapis de NTC sur substrat Al/Cu, c) Images MET des structures obtenues confirmant la présence de NTC sur substrat Al/Cu

3.4.2 Étude paramétrique de l'influence du prétraitement par plasma d'hydrogène pour la croissance de NTC

L'objectif de cette étude a été de trouver un point de fonctionnement tel qu'on obtienne des longueurs de NTC entre 4 et 10 micromètres. Le plan d'expérience utilisé avec l'ensemble des paramètres qui ont varié, est présenté dans le tableau 3.1.

Ce plan d'expérience permet d'étudier l'influence de la puissance du plasma de H_2 , de la distance inter-électrode et de l'épaisseur de la couche de catalyseur ainsi que l'influence de la nature du substrat sur la croissance des NTC, paramètres ayant habituellement une forte influence. Les substrats utilisés sont dans cette étude : le silicium 100 ; le TiN/SiO₂/Si ; l'AlCu/Si et l'Al/Si décrits au chapitre 2, paragraphe 2.1.1.

Les résultats des analyses MEB de cette série d'expériences sont présentés à la figure 3.17.

On constate de nouveau que la croissance de tapis de NTC est fortement liée au choix du substrat, pour les mêmes paramètres de prétraitement et de croissance.

Si l'on fait uniquement un recuit thermique (expérience n°2), les NTC ne sont présents que sur TiN/SiO₂/Si. Si l'on considère maintenant les expériences en ajoutant au procédé un prétraitement de la couche catalytique par plasma d' H_2 , alors il semble que ce prétraitement limite l'effet de l'interaction catalyseur/substrat.

Pour le cas des substrats de Si, d'Al/Si et d'AlCu/Si, on ne voit que très peu d'influence des paramètres plasma du prétraitement sur la croissance des NTC (expérience numéro 1,3,4,5), les hauteurs des NTC obtenus sont comprises entre 2.5 et 4 μm pour le Si, et entre 1.5 et 3 μm pour les substrats d'AlCu/Si et d'Al/Si. On observe une nette amélioration de la hauteur des NTC pour le cas du TiN/SiO₂/Si pour l'expérience 5 par rapport aux autres substrats et autres expériences, la hauteur de ces tapis atteignant en moyenne 8 μm .

On peut expliquer l'amélioration de la croissance des NTC sur l'ensemble des substrats par le fait que le prétraitement forme de plus petites particules. On peut par contre expliquer les différences de hauteurs des tapis entre les différents substrats d'un point de vue chimique. En effet, le Cu, l'AlCu, le Si et le Ni sont connus pour former des alliages entre eux sous l'effet de la température. Le Si diffuse dans le Ni et peut former des siliciures à partir de températures aussi basses que 225°C comme l'ont observé Teo et al. [239], ou Sasaki et al. [240]. L'interdiffusion du Ni et du Si a été aussi observée par MET dans l'article de Yao et al. [241]. L'absence de catalyseur métallique est défavorable à la croissance des NTC [148], [145] puisque la pureté du catalyseur est perdue (d'où l'intérêt d'une barrière anti-diffusion sur le silicium, comme du TiN/SiO₂/Si par exemple).

Ainsi le TiN est utilisé comme barrière anti-diffusion dans le BEOL en microélectronique, limitant la diffusion du cuivre et autres alliages dans le silicium et réciproquement. Ceci a pour conséquence que la croissance des NTC est toujours meilleure sur TiN/SiO₂/Si que sur les autres substrats, même si les tailles des particules sont sensiblement équivalentes. Il semble au premier abord que la croissance soit fortement limitée dans ce cas par l'empoisonnement du catalyseur, qui serait plus rapide avec les substrats Al, AlCu et Si qu'avec le substrat TiN.

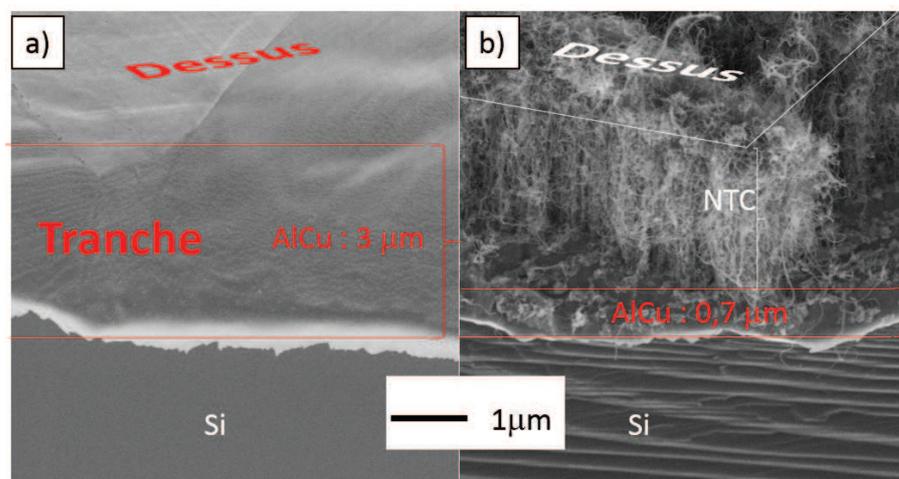


FIGURE 3.16 – Image MEB inclinée à 45° d'un substrat de silicium recouvert de 3 micromètres d'AlCu a) et du même substrat après croissance de NTC suite au procédé utilisant un plasma H₂ pour la restructuration

On peut aussi remarquer une diminution de l'épaisseur de l'Al et l'AlCu suite au traitement plasma H₂ quelles que soient les puissances et les paramètres utilisés comme présenté à la figure 3.16. Ceci montre une dégradation des substrats par le procédé d'élaboration mis en place. Les raisons de cette dégradation seront expliquées dans la partie 3.4.6.0.

Par la suite, pour les applications visées, il a été décidé de travailler uniquement sur le substrat TiN/SiO₂/Si, et sur substrat de silicium pour pouvoir suivre la croissance par Raman *in situ*. Les paramètres optimaux sont considérés comme ceux de l'expérience 5.

Numéro d'expérience	Catalyseur	Epaisseur (nm)	prétraitement H ₂	Puissance (W)	Distance inter-électrode (cm)	Temps de PECVD (min)	paramètre PECVD
							(gaz, ratio, Puissance, distance inter-électrode)
n1	Ni	13,5 ± 1	oui	100W	3	30	C ₂ H ₄ /H ₂ , 20/40, 30W, 7 cm
n2	Ni	13,5 ± 1	Non	X	X	30	C ₂ H ₄ /H ₂ , 20/40, 30W, 7 cm
n3	Ni	9 ± 1	oui	100W	3	30	C ₂ H ₄ /H ₂ , 20/40, 30W, 7 cm
n4	Ni	9 ± 1	oui	50W	3	30	C ₂ H ₄ /H ₂ , 20/40, 30W, 7 cm
n5	Ni	9 ± 1	oui	100W	5	30	C ₂ H ₄ /H ₂ , 20/40, 30W, 7 cm

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des paramètres ayant varié pour l'étude de l'effet du prétraitement par plasma H₂. Nota Bene : le ratio de gaz donné correspond au ratio des flux injectés en sccm, les pressions sont maintenues constantes tout au long des différentes étapes du procédé, 0,3 mbar ±0.005 pour la phase de prétraitement H₂, 1.15 mbar ±0.02, la température de procédé est de 650°C pour le recuit et la PECVD

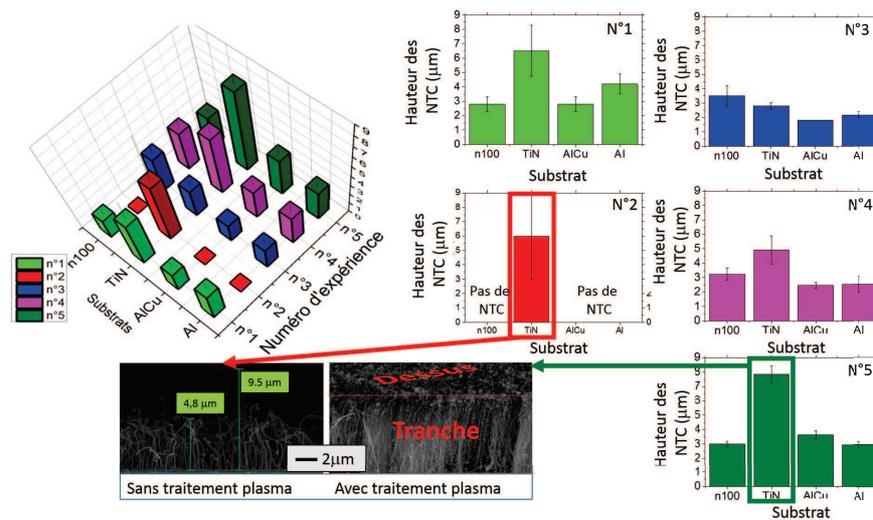


FIGURE 3.17 – Résultats MEB des tapis obtenus par les expériences décrites dans le tableau 3.1, la température de procédé était 650°C

3.4.3 Stabilisation du procédé et reproductibilité du procédé

A la suite des observations liées à l'importance des tailles et répartitions des nanocatalyseurs sur le substrat d'une part et à l'importance d'une température homogène du substrat d'autre part pour l'obtention d'un tapis dense de NTC d'une hauteur comprise entre 4 et 10 μm , le protocole expérimental a évolué. Sur notre réacteur de laboratoire, quelques modifications expérimentales ont été réalisées concernant le contrôle et la régulation de la température du porte-substrat afin d'assurer la reproductibilité du procédé de recuit de la couche de nickel, phase durant laquelle sont formées les nanoparticules, point clé d'une bonne croissance. L'étude de la reproductibilité du procédé est présentée à la figure 3.18.

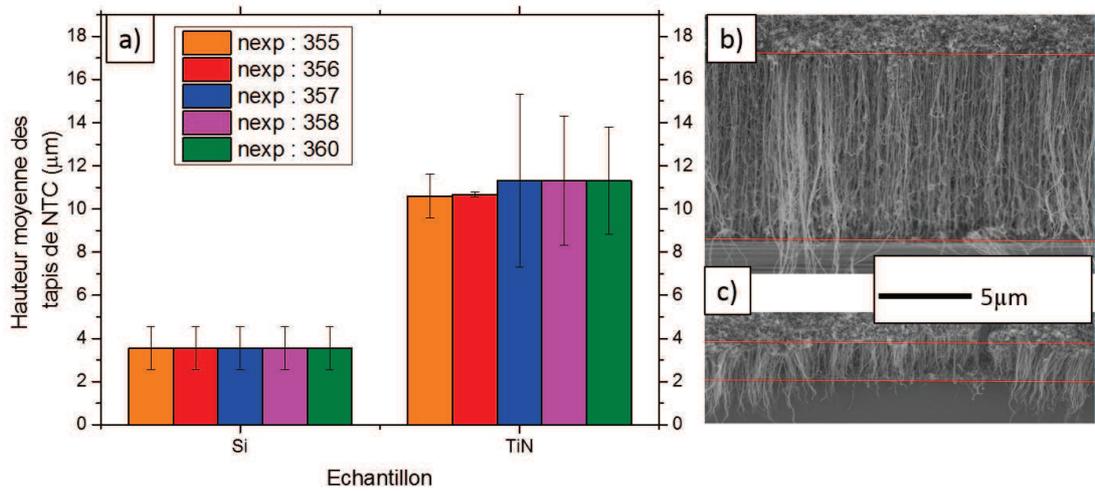


FIGURE 3.18 – a) Graphique représentant les hauteurs moyennes déterminées au MEB pour une série de manipulations des expériences de numéros 355 à 360, ainsi que les images MEB typiquement obtenues des tapis de NTC sur les substrats de $\text{TiN.SiO}_2/\text{Si}$ b) et de Si 100c)

La moyenne et l'écart type de la hauteur des tapis de NTC ont été réalisés à 9 endroits des échantillons : au centre et à chaque extrémités de trois sections transversales réalisées elles-mêmes au centre et à chaque extrémité de l'échantillon. On constate que le procédé est relativement stable et reproductible.

Il est possible que la différence de valeur de barres d'erreur sur la hauteur des tapis, vienne de l'incertitude d'environ 1 nm sur 9 nm d'épaisseur de dépôt de catalyseur par PLD, ainsi que l'inhomogénéité de ce dépôt sur une distance de 2 cm (12 à 6 nm), ce qui conditionnerait fortement ensuite la restructuration des NP et donc la croissance. Hofmann et al. [140] ont observé cette influence de l'épaisseur de la couche de catalyseur sur la croissance des NTC. Les paramètres optimaux de croissance retenus sont récapitulés

dans le tableau 3.2.

Dépôt de catalyseur par PLD			
Catalyseur		Epaisseur (nm)	
Ni		9 ± 1	
Restructuration par plasma H ₂			
Température de recuit (°C)	Distance inter-électrode (cm)	Durée totale du plasma (min) (temps de montée+recuit)	Puissance Injectée(W)
650	5	20+30	100
PECVD			
Gaz, ratio ,(sccm)	Distance inter-électrode (cm)	Durée du plasma (min)	Puissance (W)
C ₂ H ₄ /H ₂ , 20/40	7	30	30
Caractéristiques des tapis obtenus sur TiN/SiO ₂ /Si			
Densité des MWCNT (nbre.µm ⁻²)		Hauteurs (µm)	
~2000		10 ± 2	

TABLE 3.2 – Tableau récapitulatif des paramètres retenus pour la croissance de NTC utilisant un prétraitement par plasma H₂. Nota Bene : les pressions sont maintenues constantes tout au long des différentes étapes du procédé :

-Restructuration : 0.3 mbar ±0.005 (30 Pa)

-PECVD : 1.15 mbar ±0.02 (115 Pa)

3.4.4 Influence de la température du procédé utilisant un prétraitement plasma d'hydrogène

Utilisant le procédé de croissance développé avec le prétraitement du catalyseur nickel par plasma d' H_2 dont les paramètres sont explicités au tableau 3.2, nous avons étudié l'influence de la température du procédé sur la croissance des tapis de NTC obtenus sur substrats de TiN/SiO₂/Si et de Si. Ainsi dans cette étude, nous avons utilisé les paramètres décrits au tableau 3.2 en ne faisant varier que la température de l'étape de PECVD. Cette étude a été réalisée à l'aide des diagnostics de spectroscopie Raman *in situ* et *ex situ* couplés à des analyses MEB et NEXAFS. Les résultats sont présentés aux figures 3.19 et 3.20.

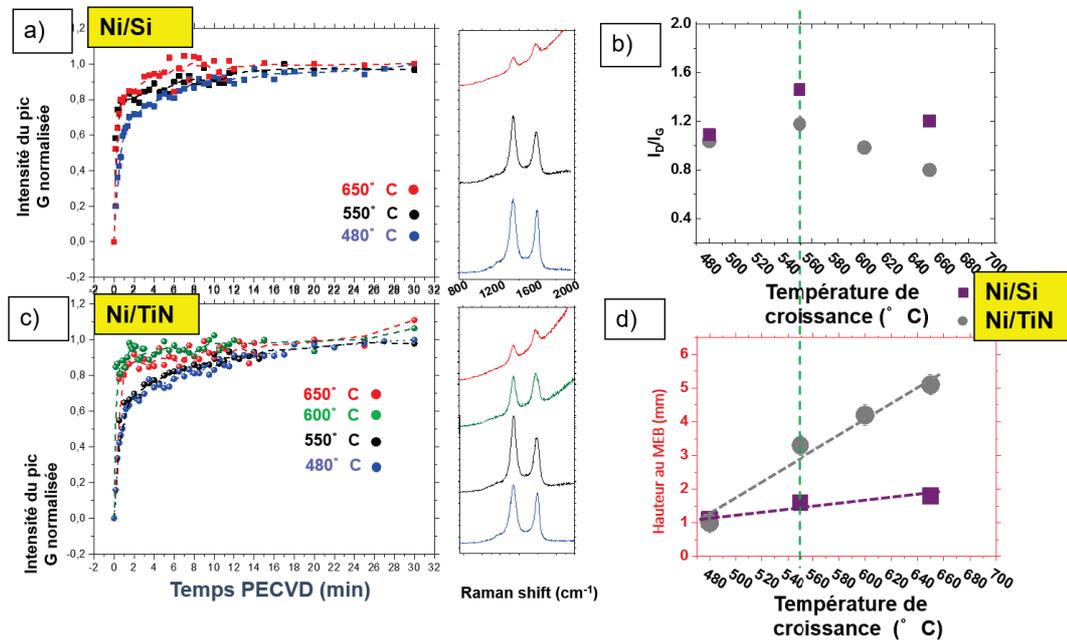


FIGURE 3.19 – Cinétiques de croissance de NTC obtenus par spectroscopie Raman *in situ* avec le catalyseur Ni sur substrat de Si a) ou de TiN/SiO₂/Si c) avec les spectres Raman *in situ* correspondant à la fin de la croissance, Rapport I_D/I_G b) et hauteur mesurée au MEB d) des tapis de NTC obtenus en fonction de la température. Les pointillés correspondent à la courbe de tendance réalisée en faisant la moyenne glissante sur 5 points.

Sur les figures 3.19 a) et c), on constate qu'avec le prétraitement du Ni par plasma d'hydrogène, le signal normalisé du pic G sature très rapidement quelles que soient les températures de croissance utilisées et la nature des substrats. Le taux de croissance initial (la tangente à l'origine des courbes de cinétique) avec le Ni sur substrat de Si est très élevé (γ_0 : $\sim 4 \text{ min}^{-1}$ pour 650°C et 550°C et $\sim 3 \text{ min}^{-1}$ pour 480°C). Dans le cas de l'étude par le même diagnostic *in situ* du Fe sur substrat de Si présentée au paragraphe

3.3.3; à 675°C et 650°, le γ_0 trouvé était aussi égal à $\sim 4 \text{ min}^{-1}$. Ce dernier semblait diminuer de façon exponentielle pour atteindre la valeur de $\sim 0.2 \text{ min}^{-1}$ à 550°C.

On peut donc noter qu'il y a une forte différence entre le Fe et le Ni. Cependant les taux de croissance initiaux γ_0 dépendent de la nature du matériau, mais aussi de la taille des particules; ainsi en toute rigueur, les tailles des particules n'étant pas strictement égales dans le cas du Ni et du Fe, ces valeurs ne sont pas comparables.

La diminution de la température de procédé entraîne par ailleurs une diminution des hauteurs finales des tapis de NTC avec le catalyseur Ni (figure 3.19 d)) que ce soit pour les substrats TiN/SiO₂/Si ou Si. Cette diminution semble être linéaire avec la température comme observé dans l'étude *ex situ* [14] utilisant le catalyseur Fe sur les substrats Si₃N₄/Si ou pour notre étude présentée au paragraphe 3.2.1 pour le Ni/TiN/SiO₂/Si sans prétraitement plasma H₂. Cependant elle diffère de notre étude par Raman *in situ* de la croissance des NTC sur substrat de Si avec le catalyseur fer présenté au paragraphe 3.3.3.

On constate que pour les deux substrats utilisés, Si et TiN/SiO₂/Si, le rapport I_D/I_G augmente lorsque la température varie de 650°C vers 550°C signifiant probablement une augmentation du nombre de défauts avec la diminution de la température. Mais ce rapport est plus faible pour les tapis obtenus à 480°C, ceci suggère un changement de structure des NTC à 550°C : une transition à partir de 550°C.

Cette transition, visible pour le rapport I_D/I_G est matérialisée par un trait vertical à la figure 3.19 b) pour les substrats Si et TiN.SiO₂/Si. Elle n'est cependant pas visible quand on trace le rapport I_{2D}/I_G (figure 3.20 a)) que ce soit pour le TiN/SiO₂/Si ou pour le Si. Cette transition n'est pas non plus visible sur les spectres NEXAFS (figure 3.20 c) des tapis sur TiN/SiO₂/Si qui montrent pour chaque température des spectres caractéristiques de feuillets de graphène, avec la présence d'un pic large situé aux alentours de 288 eV synonyme de la présence de défauts, et qui augmente avec la diminution de température.

Ceci suggère que le rapport I_D/I_G dans ce cas précis, n'est pas représentatif des défauts de structures du tapis, ou que les tapis produits ont une structure électronique différente à 480°C comparée aux autres températures ce qui pourrait influencer l'analyse Raman et non l'analyse NEXAFS.

En effet, la modification de la structure électronique des NTC à 480°C pourrait induire un changement des conditions de résonance et donc de l'intensité du pic D.

Les analyses MET Haute Résolution sont en cours pour voir si la structure des NTC à 480°C diffère de celles des NTC obtenus aux autres températures.

La diminution de la température, même avec prétraitement plasma du catalyseur entraîne une diminution des hauteurs maximales des tapis, une augmentation du nombre de défaut mis à part pour la température de 480°C. La cinétique est extrêmement rapide avec le prétraitement plasma d'H₂, ce qui suggère que le prétraitement plasma H₂ exalterait les propriétés catalytiques du Ni.

Cette série d'expériences montre que nous avons été capables d'obtenir des tapis de NTC jusqu'à une température de 480°C mais avec une hauteur relativement faible

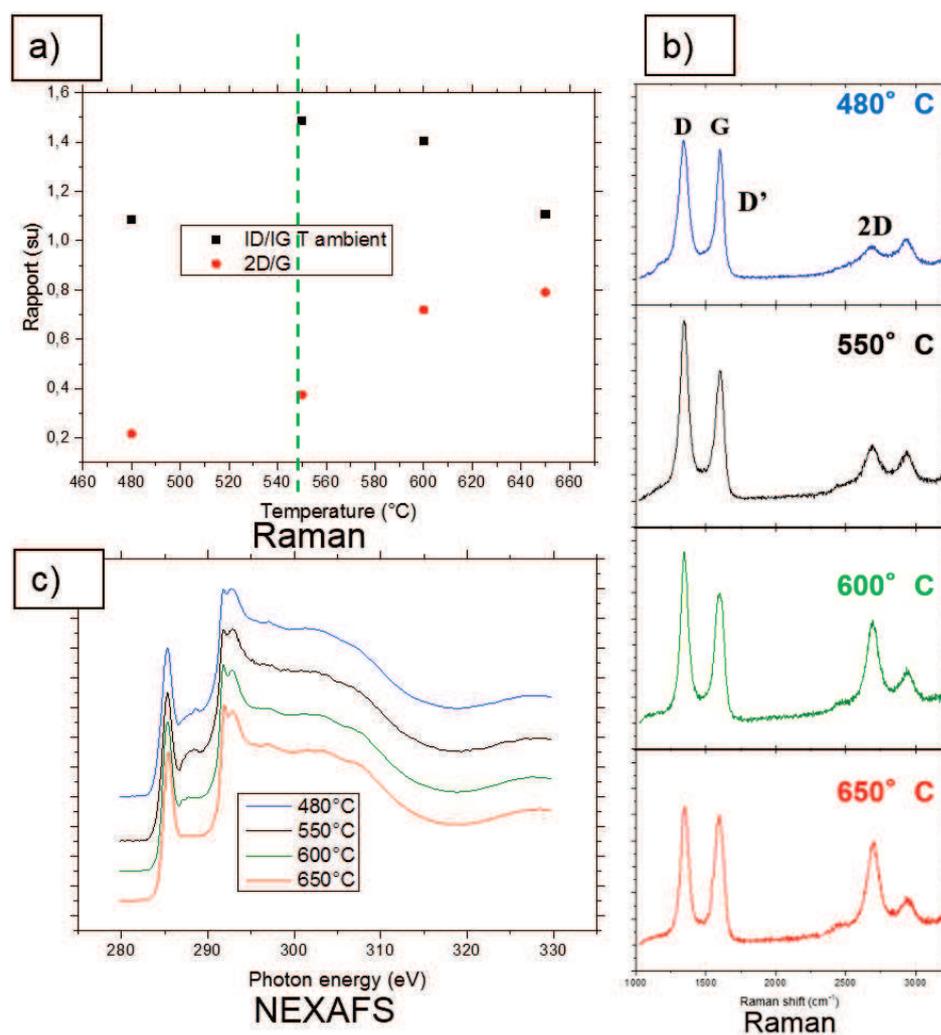


FIGURE 3.20 – a) Graphique représentant les rapports I_D/I_G et I_{2D}/I_G en fonction des températures de PECVD ainsi que les spectres Raman correspondant b) des tapis de NTC sur substrats de TiN/SiO₂/Si, c) Spectres NEXAFS des tapis pour les différentes températures

(1 μm) pour cette température.

3.4.5 Croissance sur embase de Cu

Un autre objectif du "projet" était de faire croître des tapis de NTC sur des embases en cuivre et en cuivre recouvert de titane. Les embases ont été découpées en échantillons de 2x2 cm de côté pour faire des essais de croissance de NTC dans notre réacteur. Les expériences ont été menées directement sur l'embase et après dépôt au PECS de 50 nm de Ti (pour faire barrière de diffusion du Ni dans le Cu). Les images des surfaces d'échantillons sont données à la figure 3.21.

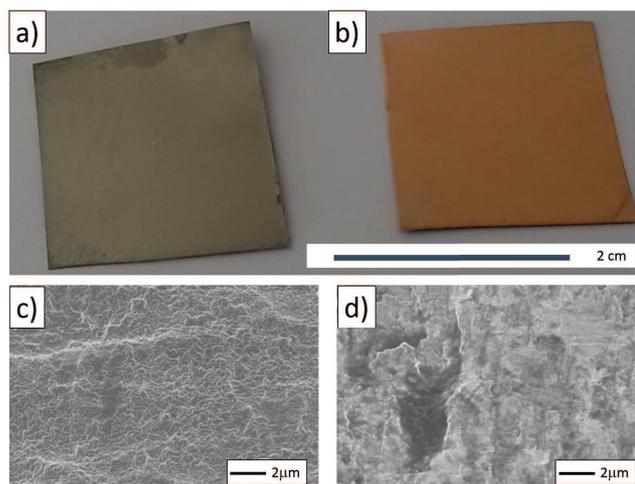


FIGURE 3.21 – Images (microscope optique) a) et b), MEB c) et d), des surfaces d'embase en cuivre recouvertes de 50 nm de Ti a) et c), et d'embase en cuivre b) et d).

Il apparaît au MEB que les embases présentent des surfaces très rugueuses (figure 3.21 c) et d)). Après dépôt de nickel et recuit en présence d'un plasma d'hydrogène, les nanoparticules de catalyseur recouvrent la surface des échantillons et leur diamètre est inférieur à 40 nm, comme montré sur la figure 3.22 a) et b). Les tapis de NTC obtenus à partir de ces catalyseurs utilisant les paramètres de croissance récapitulés dans le tableau 3.2, sont présentés sur cette même figure 3.22 et c) et d). L'aspect des tapis est "mousseux" c'est à dire que la croissance suit la grande rugosité du substrat pour l'embase en cuivre. La hauteur des tapis de NTC est de quelques micromètres dans le meilleur des cas (2 μm sur l'embase en Cu, 3.5 μm sur l'embase en Cu avec la couche barrière de titane). On s'aperçoit ainsi que les croissances sur substrats non polis ne donnent pas les résultats escomptés et que la technique de croissance ne peut se reproduire d'un substrat à l'autre mais que pour chaque cas, il faut rechercher les meilleures conditions expérimentales.

Cette croissance sur embase en cuivre était nécessaire pour réaliser un dispositif assemblé décrit dans la partie 4.4 du chapitre suivant.

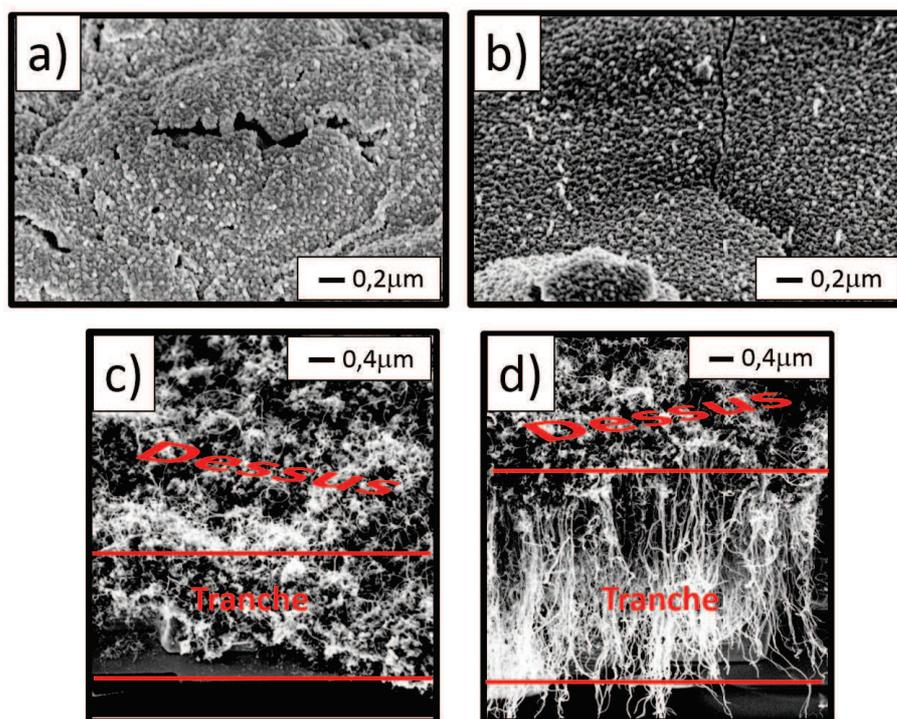


FIGURE 3.22 – Images MEB inclinées à 45°C des embases : en Cu a), en Cu recouvert de Ti après restructuration de la couche de nickel en NP par plasma H₂ et chauffage à 650°C, ainsi que des tapis de NTC obtenus sur embases en Cu c) et Cu recouvert de Ti.

3.4.6 Discussion sur nos résultats : effet du traitement plasma sur la restructuration de la couche de Ni en NP d'après la littérature

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'effet bénéfique du plasma d'hydrogène sur la restructuration de la fine couche de catalyseur de Ni déposée sur le substrat et l'efficacité de la croissance des tapis de NTC qui en découle.

Nous avons évoqué au chapitre 1, paragraphe 1.4.3, que la particule de catalyseur devait être relativement petite (diamètre inférieur à 30nm), et de nature métallique (non oxydée) ([148]) pour que la croissance de NTC ait lieu dans de bonnes conditions. Ainsi pour favoriser la croissance des NTC, un prétraitement de la couche catalytique par un plasma d' H_2 a été réalisé puisqu'il permet de réduire les oxydes métalliques [242] pour le fer ou le cuivre [243] habituellement.

Par ailleurs, l'ajout d'hydrogène dans un plasma d'Ar aurait pour rôle d'après Wolter et al. [109] d'augmenter le flux d'énergie déposée à la surface de l'échantillon, grâce aux réactions de recombinaison de surface de l'hydrogène atomique. Ainsi l'augmentation de la concentration de l'hydrogène atomique par dissociation du H_2 dans le plasma serait une source de chauffage de l'échantillon en face avant. Wolter et al. [109] suggèrent ainsi que la proportion d'hydrogène dans le plasma peut être un moyen efficace de moduler la température de surface d'échantillon pour contrôler la nucléation et l'auto-organisation de nanostructures.

Dans notre cas, le plasma d'hydrogène permet l'obtention de particules de catalyseur de taille plus petite à partir des couches minces de Ni chauffées en face arrière par un porte-substrat chauffant.

Cantoro et al. [105] considèrent que la restructuration est due à la combinaison d'une gravure physique et d'une modification chimique. Ces auteurs ont observé que pour une taille de catalyseur équivalente obtenue avec et sans prétraitement plasma de NH_3 , la densité et la longueur des NTC étaient plus importantes avec le prétraitement plasma du catalyseur. Ils ont aussi observé que la distribution des diamètres des NTC obtenus par prétraitement plasma était plus étroite. Ceci fait penser que le prétraitement a un rôle chimique sur le catalyseur en plus de changer la taille des particules ce que l'on pourrait qualifier d'effet physique.

Gao et al. [104] ont vu uniquement dans le plasma, un moyen de contrôler la taille des particules de Fe, de "nanocluster" pour optimiser la croissance de NTC.

Hoffmann et al. [140] ont aussi réalisé un prétraitement de particules de Ni par NH_3 observant une amélioration de la croissance des NTC avec le prétraitement.

Srivasta et al. [108] ont montré que pour les films d'oxyde de Fe, l'absence de prétraitement plasma H_2 ou un prétraitement avec un temps plus faible avait pour conséquence de former des films de NTC avec un haut pourcentage de particules carbonées et incor-

porées en particules distribuées de façon non uniforme dans la cavité des tubes, laissant à penser que le plasma de H_2 entraîne la scission des NP pendant la croissance des NTC.

Enfin, Rizk et al. [107] ont proposé un mécanisme de formation des NP par prétraitement par plasma micro-onde d' H_2 de film de Fe pour expliquer l'influence constatée de la pression et de la puissance injectée au plasma. Ils prennent en considération la densité d'atomes d'hydrogène et leur énergie. A pression élevée, pour une puissance constante, ils constatent une structuration moins homogène et de "mauvaise qualité", qu'ils expliquent par une diminution de l'énergie apportée à la surface de l'échantillon du fait de l'augmentation de pression. A l'inverse, à pression constante, l'augmentation de la puissance entraîne un bon apport d'énergie à la surface et ainsi permet une bonne structuration homogène du catalyseur, mais peut entraîner des effets indésirables comme la gravure du substrat par l'hydrogène atomique. Ainsi ils préconisent de diminuer la pression plutôt que d'augmenter la puissance pour structurer la couche catalytique de façon homogène.

Effet chimique du traitement plasma d'hydrogène : littérature, exaltation des propriétés catalytiques

Afin d'évaluer, un effet chimique du prétraitement par plasma H_2 , nous avons déposé une couche de 10 nm de Ni sur des substrats de TiN/SiO₂/Si par PLD. Une première série d'échantillons a subi le procédé standard de croissance sans prétraitement.

Sur une deuxième série d'échantillons, le catalyseur a été déposé puis les échantillons ont été exposés à l'air pendant deux jours donc oxydés. Ils ont été ensuite placés dans le réacteur pour effectuer la croissance de NTC selon le protocole explicité dans le tableau 3.2 utilisant le prétraitement par plasma H_2 .

Le même procédé de croissance de NTC avec prétraitement par plasma d' H_2 mais sans oxydation de la couche de catalyseur (pas d'ouverture du réacteur entre les différentes étapes) a été pratiqué sur une troisième série d'échantillons.

Les images MEB des différents tapis sont présentées sur la figure 3.23.

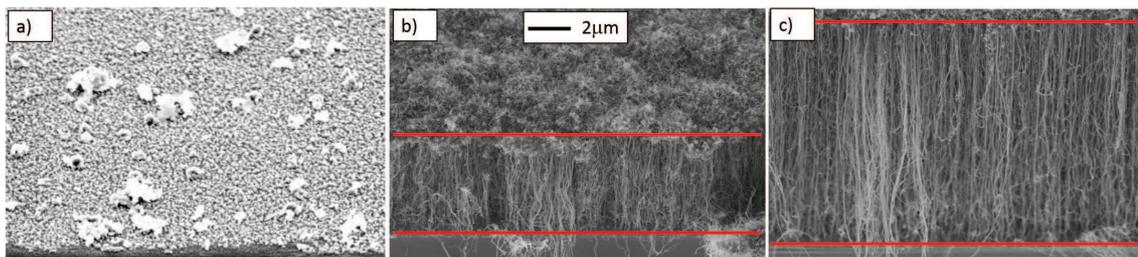


FIGURE 3.23 – Images MEB inclinées à 45° d'échantillons initialement recouverts de nickel ayant subi un procédé complet de croissance de NTC mais a) n'ayant pas reçu de prétraitement plasma H_2 , b) avec prétraitement plasma H_2 mais initialement oxydés à l'air, c) avec prétraitement plasma H_2 ayant été gardé sous vide poussé avant restructuration et croissance. L'échelle est commune au trois images.

On constate que les tapis de NTC atteignent une hauteur de $\sim 10 \mu\text{m}$ pour les échantillons de la série 3, non-exposés à l'air et traités par plasma H_2 (figure 3.23 c)). La série 2 d'échantillons, exposés à l'air puis traités par plasma H_2 (figure 3.23 b)), présentent des hauteurs de tapis plus faibles ($5 \mu\text{m}$). Enfin, la série 1 d'échantillons, non soumis au prétraitement par plasma H_2 , fournit des tapis de NTC de très faible hauteur (100 nm environ).

Ceci suggère que le plasma d' H_2 permet d'exalter les propriétés catalytiques des NP de Ni en les désoxydant et en diminuant leur taille.

Pour confirmer cela, nous avons suivi *in situ* la croissance de tapis de NTC par spectroscopie Raman sur des substrats de $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ recouverts de 10nm de Ni déposé par PLD. Il a été constaté, (figure 3.24 a) et b)) que la cinétique est plus rapide avec l'application d'un prétraitement plasma H_2 ; la croissance est alors quasiment instantanée. On atteint tout de suite la saturation du signal, ceci pouvant correspondre :

- soit à une limitation du diagnostic Raman *in situ*, limite déjà présentée dans le chapitre 2,
- soit à un arrêt de la croissance.

Lorsqu'on compare les cinétiques obtenues à différentes températures (figure 3.24 a) et b)), on constate que la cinétique est plus lente quand la température de procédé est plus faible pour le procédé n'utilisant pas de prétraitement plasma H_2 , mais quasiment identique lorsque ce prétraitement a lieu. On en déduit que le prétraitement renforce l'efficacité des catalyseurs et permet d'obtenir des tapis de NTC à plus basse température de procédé, ce qui va dans le sens des objectifs à atteindre dans notre étude.

Il a été observé par Hofmann et al. [140] que cette amélioration de l'efficacité des nanoparticules de catalyseur prétraitées par plasma de NH_3 , s'accompagnait d'une diminution du temps de vie du catalyseur Ni. En effet si le taux de croissance augmente d'un facteur supérieur à 50, cela correspond à un arrêt de l'activité du catalyseur plus rapide, ce qui peut s'apparenter à ce que nous observons.

Enfin, sur la figure 3.24 c), le rapport I_D/I_G est plus faible pour les tapis de NTC obtenus avec un prétraitement plasma et à une plus haute température de procédé PECVD. Ceci correspondrait à une augmentation de la qualité structurale des NTC. De même, l'utilisation d'un prétraitement plasma H_2 a une influence sur la hauteur finale des NTC tout comme l'élévation de la température de PECVD, résultats présentés au paragraphe 3.3.3 pour ce qui est de l'effet de la température.

En prétraitant par plasma d' H_2 les échantillons recouverts de Ni, on augmente la qualité des NTC et leur hauteur maximum pour un même temps de PECVD par comparaison avec le procédé sans prétraitement et pour des températures équivalentes.

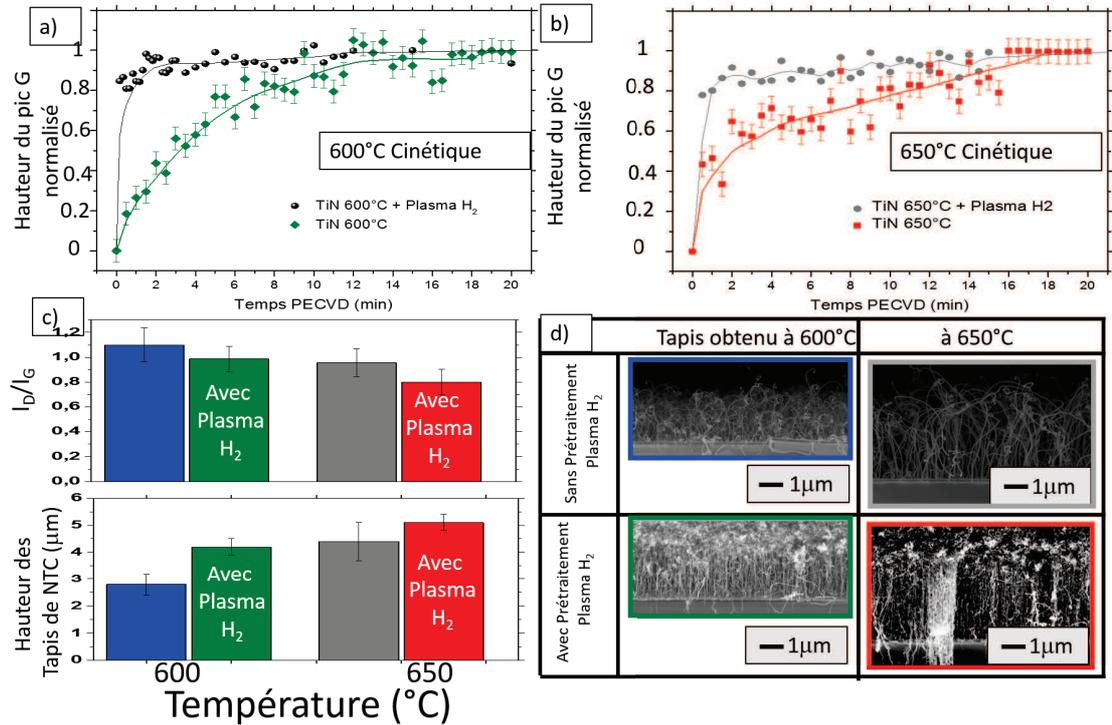


FIGURE 3.24 – a) et b) Cinétique de croissance observée par le dispositif Raman *in situ* pour deux températures avec et sans prétraitement plasma H₂. Les traits pleins correspondent à la courbe de tendance réalisée en faisant la moyenne glissante sur 5 points. c) Hauteurs MEB et I_D/I_G correspondantes, d) Images MEB correspondant aux deux températures de procédé avec ou sans prétraitement plasma H₂.

Technique permettant d'évaluer la température

On utilise le terme de plasma froid pour les plasmas que l'on utilise dans la micro-électronique et pour de nombreuses applications en lien avec la synthèse de matériaux en couches minces ou le traitement de surfaces. Ce terme signifie que le plasma est fortement hors équilibre thermodynamique, c'est à dire que la température des électrons est notablement plus élevée que la température des neutres ou des ions présents dans le plasma. Un plasma dit "froid" ne chauffe que très peu les matériaux en contact avec lui, typiquement de quelques dizaines de degrés. L'énergie des électrons du plasma est de plusieurs eV, c'est pourquoi ces électrons sont capables d'effectuer des collisions inélastiques avec les atomes et molécules du gaz conduisant à l'excitation, l'ionisation et la dissociation des espèces. Ces réactions d'une part et l'existence d'un champ électrique d'autre part font que la surface est soumise à un bombardement de différentes espèces et est le lieu de réactions d'adsorption et de recombinaison qui modifient la chimie de surface et provoquent une variation de sa température. La question que l'on se pose est

celle de l'apport d'énergie thermique produit par le plasma d'hydrogène sur la surface de l'échantillon lors du prétraitement. Déterminer la température de surface des matériaux subissant un traitement plasma est très délicate, puisqu'il faut être capable de connaître la température uniquement en surface. Un thermocouple placé sur un échantillon fait le barycentre de l'ensemble des températures collectées à son extrémité, en sous-estimant forcément la température de surface du matériau. L'utilisation d'une caméra infra-rouge imageant la surface d'un échantillon nécessite une calibration pour remonter à la température absolue de la surface et il faut par ailleurs que la caméra puisse être placée en face de la surface sondée.

Une autre technique capable de donner la température absolue d'une surface peut être le Raman en utilisant le rapport de raie Stokes / anti-Stokes, ce qui n'est pas non plus une méthode facile à mettre en œuvre car très exigeante sur la calibration de l'intensité de la réponse Raman.

Cependant, en tirant parti de l'article de Hart et al. [244], il nous a été possible de déterminer l'élévation de température induite sur l'échantillon lors du traitement plasma de H_2 en déterminant le déplacement de la raie Raman du silicium. La dépendance en température de mode actif en Raman a été utilisée pour d'autres matériaux, le dioxyde d'uranium par exemple [245].

Cet article de Hart et al. [244] donne une relation reliant le déplacement du pic de silicium à la température de surface.

Sur les spectres Raman obtenus par le dispositif *in situ*, nous avons mesuré le déplacement du pic de silicium au premier ordre sur un échantillon placé dans le réacteur et porté à différentes températures. Ces températures ont été évaluées par le thermocouple placé en face arrière tout en nous assurant du bon collage thermique de l'échantillon au porte-substrat. L'uniformité du chauffage de l'échantillon de référence et le temps d'instauration de l'équilibre thermique entre substrat et plaque chauffante ont été contrôlés par caméra IR. La gamme de température était celle de la température ambiante jusqu'à $675^\circ C$, limite expérimentale de l'utilisation du dispositif Raman *in situ* dans notre réacteur.

Il faut noter, que dans la publication de Hart, sa mesure a été faite avec un laser à 514.5nm sur un Si [111], notre calibration reliant le déplacement du pic du silicium à la température a été réalisée sur un Si [100] avec un laser à 532 nm . Cependant, la réponse Raman du silicium est indépendante de la longueur d'onde ce qui explique pourquoi il est utilisé comme référence dans les instruments, et la maille étant cubique, les deux droites Si [100] et Si [111] sont comparables. Ainsi comme le montre la figure 3.25 a), la courbe expérimentale donnant le déplacement du pic de Si en fonction de la température du porte-substrat est parfaitement en accord avec celle de Hart dans la gamme des mesures considérées, ce qui valide la méthode de détermination de la température par déplacement du pic Raman du silicium en mode Stokes.

Chauffage de la surface

Pour évaluer l'influence du plasma H_2 , nous avons tout d'abord réalisé un dépôt de catalyseur de Ni puis un recuit à $550^\circ C$.

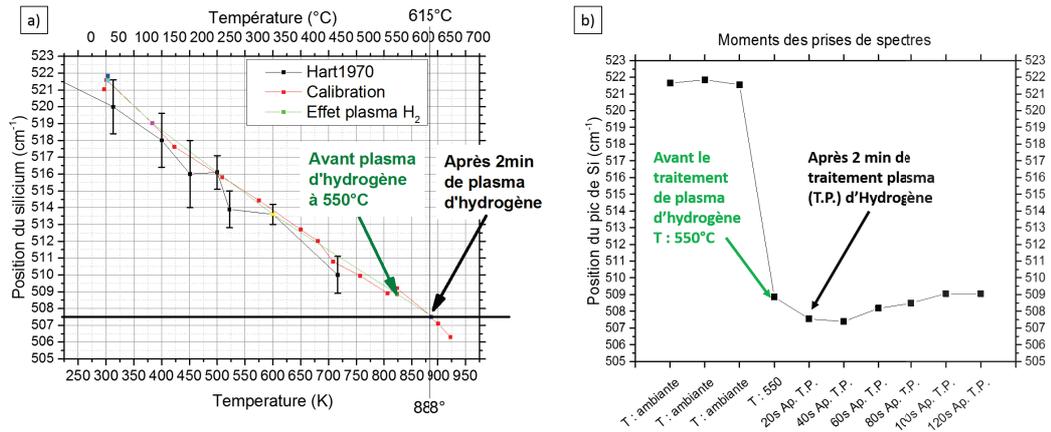


FIGURE 3.25 – a) Graphique représentant l'évolution de la position de la raie Raman du silicium en fonction de la température du porte-substrat, en rouge la courbe expérimentale, en noir les données tirées de [244], et en vert les points de l'expérience faite pour évaluer l'influence du traitement plasma, b) Évolution de la position du pic de silicium en fonction des instants de prise des spectres

Une fois l'équilibre thermique établi, nous avons réalisé un spectre Raman, puis avons appliqué un plasma de H_2 pendant 2 min et réalisé de nouveau des spectres Raman toutes les 20s (durée des spectres) tout en laissant le chauffage à 550°C .

La figure 3.25 b), montre la position du pic de Si à température ambiante, puis à 550°C et ensuite à différents moments après le traitement plasma d' H_2 . Le déplacement du pic de Si va vers les faibles valeurs jusqu'à la quarantième seconde après traitement plasma H_2 et revient progressivement avec le temps à la position initiale pour la température de 550°C . On montre ainsi l'apport thermique du plasma d' H_2 au substrat ainsi que la rapidité du phénomène. Ce résultat est à corrélérer avec l'augmentation de la ligne de base des spectres Raman lorsque ceux-ci sont enregistrés juste après le prétraitement par plasma d' H_2 , et qui diminue au fur et à mesure que les spectres Raman sont enregistrés au cours du temps pendant la croissance des NTC.

Ainsi, un moyen relativement simple de déterminer la température de surface du silicium par spectroscopie Raman *in situ* a été mis en évidence. L'augmentation de température due à l'effet du plasma de H_2 pour une puissance de 100 W a été quantifiée ainsi que le temps extrêmement rapide d'élévation de cette température. Cette augmentation de température par plasma H_2 peut expliquer la diminution de la couche d'aluminium déposée sur le silicium comme observé à la figure 3.16. En effet, l'aluminium dans les conditions de pression standard possède un point de fusion à 660.32°C . Or l'expérience ayant mis en évidence la disparition de l'aluminium avait été réalisée avec un porte-substrat chauffé à 650°C , à une pression inférieure à 1 mbar (100 Pa) et avec ce traitement plasma H_2 . Ce traitement semble chauffer la surface de plusieurs dizaines de degrés et pourrait expliquer la dégradation des substrats surtout que la diminution de la pression entraîne aussi la diminution de la température de fusion.

Dans la configuration actuelle du réacteur et du diagnostic Raman *in situ*, il n'est pas possible d'évaluer l'élévation de température supérieure à 675°C car l'émission thermique nous empêche d'obtenir un signal Raman (avec un laser à 532 nm) ayant un rapport signal sur bruit convenable pour le pic du silicium. Pour s'affranchir de cette limite, il est envisageable de changer de longueur d'onde excitatrice pour aller vers le bleu voire le violet.

Pulvérisation de la couche catalytique par le plasma d'hydrogène

Nous avons réalisé un dépôt de catalyseur uniquement sur certaines parties du substrat à l'aide d'un masque, puis effectué le procédé standard de croissance du tableau 3.2 sur les substrats partiellement recouverts de nanoparticules de Ni (en ayant retiré les masques).

Nous avons obtenu des croissances sur toute la surface des échantillons et cela quelle que soit la nature du substrat avec néanmoins des hauteurs de NTC plus faibles aux endroits qui n'avaient pas été recouverts de Ni. La figure 3.26 montre deux parties d'un tapis de NTC sur un substrat de TiN/SiO₂/Si lors de la même expérience. L'image 3.26 b) de droite représente le tapis (3 µm de haut) obtenu à partir de la couche catalytique déposée (d'épaisseur 10 nm ± 1 nm de Ni) et l'image de gauche 3.26 a) montre un tapis (< 1 µm de haut) obtenu dans la partie préalablement masquée lors du dépôt de Ni.

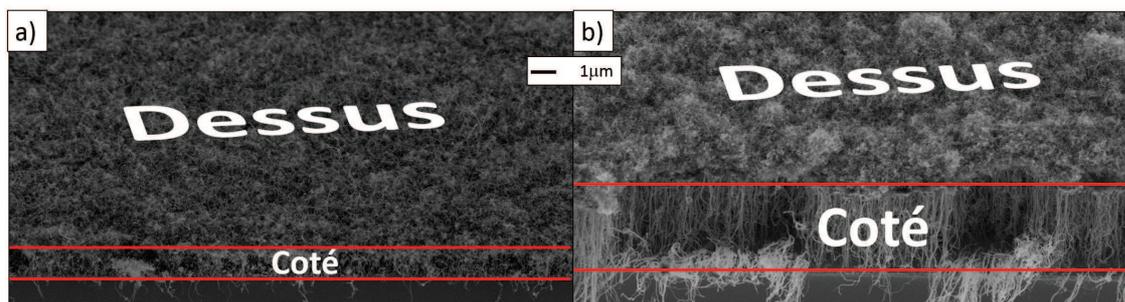


FIGURE 3.26 – Images MEB inclinées à 45° de tapis de NTC a) sans dépôt de Ni, et b) initialement recouvert de 10 nm ± 1 nm de Ni. Le procédé d'élaboration est celui qui utilise les paramètres décrits au tableau 3.2.

Notons que des essais de croissance sur des substrats sans catalyseur montrent que la croissance est impossible, par contre si l'on place plusieurs substrats sur le porte-échantillon avec certains recouverts de Ni et d'autres pas, avec ces paramètres expérimentaux, les croissances de NTC ont lieu sur tous les substrats.

On peut ainsi conclure que, pendant le prétraitement par plasma H₂ des substrats recouverts d'une couche de catalyseur, ce catalyseur est pulvérisé et se redépose sur les surfaces adjacentes. L'effet de pulvérisation de la couche catalytique provoquée par le plasma d'H₂ permet de produire des NP de petites tailles. Cet effet se conjugue avec l'apport thermique du plasma sur le dessus de l'échantillon. Cependant l'effet de

pulvérisation entraîne le redépôt de nanoparticules de catalyseur sur l'ensemble de la surface du porte-substrat ce qui est un phénomène indésirable si on veut obtenir des nanotubes sur un substrat avec des motifs par exemple. Cependant, des expériences complémentaires (non-montrées ici) ont montré qu'en variant sur les paramètres de la décharge, notamment en diminuant le temps de traitement de plasma H_2 ainsi que la puissance plasma, il était possible de limiter cet effet de pulvérisation tout en gardant une croissance des NTC convenable (NTC de plusieurs micromètres de haut).

3.5 Conclusion du chapitre

Les résultats marquants de notre étude sont :

-la différence de cinétique de croissance suivant la nature des couples de catalyseur Fe/Si₃N₄/Si et Ni/TiN/SiO₂/Si observée par caractérisation couplée MEB, NEXAFS, et MET. Il ressort que les mécanismes de croissance de NTC sont extrêmement rapides (quelques secondes pour avoir des NTC). La mouillabilité du métal catalytique avec le substrat conditionne la taille des particules de catalyseur. Cette taille, en plus de la nature elle-même du catalyseur, conditionne la diffusion du carbone dans le métal, et donc la croissance des NTC. L'étude *ex situ* de la cinétique a été particulièrement chronophage.

-la diminution de la température de procédé entraîne une diminution de la qualité des NTC ainsi que de la longueur maximale possible que l'on peut obtenir.

-l'utilisation du diagnostic Raman *in situ* a nécessité des adaptations sur le bâti de PECVD, ainsi que du procédé en lui-même (séquençage du plasma), dont l'influence reste négligeable comme relaté dans notre article Labbaye et al. [174]. Ce défi expérimental a été relevé grâce aux compétences du CEMHTI. Nous avons montré l'intérêt et la validité de ce diagnostic pour le suivi de la cinétique des NTC, et la rapidité de réponse sur l'état de croissance. Nous avons montré l'effet du paramètre température de procédé sur la croissance des NTC. En utilisant ce diagnostic nous avons développé une méthode de détermination de la température de surface du Si par déplacement relatif du pic Raman de Si.

-l'utilisation d'un prétraitement par plasma H_2 de la couche catalytique de Ni nous a permis d'élargir les possibilités de croissance, et plus particulièrement pour la croissance utilisant le catalyseur Ni sur tout type de substrat.

-le rôle du plasma d' H_2 dans le traitement de la couche catalytique a été étudié. Utilisant le diagnostic Raman *in situ*, nous avons pu quantifier l'élévation de la température d'échantillon devant le plasma d' H_2 . Nous avons vu par ailleurs que pour les paramètres optimaux précis de croissance des NTC récapitulés dans le tableau 3.2, on observait une pulvérisation de la couche catalytique de Ni par le plasma d' H_2 .

-la description de la méthode complète pour obtenir un tapis haut et dense de NTC depuis le collage du substrat jusqu'au temps de croissance PECVD a été donnée.

Chapitre 4

Caractérisations électriques, thermiques et mécaniques des NTC. Réalisation d'un dispositif assemblé

Dans le chapitre 3, nous avons obtenu des tapis de $\sim 10 \mu\text{m}$ de haut sur des substrats de TiN/SiO₂/Si et de $\sim 3 \mu\text{m}$ sur les embases en cuivre recouverts de Ti utilisant les paramètres de croissance récapitulés au tableau 4.1 ainsi que les caractéristiques des NTC obtenus. Ces NTC ont une structure majoritairement "MWCNT" et sont verticalement alignés comme on peut le voir sur les images MEB de la figure 4.1.

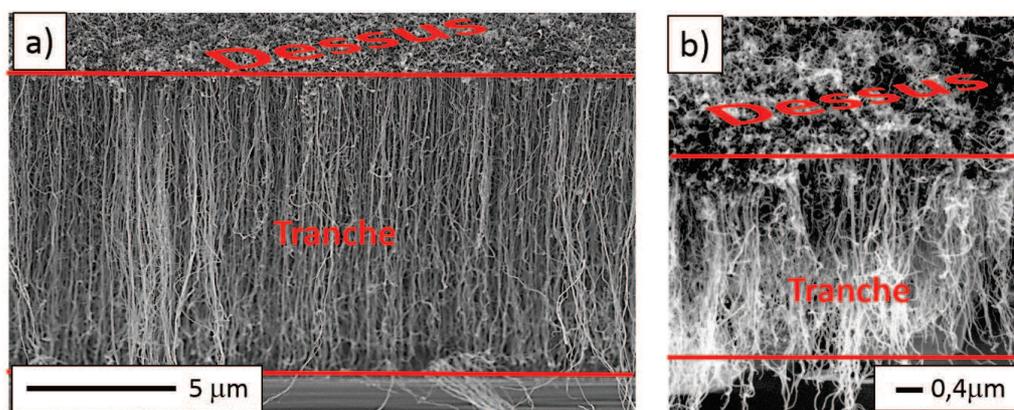


FIGURE 4.1 – Images MEB des tapis de NTC inclinés à 45°, a) sur TiN/SiO₂/Si, et b) sur embase en Cu recouvert de Ti

Ce chapitre est dédié à la caractérisation thermique, électrique et mécanique des tapis des NTC obtenus sur TiN/SiO₂/Si, et à la réalisation d'un dispositif assemblé sur les embases.

Dépôt de catalyseur par PLD			
Catalyseur		Épaisseur (nm)	
Ni		9 ± 1	
Restructuration par plasma H ₂			
Température de recuit (°C)	Distance inter-électrode (cm)	Durée totale du plasma (min) (temps de montée+recuit)	Puissance Injectée(W)
650	5	20+30	100
PECVD			
Gaz, ratio, (sccm)	Distance inter-électrode (cm)	Durée du plasma (min)	Puissance (W)
C ₂ H ₄ /H ₂ , 20/40	7	30	30
Caractéristiques des tapis obtenus sur TiN/SiO ₂ /Si			
Densité des MWCNT (nbre.µm ⁻²)		Hauteurs (µm)	
~2000		10 ± 2	
Caractéristiques des tapis obtenus sur des embases			
Densité des MWCNT (nbre.µm ⁻²)		Hauteurs (µm)	
~2000		3.5 ± 0.4	

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des paramètres retenus pour la croissance de NTC utilisant un prétraitement par plasma H₂, et caractéristiques des tapis de NTC obtenus. Nota Bene : les pressions sont maintenues constantes tout au long des différentes étapes du procédé :

-Restructuration : 0.30 ± 0.01 mbar (30 Pa)

-PECVD : 1.15 ± 0.02 mbar (115 Pa)

4.1 Caractérisation mécanique : Détermination du module d'Young par nano-indentation

Nous rappelons que, pour cette technique de caractérisation développée en collaboration entre le LMR et le GREMI, il est nécessaire de déposer une couche d'aluminium sur les tapis de NTC. Cette technique nous permet d'obtenir le module d'Young des tapis de NTC. Une image MEB typique de ces dépôts sur les tapis de NTC est visible à la figure 4.3 b), tous les NTC sont recouverts d'une couche homogène.

Les dépôts d'aluminium ont été réalisés au GREMI par pulvérisation magnétron, et les tests mécaniques effectués au LMR par nano-indentation par Soufiane Belhenini et Abdel Tougui.

Il nous a fallu d'abord obtenir les modules d'Young réduits de l'aluminium déposé (E'_{Al}) et du silicium (E'_{Si}). La valeur de E'_{Si} mesurée par nano-indentation est comprise entre 127.9 et 131 GPa.

A partir de la relation 4.1, de E'_{eq1} (module d'Young réduit du substrat de Si recouvert d'Al, mesuré par le nano-indenteur) et connaissant E'_{Si} , il nous a été possible d'obtenir E'_{Al} .

$$\frac{1}{E'_{eq1}} = \left(1 + \frac{2t_{Alu}}{\pi a}\right)^{-1} \left(\frac{2t_{Alu}}{\pi E'_{Al} a} + \frac{1}{E'_{Si}}\right) \quad (4.1)$$

Avec t_{Al} : l'épaisseur de l'aluminium et a : le rayon de l'indenteur.

Trois séries de mesures ont été réalisées sur des échantillons de Si recouverts d'Al et la valeur moyenne du module d'Young réduit E'_{eq1} est de 79,7 GPa \pm 0.6. A partir de la relation 4.1, nous avons calculé un module d'Young réduit moyen de l'aluminium E'_{Al} égal à 77.4 GPa \pm 0.2. Ces résultats sont donnés à la figure 4.2 a), avec l'image MEB inclinée à 45° de la couche d'Al déposée sur Si (figure 4.2 b)).

Enfin à partir de la mesure du module d'Young réduit E'_{eq2} des tapis de NTC recouverts d'aluminium (image MEB 4.3 b)) et connaissant le module d'Young réduit mesuré de l'aluminium E'_{Al} , nous avons pu en extraire le module d'Young réduit moyen des NTC E'_{NTC} utilisant la relation 4.2 avec le modèle de Bec et al. :

$$\frac{1}{E'_{eq2}} = \left(1 + \frac{2t_{Alu}}{\pi a}\right)^{-1} \left(\frac{2t_{Alu}}{\pi E'_{Al} a} + \frac{1}{E'_{NTC}}\right) \quad (4.2)$$

La valeur de E'_{eq2} mesurée est de 81 GPa \pm 2, utilisant la valeur de 77.4 GPa \pm 0.2 pour le module d'Young de l'aluminium, nous obtenons un module d'Young réduit moyen des tapis de NTC de 342 GPa \pm 12.

La valeur du module d'Young réduit comprend la réponse de l'objet nano-indenté et la réponse de la pointe de nano-indentation comme le montre la relation 4.3. Ainsi le module d'Young réduit est spécifique à la technique de nano-indentation, et au nano-indenteur

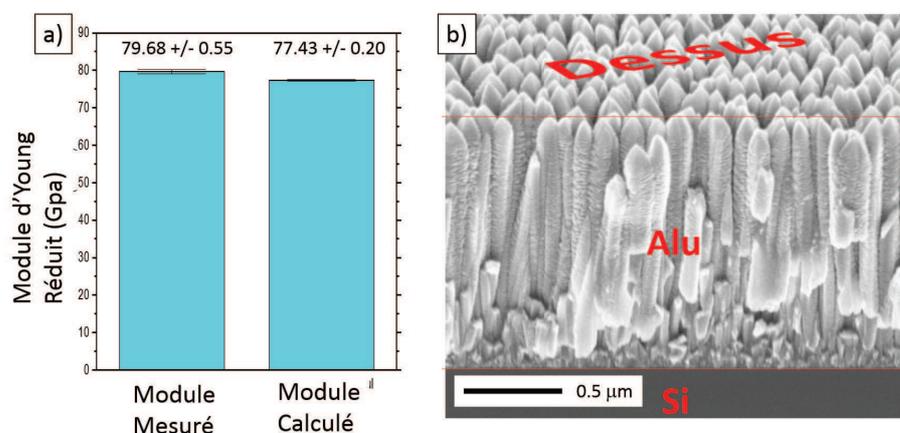


FIGURE 4.2 – Résultats des mesures du module d'Young réduit, pour 3 échantillons de silicium recouverts d'aluminium, a) modules d'Young réduits mesurés et calculés en utilisant la relation 4.1, b) correspond à l'image MEB inclinée à 45° typique d'un dépôt d'Al/Si

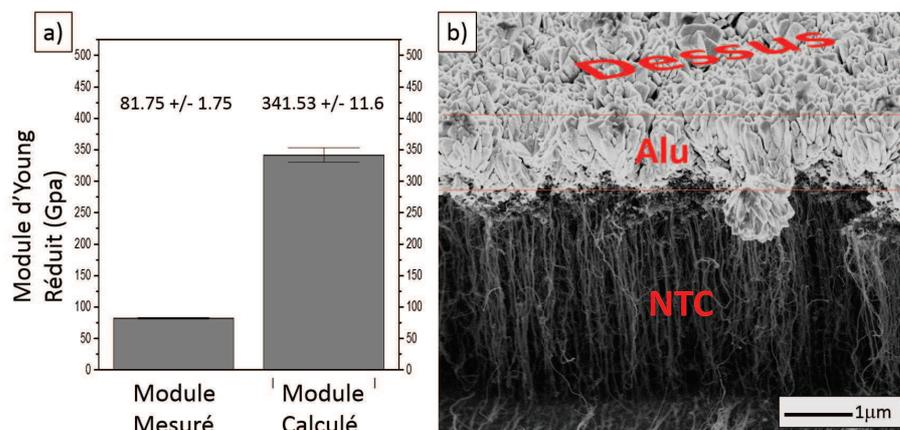


FIGURE 4.3 – Résultats des mesures du module d'Young réduit pour des tapis de NTC/TiN/SiO₂/Si, a) modules d'Young réduits mesurés et calculés en utilisant la relation 4.2, b) correspondant à l'image MEB inclinée à 45° des tapis de NTC recouvert d'Al. La charge de la nano-indentation a été de 0.501 mN, et la profondeur de pénétration est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

utilisé. Il constitue une valeur approchée du module d'Young réel du matériau nano-indenté, mais donne l'ordre de grandeur du module d'Young. Pour obtenir le module d'Young (E) à partir du module d'Young réduit, on utilise la relation 2.11 rappelée ici :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (4.3)$$

avec E_r : le module d'Young réduit, ν : le coefficient de Poisson du matériau que l'on cherche à caractériser, et enfin, ν_i et E_i le coefficient de Poisson et le module d'Young de l'indenteur.

En prenant un coefficient de Poisson issu de la littérature pour les NTC [69] égal à $\nu_{NTC}=0.068$, $\nu_i=0.07$ et $E_i=1141$ GPa, on trouve un module d'Young des NTC égal à ~ 0.48 TPa. Pour le silicium, on obtient 119 GPa ce qui est 1.4% plus élevé que les valeurs de la littérature, et pour l'aluminium : 73 GPa soit 5.6% supérieure la valeur théorique. Ceci reste en dessous de la barre des 10% d'erreur, ce qui montre que notre technique indirecte de nano-indentation est fiable. La valeur pour l'aluminium très légèrement supérieure peut venir de la présence en faible proportion d'alumine (inférieure à 2%) dans les couches déposées ce qui augmenterait le module d'Young.

Il faut noter que chaque valeur du module d'Young réduit est issue de 64 mesures réalisées sur une surface de 1 mm² environ, effectuées en une nuit à température contrôlée et donc constitue une valeur moyenne représentative de l'ensemble du tapis. De plus les valeurs présentées sont la moyenne de 3 séries d'échantillons.

Enfin, pour les NTC, il faut noter que la mesure a été faite dans l'axe des tubes perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

Les valeurs trouvées du module d'Young réduit et du module d'Young ont été reportées dans le tableau 4.1 et comparées aux valeurs du module d'Young trouvées dans la littérature pour les MWCNT et des matériaux plus communs. Les valeurs de nos mesures sont dans l'ordre de grandeur des valeurs mesurées dans la littérature qui sont comprises entre ~ 270 et ~ 3000 GPa (gamme très large) pour des MWCNT isolés dans l'axe des NTC.

Cette valeur est cependant inférieure à celle prédite par les simulations ~ 1000 GPa pour les MWCNT, ou à celle du diamant. Elle reste cependant très élevée comparée aux matériaux communs : à l'acier (plus de 2.4 fois plus élevée) et aux autres matériaux composant habituellement une puce ; au silicium (plus de 2.8 fois supérieure), au titane (plus de 4.3 fois plus élevée), ou par rapport à l'or (plus de 5.3 fois supérieure), ce qui nous permet de qualifier le tapis de NTC obtenu de matériau rigide et laisse supposer que ce tapis peut subir de fortes contraintes mécaniques.

Ainsi pour les applications visées, on peut conclure que les NTC ne seraient pas le matériau cassant en premier lieu lors d'un test de contrainte sur un dispositif assemblé. Le problème viendrait plutôt des interfaces et des connexions entre les NTC et les autres matériaux du boîtier assemblé. L'assemblage et le maintien mécanique des NTC dans le boîtier reste un défi à part entière, et nous aborderons ce point dans la fin de ce chapitre.

Matériaux	Module de Young : E (GPa)	Méthode de caractérisation	Références
1 MWCNT	400 à 3110 (moy. : 1800)	(vibrations)	[58]
1 MWCNT	1280	AFM	[56]
1 MWCNT	810 à 870	AFM	[57]
1 MWCNT	450	MEB (traction)	[62]
1 MWCNT	270 à 950	MEB (traction)	[61]
1 MWCNT	900	MET (traction)	[67]
1 MWCNT	900	MET (traction)	[60]
1 MWCNT	30 ($E_{yy}=E_{zz}$)	AFM	[68]
Tapis de MWCNT	E réduit : ~ 340	Nano-indentation	nos mesures
Tapis de MWCNT	E : ~ 480	Nano-indentation	nos mesures
1 MWCNT	$E_{xx}=1000$ $E_{yy}=E_{zz}=30$	Simulation	[69]
Titan(Ti)	110 à 130		[70],[71]
Or(Au)	80 à 90		[70],[71]
Aluminium(Al)	69		[70],[71]
Aluminium(Al)	$E_{réduit} : \sim 77$	Nano-indentation	nos mesures
Aluminium(Al)	E : ~ 73	Nano-indentation	nos mesures
Silicium (Si)	170 à 180		[70], [71], [72]
Silicium (Si)	$E_{réduit} : \sim 128-130$	Nano-indentation	nos mesures
Silicium (Si)	E : ~ 119	Nano-indentation	nos mesures
Graphite (dans le plan)	~ 1000	Simulation	[66]
Graphite (perp. aux plans)	~ 36	Simulation	[66]
Acier	200 à 220		[70],[71]

TABLE 4.2 – Tableau rassemblant les valeurs des modules d’Young des MWCNT reportés dans la littérature et venant de cette étude comparée aux valeurs de matériaux plus communs, et donnant les techniques employées pour leur caractérisation.

4.2 Caractérisation électrique : Mesures 4 points

Pour ces mesures quatre points, dont la technique est décrite au chapitre 2 2.3.6, nous rappelons que des plots d'or (Au) ont été déposés sur les échantillons. Pour les tapis de NTC élaborés sur Ni/TiN/SiO₂/Si, nous avons utilisé deux configurations de mesures. Ces mesures ont été comparées à celles effectuées sur des substrats de TiN/SiO₂/Si, Al/Si, AlCu/Si, Cu, avec et sans plots d'or.

Sur la figure 4.4, sont représentées les images MEB typiques obtenues d'un tapis de NTC recouvert de plots d'Au.

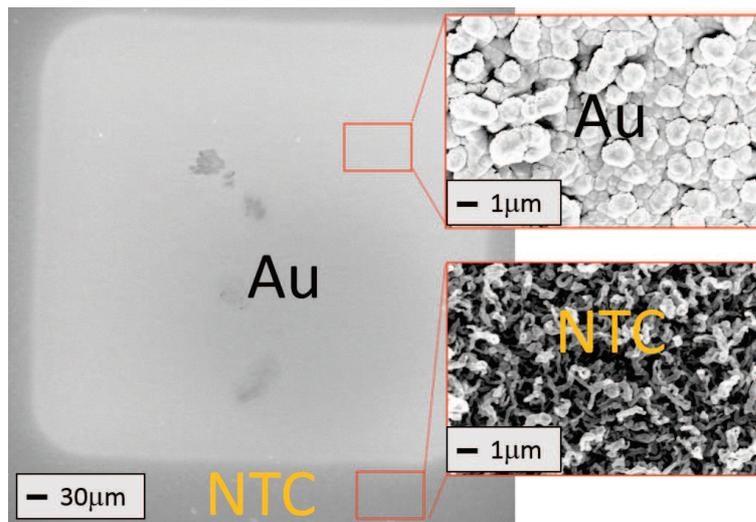


FIGURE 4.4 – Images MEB des tapis de NTC avec un plot d'or, avec un zoom des tapis métallisés et un zoom des tapis vus du dessus.

Suivant la configuration de mesure présentée à la figure 4.6 c), des simulations réalisées à l'aide de COMSOL Multiphysics® ont été réalisées pour connaître l'influence de la conductivité électrique de la couche sous-jacente aux NTC sur :

- la répartition des lignes de courant,
 - la répartition des équipotentielles,
- et ce afin de connaître la validité des mesures électriques.

La figure 4.5 présente ces résultats de simulation. Ainsi en respectant les échelles d'épaisseurs des couches, en prenant une valeur de résistivité des NTC égal ou supérieure à celle de la couche de TiN, il s'avère que les lignes de champ et les équipotentielles ne sont que très peu influencées par le changement de la nature de la couche sous-jacente isolante (SiO₂, $\sigma_{SiO_2} = 2.5 \times 10^{-4} \Omega.m$) ou métallique (TiN, $\sigma_{TiN} = 2.5 \times 10^5 \Omega.m$).

Nous expliquons cela par la combinaison de deux facteurs. Le rapport important (80) des épaisseurs des NTC (12 µm) par rapport à la couche sous-jacente de TiN (0.160 µm)

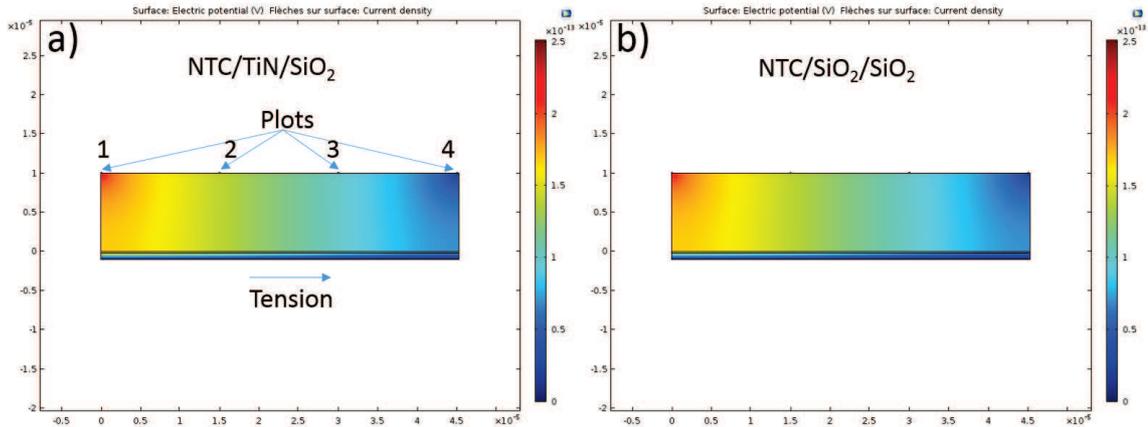


FIGURE 4.5 – Simulation de la répartition des équipotentiels dans la mesure électrique pour une même densité de courant sur deux substrats de NTC a) conducteur et b) isolant respectant les facteurs d'échelle pour les épaisseurs, et pour les conductivités en assumant que la conductivité des NTC est plus grande que celle des autres couches. L'injection du courant se fait par le plot 1 et ressort par le plot 4. La mesure de tension est réalisée entre les plots 2 et 3.

et le fait que la conductivité entre les couches de NTC est supérieure à celle de la couche de TiN ($\sigma_{NTC}=3.7 \times 10^6 \Omega.m$ contre $\sigma_{TiN}=2.5 \times 10^5 \Omega.m$ après comparaison aux mesures) ce qui montre que l'influence de la conductivité électrique via la couche de TiN est minime par rapport à la conductivité totale dans l'assemblage.

Sur la figure 4.6 sont représentées les caractéristiques courant-tension des dispositifs simples composés de 4 plots d'or sur : a) substrat de TiN/SiO₂/Si, b) de tapis de NTC élaboré sur TiN/SiO₂/Si pour la configurations de mesures sur "substrat conducteur", c) de tapis de NTC élaboré sur TiN/SiO₂/Si pour la configuration de mesure "4 pointes classique", ainsi que des exemples de simulations représentant le potentiel électrique pour ces configurations. Dans un souci de lisibilité, les représentations schématiques des simulations ne sont pas à l'échelle.

Pour les mesures présentées à la figure 4.6, nous avons obtenu un comportement ohmique. Ceci nous montre que la densité maximale de courant que peut supporter les matériaux testés n'a pas été atteinte et ce, pour de multiples mesures.

Après vérification au MEB, les mesures électriques n'ont en effet pas entraîné de modification de la morphologie des tapis ou endommagé les plots. Nous n'avons pu déterminer la limite maximale de densité de courant que pouvaient subir les dispositifs du fait de la limitation de l'appareillage, le courant maximum de la source de courant étant de 0.1 A.

La pente de ces caractéristiques courant-tension a la dimension d'une résistance. Les valeurs moyennes des pentes issues de 5 mesures sont : a) $5.48 \pm 0.01 \Omega$, b) $1.93 \pm 0.02 \Omega$, c) $0.363 \pm 0.01 \Omega$.

De ces mesures, il est possible d'extraire une résistivité "globale" en tenant compte des épaisseurs des différents matériaux, on obtient : a) $2.5 \times 10^{-5} \Omega.m$, b) $1.9 \times 10^{-5} \Omega.m$, c) $1.4 \times 10^{-5} \Omega.m$.

Il est difficile d'estimer la résistivité des NTC testées. En utilisant les mêmes techniques de détermination que celles de la littérature, c'est à dire la loi d'ohm à travers l'équation de Van der Pauw ou l'estimation de la résistivité à partir de la longueur et de la section moyenne des NTC et de leur densité, on trouve une valeur de résistivité de l'ordre de $1 \times 10^{-5} \Omega.m$.

Ces valeurs ont été reportées dans le tableau 4.3 comparant les valeurs des résistances et résistivités des tapis de NTC aux différents matériaux composant le système assemblé ainsi qu'au valeurs des résistances des tapis obtenus précédemment avec le procédé issu des travaux de [13].

Cette valeur est inférieure mais du même ordre de grandeur que la couche de TiN/SiO₂/Si recouvert d'or, soit un dispositif équivalent à "plot d'or+TiN+plot d'or". On peut donc conclure que l'ajout du tapis de NTC ne dégrade pas la conduction électrique par rapport à une couche de TiN recouverte de plots d'or.

Cependant, si l'on compare à la résistance des couches des substrats seuls recouverts ou non de plot d'or, les résistances des autres matériaux que les NTC sont toujours plus faibles que celles avec les NTC. Ainsi dans un dispositif assemblant ces différents matériaux, les points de résistance seraient plutôt localisés au niveau de l'interface Au/NTC et Au/TiN, et non pas à l'interface NTC/TiN.

Numéro d'Echantillon	Résistance Ω	Comportement (sur -0.1 à 0.1 A)	Résistivité $10^{-9}\Omega.m$
NTC/TiN/SiO ₂ /Si Configuration b)	$(193.1 \pm 2.4) \times 10^{-2}$	ohmique	$(19.2 \pm 0.2) \times 10^3$
NTC/TiN/SiO ₂ /Si Configuration c)	$(36.3 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	ohmique	$(14.1 \pm 0.2) \times 10^3$
NTC/TiN/SiO ₂ /Si (ancien procédé) [13]	130	ohmique	15×10^3
TiN avec plot d'or	5.48 ± 0.05	ohmique	$(25.0 \pm 0.2) \times 10^3$
TiN sans plot d'or Configuration a)	5.60 ± 0.3	ohmique	$(26.0 \pm 2.4) \times 10^3$
Cu avec plot d'or	$(3.68 \pm 0.32) \times 10^{-5}$	ohmique	19.6 ± 3.7
Cu sans plot d'or	$(4.00 \pm 0.10) \times 10^{-5}$	ohmique	25.8 ± 5.0
Al/Si avec plot d'or	$(1.90 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	ohmique	23.3 ± 0.5
Al/Si sans plot d'or	$(2.3 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	ohmique	28.2 ± 8.7
AlCu/Si avec plot d'or	$(1.80 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	ohmique	22.1 ± 4.8
AlCu/Si sans plot d'or	$(2.51 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	ohmique	30.7 ± 4.7

TABLE 4.3 – Tableau récapitulatif des résistances et résistivités électriques des tapis de NTC recouverts de plots d'or comparés aux autres matériaux du système assemblé avec et sans plots d'or.

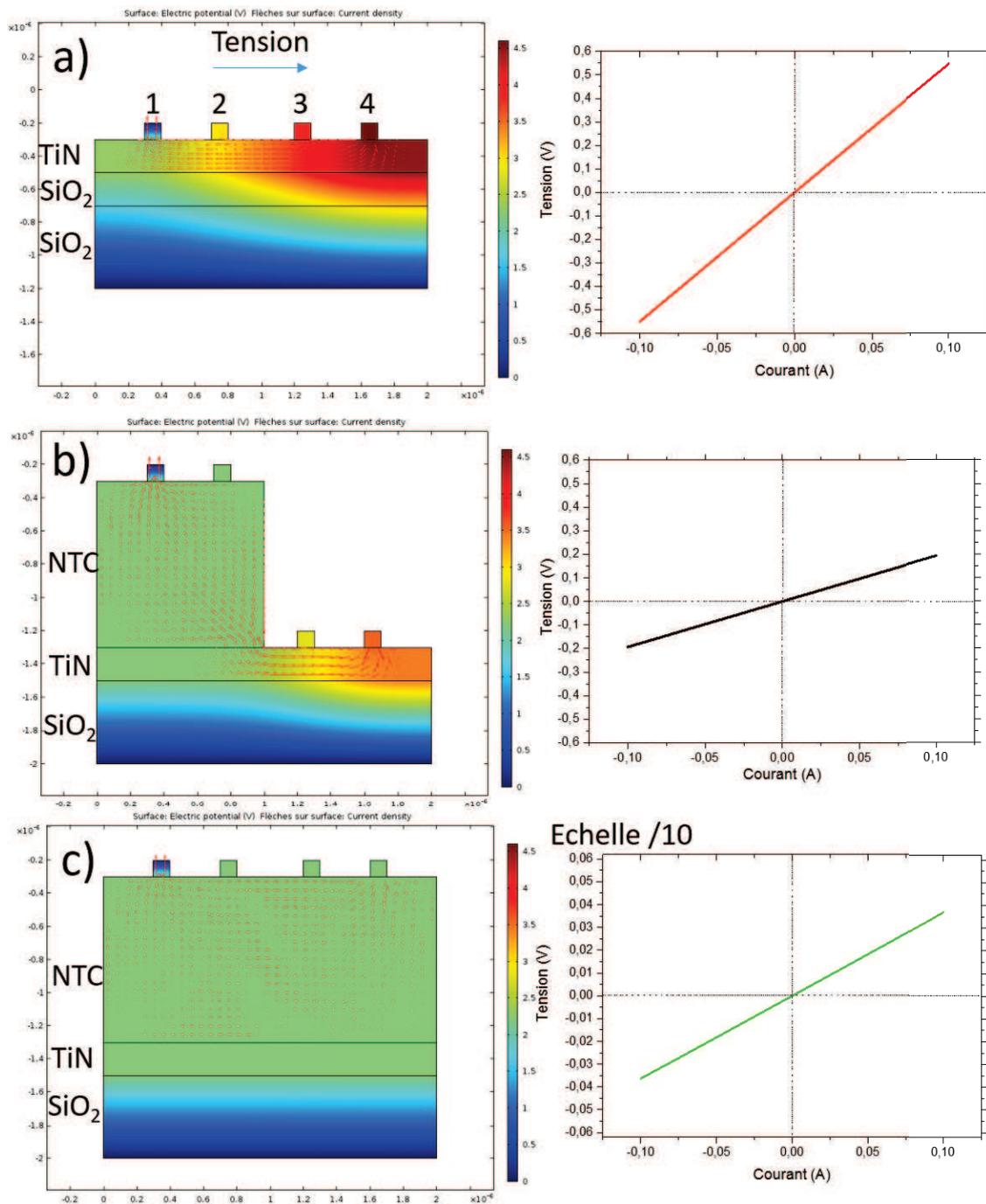


FIGURE 4.6 – Caractéristiques courant-tension des dispositifs simples de : a) substrat de TiN/SiO₂/Si avec 4 plots d'or, b) NTC/TiN/SiO₂/Si en configuration substrat "conducteur", c) NTC/TiN/SiO₂/Si en configuration substrat "isolant"

4.3 Caractérisation thermique : Mesures par pyrométrie infrarouge (PIR)

Nous rappelons que, pour cette technique de caractérisation développée au GREMI pour la caractérisation des tapis de NTC, il est nécessaire de déposer une couche de titane (400 nm). Des images MEB des tapis de NTC recouverts de titane typiquement obtenus sont présentées à la figure 4.7. Le titane est déposé sur le dessus des NTC et forme une couche continue qui est utilisée comme couche d'absorption pour le rayonnement UV utilisé dans la caractérisation par pyrométrie infrarouge décrite au chapitre 2, paragraphe 2.3.7. Les images MEB de la figure 4.7 montrent que la couche de titane ne diffuse pas le long des NTC ce qui semble dû à son excellente mouillabilité comme ce fut observé dans les travaux du GREMI [13], [17].

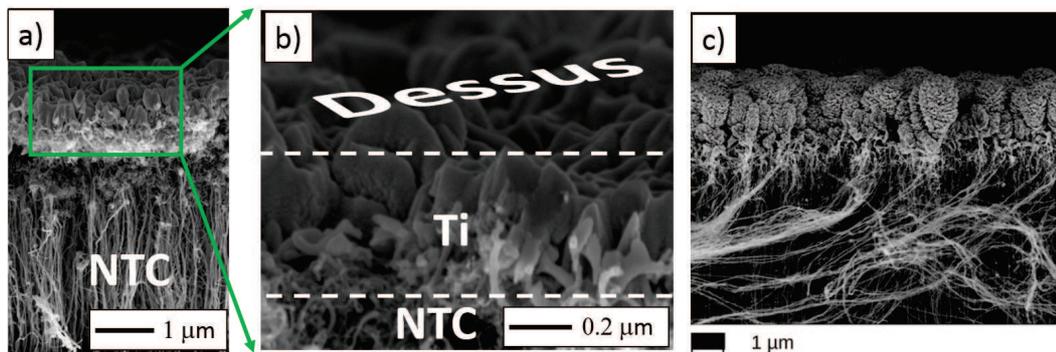


FIGURE 4.7 – Images MEB a) et b), inclinée à 45° de tapis de NTC élaborés sur TiN/SiO₂/Si recouvert de 400 nm de Ti, c) Image MEB de tapis de NTC élaborés avec Fe recouverts de 600 Ti [13]

L'échantillon est irradié par l'impulsion d'un laser excimère de 248 nm à une fluence de 150 mJ/cm².

Un exemple typique de courbe de la température de surface mesurée par l'émission IR émise, est présenté à la figure 4.8, les courbes sont les moyennes sur plus de 200 impulsions laser. Les données d'un modèle analytique multicouches décrivant le phénomène physique sont reportées (en bleu) sur cette figure et l'identification avec les résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés, conduit à une valeur de conductivité thermique apparente. Cette valeur représente une conductivité qui prend en compte la résistance de contact entre les NTC et la couche de titane. Dans ces travaux réalisés par Youssef Bargui suite aux travaux de thèse d'Eliane Chalhoub [18], nous avons déterminé à partir d'une modélisation fine de ces phénomènes, une conductivité thermique apparente du tapis ($\lambda_{th(tapis)}$) comprise entre 8 et 12 W.m⁻¹.K⁻¹.

Cette valeur reportée dans le tableau 4.3 est très inférieure aux valeurs théoriques des NTC, et est de deux ordres de grandeur inférieure aux mesures réalisées dans les travaux précédents [13] pour la croissance de MWCNT avec catalyseur Fe (les mesures

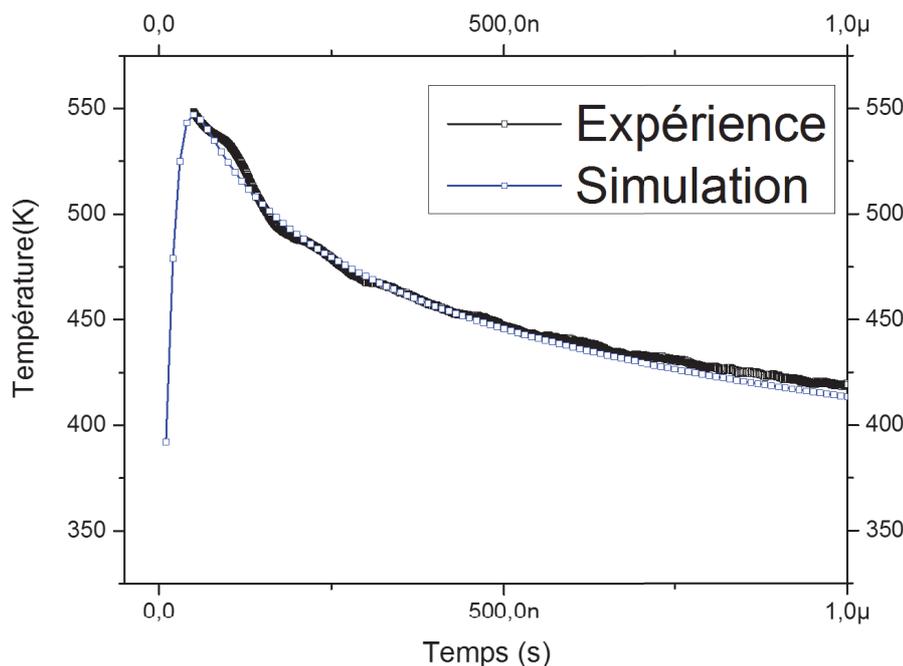


FIGURE 4.8 – Mesure temporelle de la température de surface du Ti/NTC pour une fluence de 50 mJ/cm^2 et la courbe simulée avec le modèle

avec catalyseur Ni n'ayant pu se faire précédemment du fait de la grande porosité des tapis). Cette valeur reste dans l'ordre de grandeur de celles de Yi et al.[49] ou Yang et al. [48] pour des tapis de MWCNT, mais inférieure à celle de la couche de titane déposée. Nous expliquons ces mauvaises performances par une forte résistance de contact thermique entre le titane et le haut des tapis de NTC.

En effet sur l'image MEB de la figure 4.7 b), on voit que la couche de Ti déposée sur les NTC élaborés avec Ni n'enrobe pas les têtes des NTC comme c'était le cas pour les tapis élaborés avec Fe (image MEB visible à la figure 4.7 c)) caractérisés dans une précédente étude [18]. Ceci explique la valeur faible de conductivité apparente obtenue, puisque, nous le rappelons, cette valeur de conductivité prend en compte la résistance de contact.

En effet, la différence de morphologie de la couche de Ti déposée dans les mêmes conditions sur les deux tapis (étude précédente et celle-ci) est expliquée par la différence de densité des tapis. Dans le cas des tapis élaborés avec Ni, la densité des NTC étant environ deux fois plus élevée que celle des tapis élaborés avec Fe, la couche de Ti ne peut enrober la tête des NTC et se dépose uniquement sur le dessus, ce qui crée une forte résistance de contact thermique entre les deux matériaux.

Ces performances de l'ensemble (tapis de NTC + Ti) restent insuffisantes pour les applications visées puisqu'elles sont inférieures à celles du titane. Cependant, en améliorant l'interface entre le titane et les NTC, il serait possible de diminuer la résistance de contact thermique supposée entre le titane et les NTC. Des travaux sur l'optimisation des dépôts de métal, et plus précisément des interfaces entre métal et NTC seraient à poursuivre. Il est possible d'améliorer le collage des NTC par thermocompression par exemple, technique que nous avons utilisée pour l'assemblage des tapis de NTC aux autres substrats.

Par ailleurs, en première approximation, la porosité des tapis de NTC (P) est de l'ordre de 80%. En supposant la conductivité thermique reliée à la porosité P d'une façon linéaire, l'expression de la conductivité thermique λ_{th} est donnée par l'équation 4.4 :

$$\lambda_{th(tapis)} = (1 - P)\lambda_{thNTC} + P.\lambda_{th(air)} \quad (4.4)$$

λ_{thNTC} : la conductivité thermique intrinsèque d'un NTC, P : la porosité du tapis, $\lambda_{th(air)}$: la conductivité de l'air ($0.023 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

En prenant P égal à 0.8, on obtient $\lambda_{thNTC_{1re_{approx.}}}$ entre 40 et 60 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui reste deux ordres de grandeur en dessous des mesures de la conductivité thermique des NTC isolés reportés dans la littérature.

En deuxième approximation, selon l'hypothèse que le transport de la chaleur se fait selon un chemin de percolation, si l'on considère, conformément aux travaux de l'article de Lysenko et al. [246] que l'influence de la porosité n'est pas linéaire, mais évolue suivant une loi polynomiale et si l'on néglige l'effet de l'air, on obtient la relation suivante 4.5 :

$$\lambda_{th(tapis)} = (1 - P)^3 \lambda_{thNTC_{2eme_{approx.}}} \quad (4.5)$$

Avec la relation 4.5, on obtient une conductivité thermique ($\lambda_{thNTC_{2eme_{approx.}}}$), pour un MWCNT isolé, comprise entre 1000 et 1500 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui serait dans les ordres de grandeurs des valeurs prédites par la théorie. Cette grande gamme de valeurs montre la difficulté de la modélisation et de la mesure des propriétés des milieux poreux de façon générale, et peut aussi expliquer la grande disparité des mesures obtenues dans la littérature.

Matériaux	Conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Références
Ti (massif)	20-22	[19]
Tapis de MWCNT	180-200	[13], [47]
Tapis de MWCNT	8-12	Nos mesures
Tapis de MWCNT	~ 15 à 200	[48]
Tapis de MWCNT	~ 25	[49]
1 MWCNT	~ 2000	[50]
1 MWCNT	~ 3000	[51]
1 MWCNT	~ 3000	[52]
1 MWCNT	40-60	Nos mesures (modèle linéaire)
1 MWCNT	1000-1500	Nos mesures (modèle de percolation)
1 SWCNT (longitudinale)	~ 1000	[42]
1 SWCNT (transverse)	~ 6	[42]
1 SWCNT	~ 6000	[43]

TABLE 4.4 – Tableau comparatif des conductivités thermiques des NTC pour quelques matériaux à 300 K

4.4 Intégration des NTC comme interconnexion dans les microcomposants électroniques

L'objectif final du projet "ConnectiC" était d'assembler deux puces en silicium recouvertes de NTC entre elles et d'assembler sur une puce sur un substrat de cuivre par l'intermédiaire d'un tapis de nanotubes de carbone. La jonction réalisée par les NTC assure les liaisons électrique et mécanique tout en favorisant une bonne évacuation de la chaleur. La difficulté était de trouver une technique permettant d'interconnecter des NTC à d'autres substrats à basse température, proche de l'ambiant.

Johnson et al. [247] avaient pour but de transférer des tapis de NTC élaborés sur Sol-gel par CVD sur un substrat de Si à basse température (150°C). Pour ce faire, ils ont déposé une couche de TiW (5 nm, servant d'accroche) puis 300 nm d'or sur des tapis de NTC et sur le substrat de Si devant accueillir les NTC. Puis ils les ont mis en contact, en appliquant une force comprise entre 0.5 et 5 N et en chauffant à 150°C pendant 2 heures au minimum. Une interface forte entre l'or déposé sur les NTC et l'or déposé sur le substrat de Si s'est faite, plus forte qu'entre la base des NTC et le Sol-gel, ce qui leur a permis de transférer les tapis de NTC du substrat Sol-gel au substrat de Si. Ceci montre une technique pour la réalisation de connexion forte entre tapis de NTC et substrat métallique.

Cross et al. [248] utilisant aussi la thermocompression avec de l'or (entre 500 et 1000 nm d'épaisseur), ont choisi comme barrière d'accroche du Ti (50 nm) ou du Ni (100 nm) pour connecter des NTC élaborés sur substrat de Si à un substrat de Cu, leur but était d'obtenir une interface thermique de haute performance. La température utilisée pour la thermocompression était de 220°C, et la gamme de pression entre 69 kPa et 550 kPa.

Chen et al. [249] ont réalisé la thermocompression à 150°C avec une pression entre 0.2 et 1 MPa entre des NTC et des substrats métalliques. Le métal servant d'interconnexion était du Ni (20 nm) du côté des NTC et du Ni (200nm) recouvert de Cu (200nm) sur un substrat de Si. Sur la figure 4.9 a) est représenté le schéma de principe de la thermocompression issu de l'article de Chen et al. [249], ainsi que des images MEB des connexions obtenues par cette méthode avec des tapis de NTC (figures 4.9 b) et c)).

Nous avons donc utilisé la même approche de thermocompression pour réaliser la connexion entre les tapis de NTC élaborés sur substrat de TiN/SiO₂/Si et sur les embases en cuivre. Les dispositifs ont été assemblés à ST Microelectronics Tours.

Quatre configurations ont été essayées avec la thermocompression pour des températures comprises entre 100°C et 350°C, avec des forces appliquées entre 500 nN et 4900 nN suivant l'appareillage disponible. La métallisation a été réalisée par pulvérisation magnétron, il s'agit de 100 nm de titane recouvert par 500 nm d'or sur les tapis de NTC, sur le TiN/SiO₂/Si et sur les embases en cuivre.

Une configuration avec assemblage par brasure a été réalisée pour comparaison.

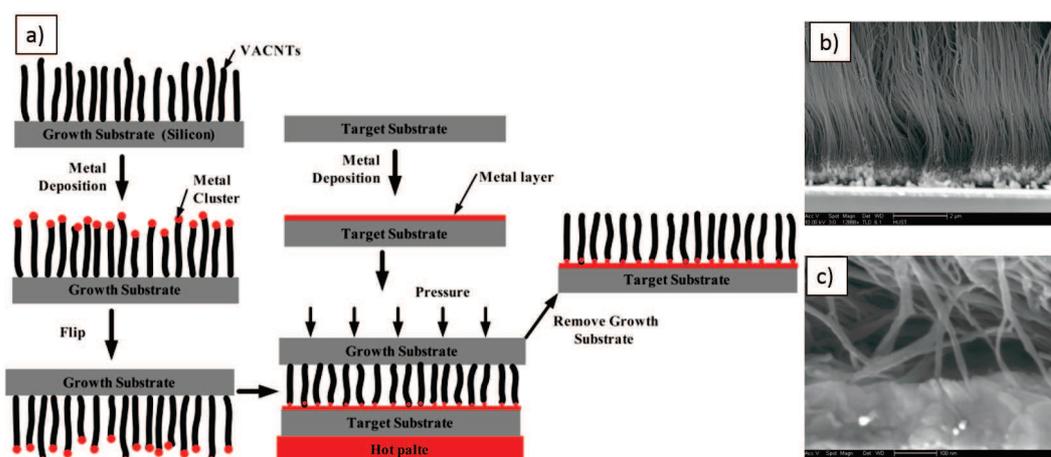


FIGURE 4.9 – a) Schéma de principe de la thermocompression entre des nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNT) et un substrat cible, b) Image MEB de l'interface entre les VACNT et le métal après thermocompression, c) Image MEB à fort grossissement de l'interface VACNT/Métal après thermocompression, [248].

Les schémas des cinq configurations testées pour la réalisation de dispositifs assemblés, ainsi que les paramètres utilisés pour l'assemblage sont présentés à la figure 4.10. Dans les schémas, les couches représentées en bleu sont les échantillons de $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, les initiales "NTC" et "SAC" correspondent aux nanotubes de carbone et à la couche de SnAgCu (matériau actuellement utilisé pour les connexions en microélectronique).

Pour ces premiers tests, sur les cinq configurations, trois ont montré une bonne tenue mécanique, mais ont rompu ensuite avant la réalisation de test de rupture, ce qui montre la possibilité de connecter, mais aussi leur faiblesse. La configuration **IV** (sans métal) et la configuration **III** comportant des NTC métallisés sur chaque substrat n'a pas présenté de tenue mécanique.

Les configurations **I**, **II** et **V** ont présenté une bonne tenue mécanique, puis ont cédé.

La configuration **IV** montre la nécessité d'utiliser des métaux pour la thermocompression, les seules interactions entre NTC ne peuvent suffire à les connecter. Nous expliquons l'absence de tenue mécanique de la configuration **III** par la forte rugosité présente sur les deux côtés des substrats recouverts de NTC métallisés, ce qui ne rend pas possible la création de point "d'ancrage" entre les deux substrats.

Enfin, les ruptures constatées pour les configurations **I**, **II** et **V** semblent apparaître principalement entre l'interface entre les deux métaux, celui déposé sur les NTC et celui déposé sur le substrat d'en face.

Ainsi sur la figure 4.11, vous trouverez une section transversale du dispositif **I** assemblé, typique des interfaces observées sur les autres configurations.

Sur la figure 4.11 a) et c), il semble qu'il n'y ait pas de diffusion de l'or le long des NTC, le titane ne diffusant pas, et jouant son rôle de barrière de diffusion pour l'or.

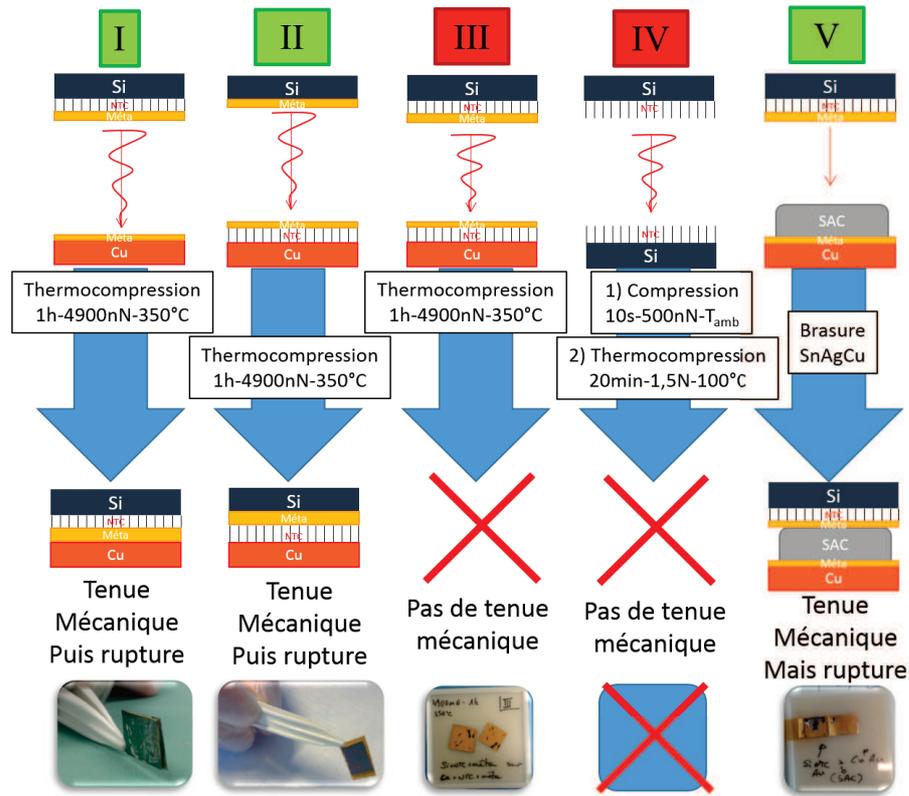


FIGURE 4.10 – Schémas et photographies des configurations des dispositifs essayés.

Sur la figure 4.11 a) et a'), il subsiste une grande proportion de vide entre les deux interfaces de métal, suggérant que la thermocompression n'a pas été aussi efficace que désirée. Nous expliquons cette mauvaise adhésion par deux raisons. La première, est que la durée (1 h) et la pression (4900 nN) essayées pour la thermocompression étaient trop faibles comparées à celles présentées dans les articles (0.5 à 5 N, < 2 h) du fait de l'appareillage présent à ST Microelectronics.

En effet, Song et al. [250] ont étudié par simulation numérique (molecular dynamics) la thermocompression entre les NTC et les métaux. Ils concluent que le décollement ("de-bonding") n'apparaît pas au même niveau suivant les conditions de thermocompression. Ils montrent qu'à température et pression élevées l'attache des NTC aux substrats est améliorée, et que dans ces conditions, la rupture d'accroche se fera préférentiellement à l'interface entre les NTC et le métal. Par contre à basse pression et basse température, la rupture d'accroche se fera plutôt à l'interface des deux métaux, ce que nous observons. Il nous reste cependant une large marge d'action pour optimiser le procédé d'assemblage dans le futur en jouant sur les paramètres de thermocompression (temps, pression, ou force).

La seconde raison de la mauvaise adhésion est la forte rugosité subsistant même après métallisation des substrats recouverts de NTC, ce qui ne permet pas de connecter les NTC métallisés aux autres substrats de façon convenable.

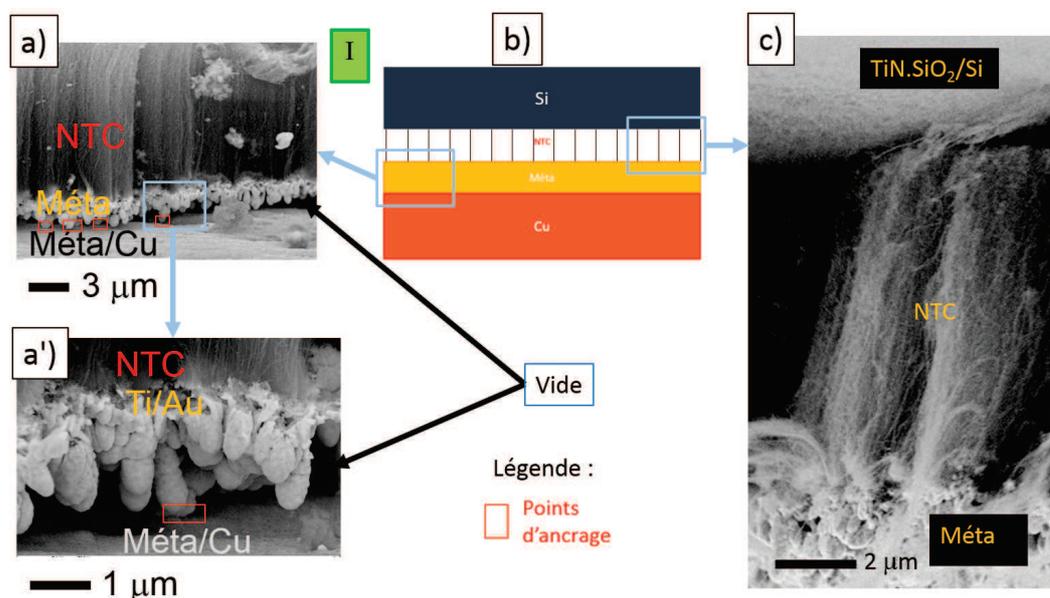


FIGURE 4.11 – Images MEB inclinées à 45° du dispositif I assemblé : a) Interface Métal/Métal, b) Schéma du dispositif assemblé, c) Interface Métal/NTC et NTC/TiN/SiO₂/Si

Pour conclure, nous avons montré qu'il était possible de connecter les NTC à d'autres substrats métallisés comme la démonstration en avait déjà été faite par les auteurs [249], [248], [247].

Nous sommes persuadés qu'il est possible d'améliorer la tenue mécanique des NTC pour les dispositifs assemblés, en jouant sur les paramètres de thermocompression, et/ou en jouant sur la rugosité des composés à assembler.

Cependant, il paraît difficile de diminuer la rugosité de surface des NTC métallisés, mais il serait possible d'améliorer leur adhésion en trouvant une rugosité adéquate de l'autre substrat comme présenté sur le schéma 4.12, surtout que le contrôle de la rugosité des substrats de silicium est déjà établi dans l'industrie (pour l'amincissement des wafers de silicium par polissage). Le choix de rugosités adéquates est par ailleurs utilisé pour l'assemblage des substrats dans le procédé Smart Cut [251], [252].

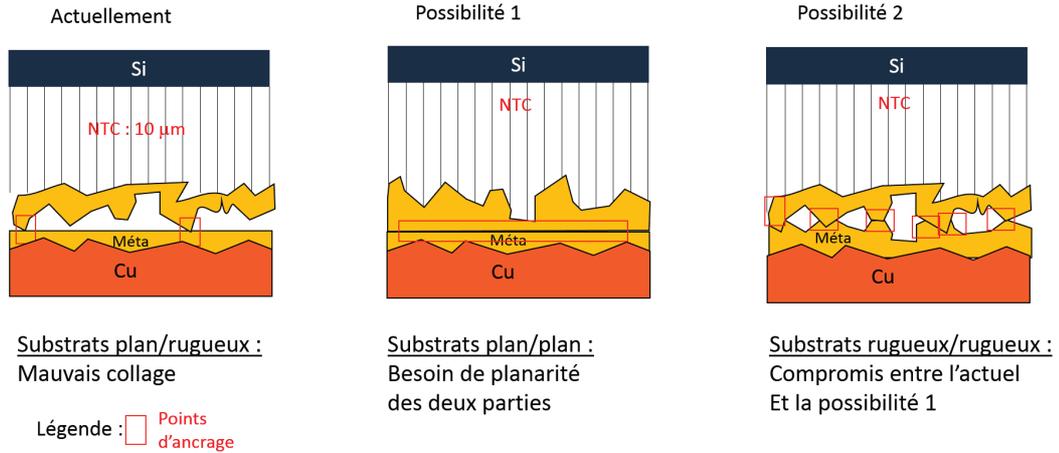


FIGURE 4.12 – Propositions de design pour l'amélioration de la tenue mécanique

4.5 Conclusion du chapitre

Nous avons réussi à caractériser les tapis de NTC d'un point de vue mécanique en extrayant le module d'Young réduit puis le module d'Young, plaçant les propriétés de nos NTC dans l'ordre de grandeur des valeurs attendues théoriquement et trouvée dans la littérature. Nous avons caractérisé ces NTC électriquement et thermiquement en extrayant leurs conductivités. Il apparaît que les résultats de mesures électriques restent similaires à ceux des travaux précédants du groupe, ainsi qu'aux travaux de la littérature. Cependant les résultats thermiques montrent que l'interface entre les NTC et le métal transducteur constitue un piège thermique, ce qui fait chuter la conduction thermique apparente des NTC, et constitue un point à améliorer.

Nous avons par ailleurs réussi à assembler des tapis de NTC élaborés sur des substrats de Ni/TiN/SiO₂/Si à des substrats métalliques, mais l'accroche reste faible. L'assemblage entre deux puces de Si recouvertes de NTC n'a pas fonctionné.

Ceci reste un des verrous majeurs à lever pour la réalisation de dispositifs assemblés contenant des NTC qui soient compétitifs par rapport aux technologies déjà existantes comme l'évoquent Cross et al. [248].

Chapitre 5

Fonctionnalisation des nanotubes de carbone par plasma

5.1 Motivation

Bien que les caractéristiques intrinsèques des NTC soient plus qu'exceptionnelles (cf chapitre 1, paragraphe 1.2.2, ou le tableau 1.2.2.0), leur surface composée de feuillets de graphène enroulés est plutôt passive. Par modification de la composition chimique de ces surfaces, il est possible d'ajouter des propriétés supplémentaires au NTC. Pour des applications dans les domaines du biomédical ou de la microélectronique par exemple, les procédures habituelles de traitement sont le dopage (au bore et à l'azote) ou encore la fonctionnalisation, (par l'addition de groupements polaires à la surface). En effet, l'incorporation d'atomes de bore ou d'azote dans la structure en nid d'abeille des NTC aboutit à une activation chimique de la surface passive des NTC et ajoute des niveaux électroniques proches du niveau de Fermi, et change ainsi la conduction électrique.

La fonctionnalisation, avec notamment des groupements polaires, modifie la mouillabilité et facilite l'incorporation ou le dépôt d'autres matériaux sur les NTC.

Les NTC fonctionnalisés sont parfois renommés X@CNT, X étant l'expression de la fonction ou du matériau introduit.

Ainsi, en introduisant des fullerènes C_{60} à l'intérieur de SWCNT, on peut renommer ce type de NTC : C_{60} @SWCNT, aussi appelé "peapods" ("haricots") [253],[254],[255]. Des images MET HR de ces structures particulières sont présentées à la figure 5.1.

La méthode employée dans ce cas pour créer ces "peapod", a été de mettre en présence de SWCNT ouverts à leurs extrémités, dans une solution contenant des fullerènes C_{60} à l'intérieur d'une ampoule sous vide, puis de chauffer ces matériaux au dessus de leur température de sublimation (la température de sublimation du fullerène est estimée à 350°C dans ces conditions [254]). Ainsi on obtient ces C_{60} @SWCNT.

Le dopage extrinsèque de la surface des NTC peut aboutir à la création d'états électroniques localisés. Ceci modifie la passivité chimique des NTC. L'apport de liaisons π dans un NTC le rend chimiquement actif. Cette fonctionnalisation peut être contrôlée

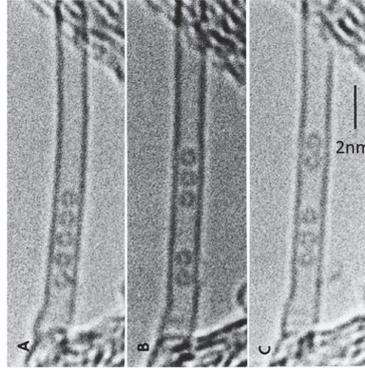


FIGURE 5.1 – Images MET HR de fullerènes C_{60} diffusant spontanément dans un SWCNT de 1.4 nm de diamètre, a) à 0 s, b) à 30 s et c) 60 s, [253]

lors du procédé.

Le dopage est un moyen d'activer certaines régions d'un nanotube. Ces régions peuvent être utilisées pour la fonctionnalisation chimique avec des molécules, pour la fusion entre tubes ou la formation de jonction.

Une des méthodes les plus faciles à mettre en place, combinant le dopage et la fonctionnalisation pour augmenter la réactivité de surface des NTC, est certainement l'addition d'azote dans la structure en nid d'abeille, et simultanément de groupes polaires azotés à la surface par l'utilisation de plasmas. Des exemples de groupements fonctionnels pouvant être ajoutés ainsi que leurs positions d'incorporation sont donnés à la figure 5.4.

L'utilisation de plasmas en comparaison à certaines méthodes chimiques est beaucoup moins sélective. Ceci signifie que les espèces azotés contenues dans le plasma peuvent simultanément s'incorporer à l'intérieur de la structure en nid d'abeille et produire de nombreux défauts tout en ajoutant des groupements fonctionnels. Ceci dépend bien sûr des caractéristiques du plasma, et il serait intéressant de pouvoir contrôler ces procédés. L'avantage majeur de la fonctionnalisation par plasma d'azote ou d'ammoniac réside dans le fait que la réactivité chimique de la surface peut être modifiée tout en préservant les propriétés électriques des nanotubes.

De nombreux travaux de recherches ont porté sur la physisorption d'azote sur les NTC [256], ce phénomène peut être provoqué par un traitement plasma.

Jusqu'à maintenant, il a été montré que les concentrations en dopant dans les SWCNT sont plutôt limitées à 1 % [257], tandis que dans les MWCNT la concentration moyenne peut atteindre jusqu'à 25 ou même 30 %, [258].

Il est important d'insister ici sur le fait que les régimes de dopage requis pour les différentes applications sont très vastes. Par exemple, le dopage dans les semi-conducteurs classiques correspond à des basses concentrations de dopants, typiquement une concentration de 10^{-9} atomes %, ce qui est très en dessous des seuils de détection limite pour les techniques de spectroscopie (i.e. : Fourier Transform Infra Red (FTIR), Raman, et XPS).

Les NTC peuvent être fonctionnalisés avec succès avec des groupes aminés par exemple [259], cependant la stabilité des groupes, tout comme la concentration ou les propriétés de mouillabilité reste un problème à part entière. Le but de l'étude menée sur la fonctionnalisation de nos NTC est une étude préliminaire de faisabilité et un développement d'ingénierie pour l'élargissement des applications possibles des NTC dans le cadre de l'interconnexion.

5.2 Fonctionnalisation : quelques bases

Globalement, on peut classer la fonctionnalisation des NTC en deux groupes suivant le type d'interaction mis en jeu : **non-covalente** ou **covalente**.

Ainsi la fonctionnalisation **non-covalente** est basée sur la capacité des parois des NTC à attacher des molécules du fait de l'enchaînement des liaisons π - π [260], ou de la présence des liaisons hydrogènes, ou des interactions de Van der Waals, c'est donc de la physisorption.

Le but d'une telle fonctionnalisation est la préservation de la structure des feuillets de graphène enroulés, composants les NTC, en plus de l'ajout d'une grande variété de groupes fonctionnels ce qui ajoute des propriétés supplémentaires [261].

Ce type de fonctionnalisation fait intervenir des forces de faible énergie entre les molécules greffées et les NTC ; et ces dernières peuvent se rompre plus facilement que des liaisons covalentes, ce qui pose la question de la stabilité de la fonctionnalisation au cours du temps.

Un exemple typique de la fonctionnalisation non-covalente est l'utilisation de surfactants. Un surfactant est une molécule amphiphile qui, placée en solution diluée dans l'eau, abaisse la tension superficielle. Les surfactants sont utilisés pour disperser les nanotubes individuels en solution aqueuse [262] ou organique [263], ce qui a un intérêt par exemple, pour la préparation des NTC pour l'observation MET [264] ; ou bien pour disperser ces NTC dans des films composites afin d'augmenter leurs propriétés mécaniques [265], puisque les NTC ont tendance à s'agglomérer entre eux dans ce type de solution.

La fonctionnalisation **covalente**, elle, a pour but, comme son nom l'indique, de créer des liaisons covalentes entre les parois des NTC et les groupes fonctionnels que l'on cherche à fixer. Les deux approches de fonctionnalisation covalente utilisées généralement sont : la fonctionnalisation par défaut et la fonctionnalisation sur les parois. La fonctionnalisation par défaut consiste à venir greffer les groupes fonctionnels désirés au niveau des défauts de structure des feuillets de graphène enroulés. La figure 5.2 présente quelques exemples de défauts de structure dans un feuillet de graphène, une liste plus exhaustive des défauts de structure dans un feuillet de graphène peut être consultée dans l'article de Banhart et al. [266].

Pour cette fonctionnalisation, on peut soit utiliser les défauts de structure déjà existants dans les NTC, soit en créer, (par oxydation des NTC, ou par bombardement ionique

par exemple), puis ensuite les fonctionnaliser.

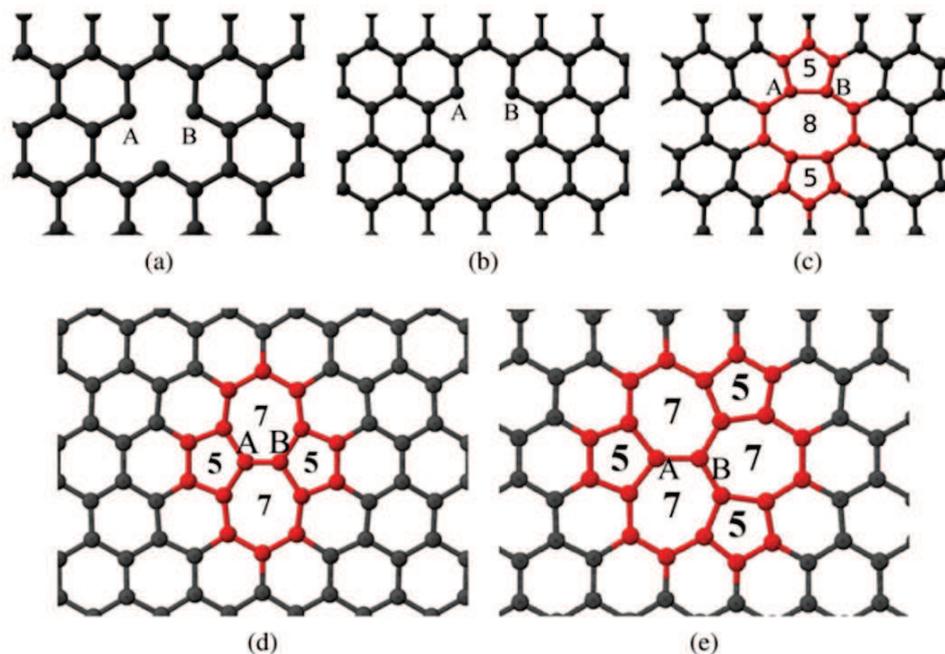


FIGURE 5.2 – Représentation schématique d'exemples de défauts dans un feuillet de graphène au niveau des atomes A et B de carbone : a) Lacune unique, b) lacune double non-reconstruite, c) lacune double reconstruite 5-8-5, d) Défaut "Stone-Wales", e) défauts 555-777. Les anneaux constitués de n (5,7,8) atomes de carbone sont montrés en couleur. [267]

La fonctionnalisation covalente sur les parois consiste à ajouter les groupes fonctionnels directement sur les parois extérieures des NTC. A cette fonctionnalisation sur les parois, on associe le changement d'hybridation des liaisons sp^2 à sp^3 et une perte simultanée de conjugaison. Ce genre de fonctionnalisation nécessite habituellement des agents très réactifs et un haut degré de fonctionnalisation chimique est applicable.

Il est à noter que le dopage de NTC, c'est à dire l'incorporation en faible quantité d'impuretés, pour l'augmentation des propriétés de conductivité électrique dans la microélectronique, est également considéré par certains auteurs comme de la fonctionnalisation. En effet, on utilise le plus souvent les mêmes techniques de traitement pour l'incorporation des molécules, ou des atomes dans les NTC (le plus souvent des SWCNT) mais uniquement pour changer les propriétés électriques de conduction .

Cependant, d'autres auteurs ne considèrent pas cela comme de la fonctionnalisation, car on n'ajoute pas des fonctions supplémentaires aux fonctions déjà existantes, on améliore uniquement les propriétés déjà existantes des NTC. La frontière, s'il en existe bien une, entre dopage et fonctionnalisation pour l'amélioration de la conduction élec-

trique reste mince. Cependant, le dopage n'a pour but que d'améliorer les propriétés de conduction électrique, alors que le terme de fonctionnalisation reste plus large, bien que le dopage puisse aussi apporter d'autres fonctions, d'où la confusion. Dans le cas des traitements plasma, on réalise une combinaison de deux processus : le dopage à strictement parler, et l'ajout de fonctions supplémentaires.

Par exemple, pour des applications dans les piles à combustible, dans l'article de Qu et al. sur le dopage du graphène par l'azote [268], il est montré que ce dopage est un moyen efficace de réduire l'oxygène, ce qui signifie que l'amélioration de la conductivité électrique a pour conséquence l'amélioration des rendements des réactions d'oxydo-réduction à la surface des feuillets de graphène.

De façon plus générale, des exemples des différents types de fonctionnalisation possibles (covalente et non-covalente) proposés par Hirsch et al. [269] sur des NTC sont donnés schématiquement à la figure 5.3.

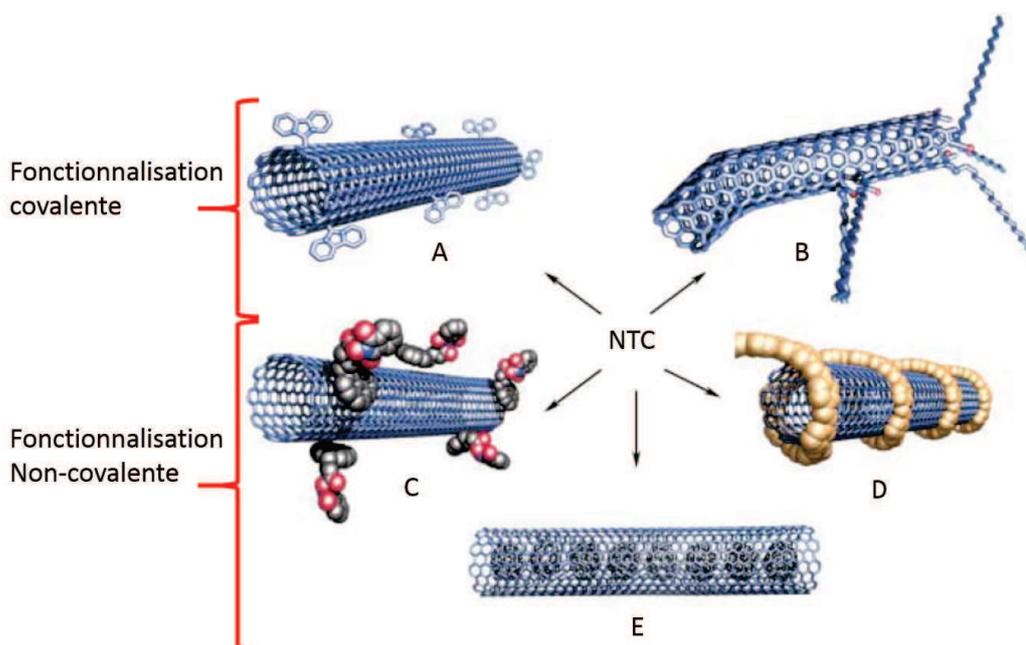


FIGURE 5.3 – Possibilités des fonctionnalisations **covalentes** : A) sur les parois externes, B) sur les sites de défauts; et **non-covalentes** : C) avec un surfactant, D) avec un polymère enroulé ("polymer wrapping") et à l'intérieur des NTC : E) avec des fullerènes [269]

La fonctionnalisation nécessite donc l'ajout de groupements fonctionnels, il existe une multitude de groupements que l'on peut ajouter à partir des atomes d'azote, d'oxygène, ou de brome... Plus particulièrement, à la figure 5.4, des exemples de groupements fonctionnels azotés pouvant être ajoutés, sont donnés, ainsi que les configurations possibles d'incorporation de ces fonctions, que l'on peut avoir suite à une fonctionnalisation sur un feuillet de graphène, ce qui peut être transposé sur des NTC.

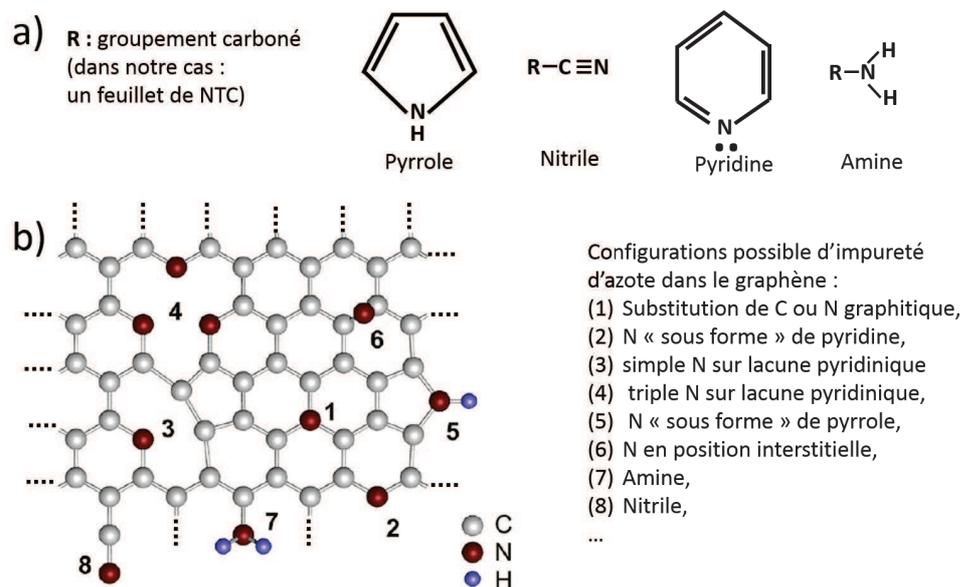


FIGURE 5.4 – a) Exemples de groupes fonctionnels pouvant être ajoutés sur les NTC, b) Représentation schématique de quelques exemples des positions de dopage et/ou de "greffage" des groupements fonctionnels azotés pouvant se fixer sur un feuillet de graphène suite au dopage et/ou à la fonctionnalisation [270]

Par cette figure 5.4, on imagine aisément que la compréhension et l'identification des groupements fonctionnels résultant de la fonctionnalisation est complexe.

Il existe une multitude de méthodes pour la fonctionnalisation. Voici quelques exemples des méthodes employées ; des méthodes dites humides : chimiques, [271], [73], [272], [273], [274], électrochimiques [275], ou dites sèches (bombardement ionique par N^+ [77]), ou par traitement plasma [271], [259], [276], [277], [278], [279], [280], [281], [282], [167], [283], [173],[77].

Le laboratoire GREMI ayant développé des compétences dans le domaine des plasmas, notre approche a été naturellement celle de la fonctionnalisation par traitement plasma, et plus particulièrement la fonctionnalisation par plasma RF.

L'intérêt de la fonctionnalisation par plasma par rapport à d'autres techniques est : sa rapidité, la facilité d'utilisation et la faible toxicité des traitements par rapport à des méthodes humides. De plus les réactions se font, dans un réacteur sous vide ce qui constitue un environnement contrôlé. Par ailleurs, une grande variété de groupements peut être introduit, des groupements "amine" aux groupements "carboxyles" en passant par l'incorporation d'atomes de brome, ce qui est un avantage pour élargir la gamme d'applications possibles mais est un défi pour le contrôle de la fonctionnalisation ainsi que la compréhension des mécanismes.

Nous ne nous sommes intéressés qu'aux propriétés hydrophobes ou hydrophiles des NTC pour commencer cette étude préliminaire sur la fonctionnalisation des NTC par

plasma (N_2 ou NH_3) au laboratoire GREMI.

Il est à noter que le caractère hydrophobe ou hydrophile de manière générale ; peut provenir de deux origines. Tout d'abord ce caractère provient de l'affinité chimique du matériau avec l'eau (groupement fonctionnel "amine" par exemple pouvant créer des liaisons polaires avec l'eau et donc augmenter l'hydrophilicité). Il provient aussi de la rugosité de surface, où deux modèles se confrontent pour expliquer le caractère super-hydrophobe : le modèle de Wenzel ou de Cassie. Si l'on suppose que le liquide suit les accidents de la surface, (figure 5.5 b)), une goutte va se contracter pour éviter un contact trop développé avec son support. Lorsque que ce dernier est trop hydrophobe, l'angle augmente (modèle de Wenzel). Cependant, on peut aussi supposer que le substrat est un support poreux dans lequel l'eau pourrait ne pas pénétrer, puisqu'il est constitué d'un matériau hydrophobe. La goutte repose sur un mélange de solide et d'air (figure 5.5 a)), ce qui a pour effet de renforcer l'hydrophobicité (modèle de Cassie).

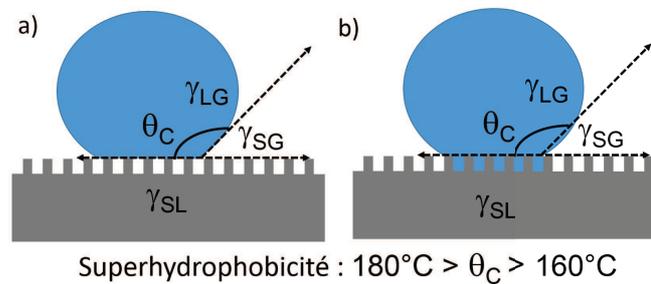


FIGURE 5.5 – Etats possibles pour expliquer la super-hydrophobicité : a) l'état de Cassie, la goutte repose sur le sommet des aspérités, b) l'état de Wenzel, le liquide épouse la surface solide

5.3 Dispositif expérimental utilisé

Nous avons fonctionnalisé nos NTC avec des plasmas d'azote et d'ammoniac (plasmas à couplage capacitif) en faisant varier les paramètres expérimentaux dans le but de développer et d'optimiser l'étape de fonctionnalisation covalente. Le réacteur utilisé est celui décrit dans le chapitre 2 2, c'est à dire le même que dans lequel sont synthétisés les NTC. Pour limiter, la formation de liaisons avec l'oxygène résiduel dans le réacteur, avant chaque manipulation et pour des soucis de reproductibilités du traitement, nous avons mis le réacteur sous vide secondaire (vide inférieur à 10^{-6} mbar) avant de réaliser la fonctionnalisation avec des plasmas de N_2 et de NH_3 .

La majorité des traitements a été réalisée à température ambiante. Des photographies des deux plasmas sont visibles à la figure 5.6.

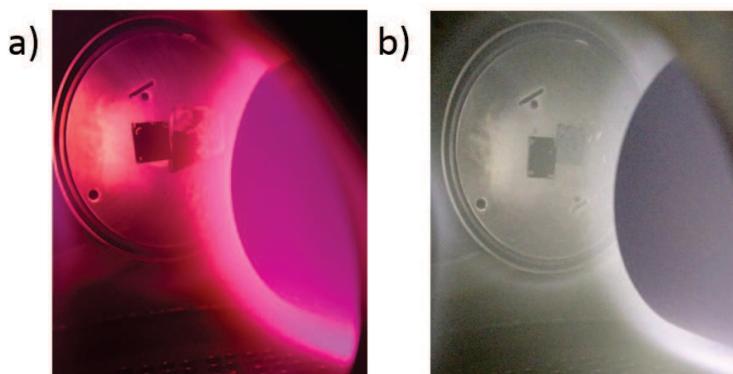


FIGURE 5.6 – Images des plasmas de N_2 a) et NH_3 b) pendant la fonctionnalisation d'échantillons de NTC et de graphène, exemples donnés pour une puissance : 30 W, distance inter-électrode : 7 cm, pression : ~ 1 mbar.

Pour étudier ces matériaux fonctionnalisés, les techniques d'analyses employées ont été l'XPS, le NEXAFS, la mesure d'angle de goutte, le MEB et le Raman *in situ*. Les résultats des procédures optimisées de dopage/fonctionnalisation ainsi que ceux liés au vieillissement sont présentés dans ce chapitre.

En plus de la fonctionnalisation covalente directe par plasma, nous présentons aussi des exemples de fonctionnalisation non-covalente des NTC en les immergeant dans de l'alcool (éthanol ou IPA).

La présentation de l'analyse de surface par traitement/fonctionnalisation par l'alcool sans être particulièrement détaillée est motivée par le fait que cette procédure est très utilisée pour la densification des NTC dans le domaine du nano-packaging sans se soucier de l'effet de l'alcool à la surface.

5.4 Matériaux avant fonctionnalisation : Nanotubes de Carbone "bruts"

Initialement, les NTC sont super-hydrophobes comme on peut le voir sur la figure 5.7 b) et c) montrant une goutte d'eau en train de rouler sur un tapis de NTC incliné à 45° . Il est à noter que les substrats avant croissance de NTC sont hydrophiles (figure 5.7 a)).

Cet effet a été observé pour les tapis de NTC de bonne qualité, stables et homogènes. Dans le cas de tapis moins homogène, on observe une légère perte de cet effet, mais ils restent super-hydrophobes, avec une petite adhésion à surface, ce qui s'appelle l'effet "pétale de rose".

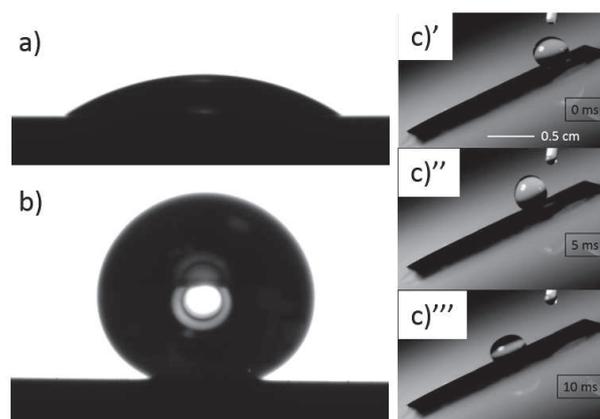


FIGURE 5.7 – Images d'angle de goutte de substrat de TiN :SiO₂/Si a) avant croissance des NTC (caractère hydrophile), b) après croissance des tapis de NTC (caractère super-hydrophobe), c) Clichés d'une goutte d'eau dévalant un tapis de NTC incliné à 45° , réalisés par une caméra ultra-rapide à différents instants.

La différence entre l'effet "pétale de rose" et l'effet "Lotus", (bien que dans les deux cas les surfaces soient super-hydrophobes); est que, dans le cas de l'effet "Lotus", la rugosité de surface n'intervient pas dans les mécanismes d'adhésion, l'eau ne peut mouiller l'espace entre les microstructures (état de Cassie). L'air peut ainsi être présent à l'intérieur de ces espaces causant une surface hétérogène composée de l'échantillon et d'air. Le résultat est que la force d'adhésion entre l'eau et le solide est très basse, ceci permet à l'eau de s'en aller par simple inclinaison de l'échantillon (i.e. le phénomène représenté à la figure 5.7 c)). La structuration observée pour l'effet "pétale de rose" se comprend à plus large échelle, le liquide peut imprégner la texture du substrat dans les plus larges espaces, ne rentrant pas dans les plus petits (état de Wenzel). Comme le liquide peut pénétrer dans les plus larges espaces, la force d'adhésion entre l'eau et le solide est très grande, ceci explique que la goutte d'eau reste accrochée au substrat bien que l'angle de contact soit supérieur à 90° . Cependant cet effet sera annihilé si la goutte a un "grand volume" (supérieur à $10 \mu\text{L}$) car l'équilibre entre le poids et la tension de surface est

dépassé.

5.5 Résultats

5.5.1 Traitement par plasma d'azote

Traitement par plasma d'azote : premier essai

Les premiers essais de traitement avec le plasma d'azote (puissance (P) entre 3 et 50 W, pression (p) entre 0.1 mbar et 1 mbar (10 et 100 Pa), distance inter-électrode (d_{i-e}) entre 2 et 7 cm) ont montré que l'exposition de seulement quelques dizaines de secondes (figure 5.8 a)) suffisait pour rendre les surfaces super-hydrophiles.

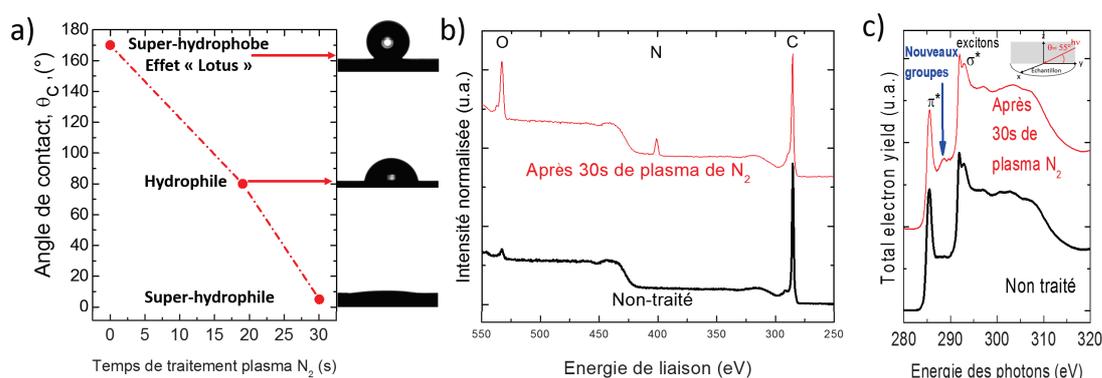


FIGURE 5.8 – Exemple de résultats pour les paramètres plasma N_2 suivant : Puissance (P) : 3 W, pression (p) : 0.5 mbar, distance inter-électrode (d_{i-e}) : 5 cm, a) Mesure de l'angle de goutte des tapis de NTC en fonction du temps de traitement plasma, Spectres des tapis de NTC sans et après 30 s de traitement plasma N_2 d'analyses : b) XPS large gamme normalisé au pic du carbone et c) NEXAFS C K edge (angle de mesure de 55°)

Les premiers résultats XPS et NEXAFS obtenus suite au traitement par plasma d'azote de tapis de NTC sont montrés à la figure 5.8 b) et c). Il est clairement visible sur les spectres XPS large gamme, que de l'azote est présent même après un temps court de traitement au plasma d'azote (ici 30 s).

Sur les spectres NEXAFS C K edge, nous pouvons clairement voir l'apparition de pics supplémentaires dans la région après seuil (matérialisé par une flèche bleue) suite au traitement plasma. Ces pics sont en effet absents dans les spectres de NTC bruts (ou non traités). La présence de ces pics, en ayant à l'esprit les données XPS, fait penser à l'addition d'oxygène et d'azote au sein des tapis.

Pour éclaircir la provenance des nouveaux pics sur les spectres C K edge, nous avons effectué des mesures NEXAFS N K edge sur les tapis de NTC (figure 5.9), montrant clairement la présence d'azote à l'intérieur et à l'extérieur de la surface des NTC. Pour mieux comprendre ces spectres, nous les avons comparés à ceux de graphène et de nanoparticules de carbone amorphe ayant subi le même traitement plasma, figure 5.9.

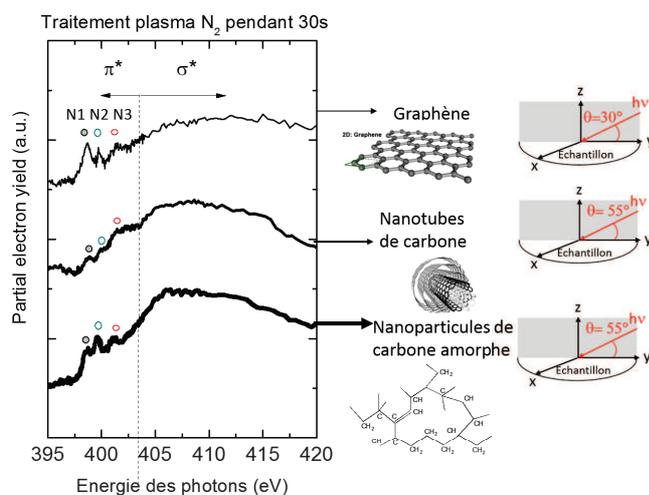


FIGURE 5.9 – Spectres NEXAFS N K edge de trois structures de carbone différentes : graphène, NTC, et nanoparticules de carbone amorphe traitées par plasma N_2 ($P : 3 \text{ W}$, $p : 0.5 \text{ mbar}$, $d_{i-e} : 5 \text{ cm}$, $\text{tps} : 30 \text{ s}$)

Dans les trois cas, nous voyons trois pics nommés N1, N2, N3, qui correspondent à la présence d'azote avec liaisons multiples, aboutissant à la conclusion que nous sommes en présence de pyridines, d'amides et certainement de groupements amines ($N=O$, $N=C=C$, $N-H$). Il existe de nombreux groupes fonctionnels qui peuvent être attribués à ces pics à cause de la multitude d'espèces présentes dans le plasma de N_2 . Ces pics varient par leurs intensités et leurs largeurs à mi-hauteur. Cependant nous pensons que ces trois pics, en accord avec les travaux de Abbes et al. [259] et Jagst [182] peuvent être classifiés dans notre cas, selon le tableau 5.1.

Numérotation des pics	Energie de liaisons du centre du pic (eV)	Identification des liaisons
N1	398.7	$N 1s \rightarrow \pi^*$ ($N=C, N-C=C$)
N2	399.7	$N 1s \rightarrow \pi^*$ ($N\equiv C, N=C=C$)
N3	401.5	a) $N 1s \rightarrow \pi^*$ (aromatique π^* , e.g. substitution 1 à la figure 5.4 b) b) $N 1s \rightarrow \sigma^*$ ($N-H$) c) $N 1s \rightarrow \pi^*$ ($NHC=O$)

TABLE 5.1 – Tableau d'identification des pics des liaisons azotées présents suite au traitement plasma sur les spectres NEXAFS N K edge de la figure 5.9.

Le point très intéressant est que les structures de graphène et de NTC réagissent

Etude du Potentiel des Nanotubes de Carbone, LABBAYE T.

de façon équivalente au traitement plasma N_2 , et qu'un comportement certainement similaire pour les nanoparticules de carbone amorphe est observé.

En voyant la présence d'oxygène dans les spectres XPS, nous avons poursuivi l'investigation par des analyses NEXAFS O K edge présentées à la figure 5.10. On voit clairement deux pics dominants à ~ 533 eV (A) et à ~ 540 eV (B) avec un épaulement à 560 eV. Ceci est typiquement observé pour les matériaux carbonés ayant subi un traitement plasma ou avait été obtenus par procédés plasma. Ils peuvent être corrélés à une oxydation, ici l'oxygène de l'air venant combler les liaisons pendantes créées par le traitement plasma. Ce type de spectres avait été obtenu au laboratoire précédemment pour des polymères créés ou traités par plasma, et de ce fait, nous pouvons nous attendre à de forts effets d'activation et de non-saturation des liaisons à la surface ([189], [284], [198], [185], [285], [196], [286]).

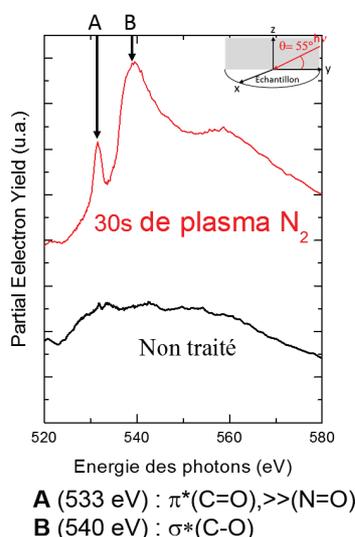


FIGURE 5.10 – Spectres NEXAFS O K edge des NTC non traités et traités par plasma N_2 (3 W, p : 0.5 mbar, 20 sccm, d_{i-e} : 5 cm, tps : 30 s)

Généralement, pour le traitement de polymères par plasma, une forte présence de groupements polaires est constatée, (et donc une plus grande mouillabilité), mais les surfaces sont très souvent instables.

L'oxygène n'est cependant ici présent que sous forme de traces (figure 5.8 b)). En effet, le pic d'oxygène étant à ~ 533 eV, et l'excitation XPS étant à 700 eV dans ce cas, c'est à dire proche du niveau intrinsèque de la couche O K edge et plus éloigné des couches C et N edge, ceci aboutit à une exaltation de l'intensité du pic d'oxygène par rapport aux autres pics, et donc la "forte" intensité de l'oxygène sur le spectre n'est pas représentative de la proportion d'oxygène dans les NTC.

Dans ces premiers essais réalisés essentiellement dans un plasma d'azote de puissance

RF de 3 W et durant quelques secondes, une mauvaise stabilité des liaisons azotés sur le graphène et les NTC a été observée durant la mesure elle-même, (figure 5.11 a)) en fonction du nombre de scans. En effet en réalisant les spectres XPS, l'intensité d'un spectre pour 3 scans était plus élevée que celui obtenu après 10 scans. Ceci montre que la mesure elle-même enlève l'azote à la surface des NTC, azote certainement physisorbé.

De plus, après 6 mois, la mesure d'angle de goutte sur les tapis était supérieure à 90° , alors que juste après traitement plasma, elle était proche de 0° comme on peut le voir à la figure 5.11 b) pour les NTC.

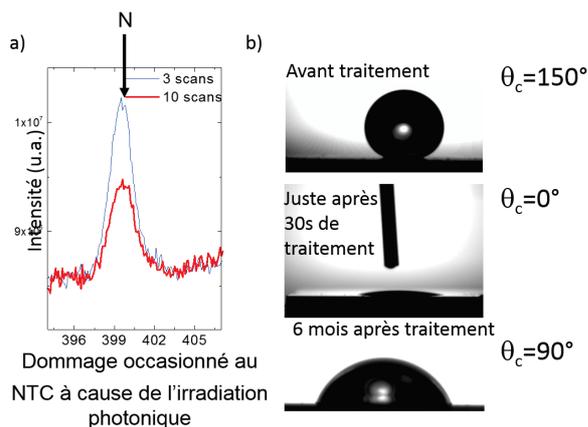


FIGURE 5.11 – a) Spectres XPS HR sur des NTC traités par plasma après 3 scans, après 10 scans, b) Images de mesures d'angle de goutte des NTC avant, juste après, et 6 mois après traitement plasma de N_2 , paramètres plasma N_2 ; P : 3 W, p : 0.5 mbar, 20scm, d_{i-e} : 5 cm

Ces premiers tests étant très encourageants, nous avons poursuivi notre étude afin d'optimiser la méthode, et d'obtenir une surface fonctionnalisée plus stable.

Traitement par plasma d'azote : effet du temps d'exposition, de la température et du plasma

Une étude approfondie a été réalisée pour le contrôle des traitements par plasma d'azote dans la chambre utilisée pour la croissance où les paramètres peuvent être très bien contrôlés (puissance (3-50 W), distance inter-électrode (1-7 cm), pression (0.2-1.2 mbar)). Nous avons choisi les paramètres optimaux assurant un meilleur contrôle : une puissance (P) de 30 W, pression (p) de 1 mbar (100 Pa), une distance inter-électrode (d_{i-e}) de 7 cm, pour un débit d'azote de 50 sccm.

Le volume du plasma est défini par la distance inter-électrode, nous avons fait varier le temps d'exposition et la puissance dans le but d'obtenir une surface stable d'une part et d'autre part déterminer le temps maximum de traitement avant destruction des couches de NTC.

Tout d'abord les exemples suivants montrent les effets de la variation du temps de traitement plasma à puissance (30 W), pression (1 mbar), distance inter-électrode (7 cm), et débit (50 sccm) fixés, sont les paramètres optimaux pour la stabilité du plasma, et pour lesquelles nous avons obtenu un effet.

Un exemple des résultats de l'évolution de l'angle de contact et les spectres XPS large gamme suivant le temps de traitement plasma d'azote sont présentés à la figure 5.12. Il est important de noter que les mesures d'angle de contact ont été réalisées le jour suivant la fonctionnalisation, après exposition à l'air.

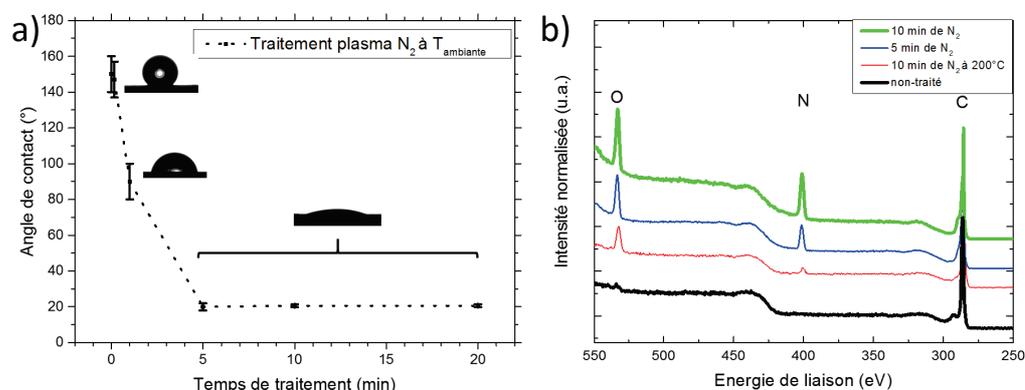


FIGURE 5.12 – a) Evolution de l'angle de contact et b) des spectres XPS large gamme en fonction du temps de traitement de plasma N_2 (P : 30 W, d_{i-e} : 7 cm, p : 1 mbar (100 Pa)) traités à température ambiante et à 200°C . Les valeurs d'angle de goutte sont la moyenne d'au moins 25 mesures, effectuées sur deux positions du tapis de NTC

Sur la figure 5.12 a), on voit que l'on passe de NTC initialement super-hydrophobes, à des NTC hydrophiles après seulement 5 minutes de traitement, puisqu'un angle de contact égal à 20° environ est obtenu. Cet angle n'évolue plus en augmentant le temps de traitement plasma bien que les intensités des pics d'azote et d'oxygène des spectres

XPS large gamme (figure 5.12 b)) soient d'autant plus élevées que le temps de traitement plasma est long. On retrouve l'apparition de pics correspondant à l'azote à ~ 400 eV et à l'oxygène à ~ 533 eV comme dans les spectres des premiers tests.

Par ailleurs, après un traitement de seulement 5 s, on remarque une légère baisse de l'angle de contact bien que l'incertitude de mesure soit grande, il semble que le traitement soit efficace très rapidement.

Si l'on regarde maintenant plus en détail les spectres NEXAFS C K edge pour différents temps de traitement (figure 5.13), on constate la présence de pics localisés aux alentours de ~ 288.5 eV (matérialisés par une flèche bleue), mais de faible intensité. L'intensité de ces pics augmente avec la durée du traitement, pour atteindre un maximum d'intensité pour 10 min de traitement, ce qui suggère l'incorporation de nouveaux éléments comme l'oxygène et l'azote en plus grande proportion à 10 min qu'à 5 min.

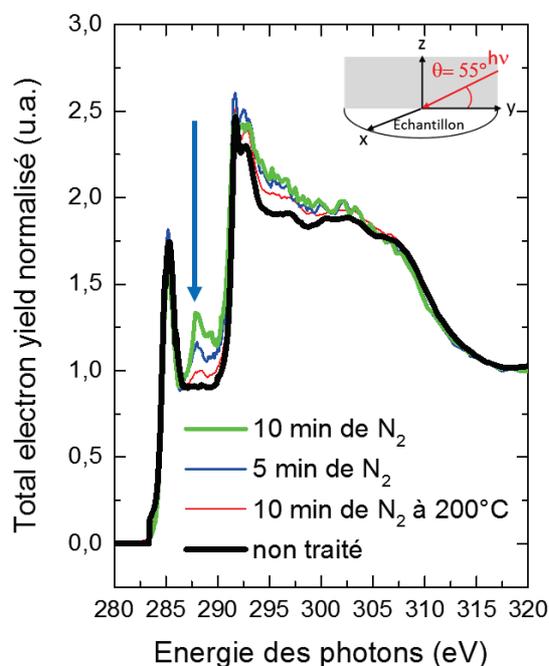


FIGURE 5.13 – Spectres NEXAFS C K edge pour différents temps de traitement de plasma N_2 réalisés à température ambiante, et à $200^\circ C$

L'incorporation de ces éléments est confirmée par les 3 pics présents sur les spectres NEXAFS N K edge et O K edge (figure 5.14) aux positions 533, 536 et 540 eV pour l'oxygène et dans la gamme des ~ 400 eV pour l'azote (pics N1, N2, N3).

Par ailleurs, l'influence de la distance inter-électrode est similaire à celle de la durée du traitement plasma : rapprocher les électrodes entraîne le même effet que l'allongement

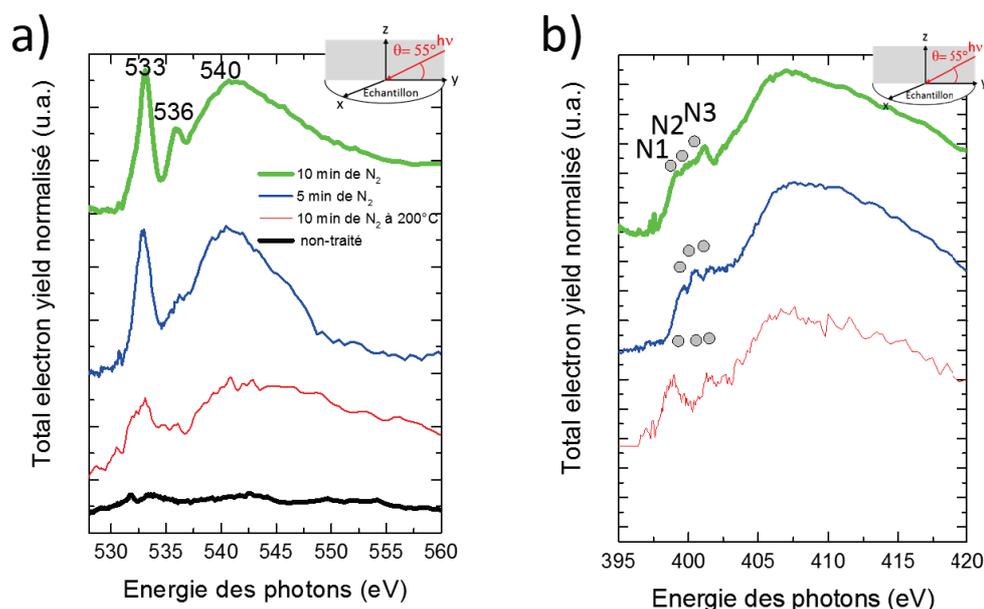


FIGURE 5.14 – Spectres NEXAFS N et O K edge à différents temps de traitement de plasma N_2 réalisés à températures ambiante, et un traitement réalisé à $200^\circ C$

de la durée du plasma.

La température à laquelle le traitement plasma N_2 est réalisé joue aussi un rôle important. Nous n'avons pu obtenir un changement du caractère hydrophobe à hydrophile que pour une température inférieure à $200^\circ C$. Pour un traitement plasma N_2 de 10 min, l'angle de goutte est passé de 150° à seulement 130° , contre un changement de 150° à 20° pour un traitement à température ambiante, et aucun changement pour des traitements à $400^\circ C$, $500^\circ C$, $550^\circ C$, $600^\circ C$, $650^\circ C$ et $700^\circ C$ pour les mêmes durées de plasma. Les spectres XPS large gamme des traitements à plus haute température sont équivalents aux échantillons non-traités, ne montrant pas de présence d'azote et seulement la présence d'oxygène à l'état de trace. Nous expliquons le changement de caractère à partir de $200^\circ C$ par l'incorporation efficace d'azote et d'oxygène à l'intérieur et à l'extérieur des NTC, ce que nous avons observé aux figures 5.13 et 5.12 b), 5.14, spectres XPS et NEXAFS, où sont mis en évidence les pics de ces éléments. Ceci semble indiquer que la mesure de l'angle de contact, et donc la mouillabilité, semblent être reliées à la quantité d'azote et d'oxygène incorporée dans le matériau. D'autres auteurs comme Zhao et al, [77], ont étudié l'effet du changement de caractère hydrophobe à hydrophile par XPS, spectroscopie Raman et par mesures d'angle de contact et ont montré que l'incorporation d'azote dans les tapis de NTC les rendait en effet hydrophiles.

Par ces résultats, nous avons confirmé qu'il est possible de changer le caractère hy-

drophobe des NTC à hydrophile en seulement 5 min et de façon contrôlée. Les analyses MEB avant et après fonctionnalisation n'ont pas révélé des changements de morphologie des tapis de NTC. La présence d'éléments azotés et oxygénés dans les NTC après traitement plasma est donc responsable du caractère hydrophile obtenu.

Il est intéressant de remarquer que l'incorporation d'azote dans les tapis de NTC les rend biocompatibles, conformément aux auteurs Siow et al, [287] et Zhao et al. [77]. La fonctionnalisation de NTC par ce traitement plasma élargit donc le champ d'applications des NTC au domaine du bio-médical, ou au moins du support de la détection de molécules bioactives.

5.5.2 Traitement par plasma d'ammoniac vs. d'azote

Dans le cas du traitement par plasma d'ammoniac, nous avons répété les mêmes procédures et constaté les mêmes effets du plasma pour les mêmes paramètres (pression, puissance, débit, distance inter-électrode) concernant le changement du caractère hydrophobe des NCT vers hydrophile. Cependant le caractère hydrophile obtenue est plus limité (angle de contact avec le plasma NH_3 de 40° , contre 20° avec le N_2 , pour des mesures réalisées le jour suivant.

Un exemple de l'effet du temps d'exposition est montré à la figure 5.15. Sur les spectres XPS large gamme normalisés au pic de carbone des échantillons traités pendant 5 et 10 min, comparés au spectre d'un échantillon non-traité, on constate la présence d'oxygène et d'azote en plus du pic fin de carbone attendu pour les NTC. L'augmentation du pic de l'azote avec les temps les plus longs n'est pas linéaire puisque l'intensité du pic d'azote pour un traitement de 10 min n'est pas le double de celui obtenu pour un traitement de 5 min. Une saturation avait aussi été observée avec plasma d'azote (figure 5.12 b).

Les spectres NEXAFS du C K edge représentés à la figure 5.15 b) semblent similaires à ceux obtenus suite au traitement N_2 . On observe la présence de pics dans la gamme 286.4 à 289.8 (matérialisé par une flèche bleue à la figure 5.15 b), ces pics sont reliés à la présence de N et de O, (confirmée à la figure 5.15 par les spectres XPS). Il s'agit des liaisons C=O, C=N, C-H, C=C-NH₂, conformément au tableau 2.3 d'identification présenté au chapitre 2.

Si l'on regarde les spectres NEXAFS N K edge de ces mêmes échantillons pour différents temps (figure 5.16), nous observons un pic prononcé à 398.9 eV entouré de plus petits pics sur la gauche et la droite, nous avons la présence des pics N1, N2 et N3, que nous avons corrélés précédemment à l'incorporation d'azote dans le carbone graphitique ; la présence de pyridine tout comme la trace de groupes amine (en accord avec les analyses de la figure 5.16, et le tableau d'identification 2.3). L'enveloppe caractéristique des spectres N K edge, que ce soit pour le traitement N_2 et NH_3 ne semble pas être affecté par la durée du traitement, suggérant que dans les deux cas, il y a les mêmes espèces incorporées pour 5 et 10 min.

Si l'on compare maintenant les spectres NEXAFS N K edge entre les deux traitements plasma pour des mêmes paramètres plasma (P, p, d_{i-e}) et les mêmes temps de traitement, on remarque que les trois pics (N1, N2, N3) sont présents dans les deux cas, cependant leurs proportions diffèrent suivant le type de traitement plasma. En effet, les pics N1 et N2 sont plus importants par rapport au N3 dans le cas du traitement NH_3 , alors que c'est le contraire dans le cas du traitement N_2 . Les pics N1 et N2 sont corrélés aux liaisons azotées alors que le pic N3 est corrélé aux liaisons oxygénées comme énoncé au tableau 5.1.

Si l'on compare les spectres XPS large gamme normalisés au pic du carbone des NTC après traitements de 10 min NH_3 et N_2 , (figure 5.17 a), il apparaît que l'oxygène est présent en plus grande quantité pour le traitement N_2 . Les spectres NEXAFS O K edge (figure 5.17 b)) sont aussi en accord avec ces résultats, on y voit les présences

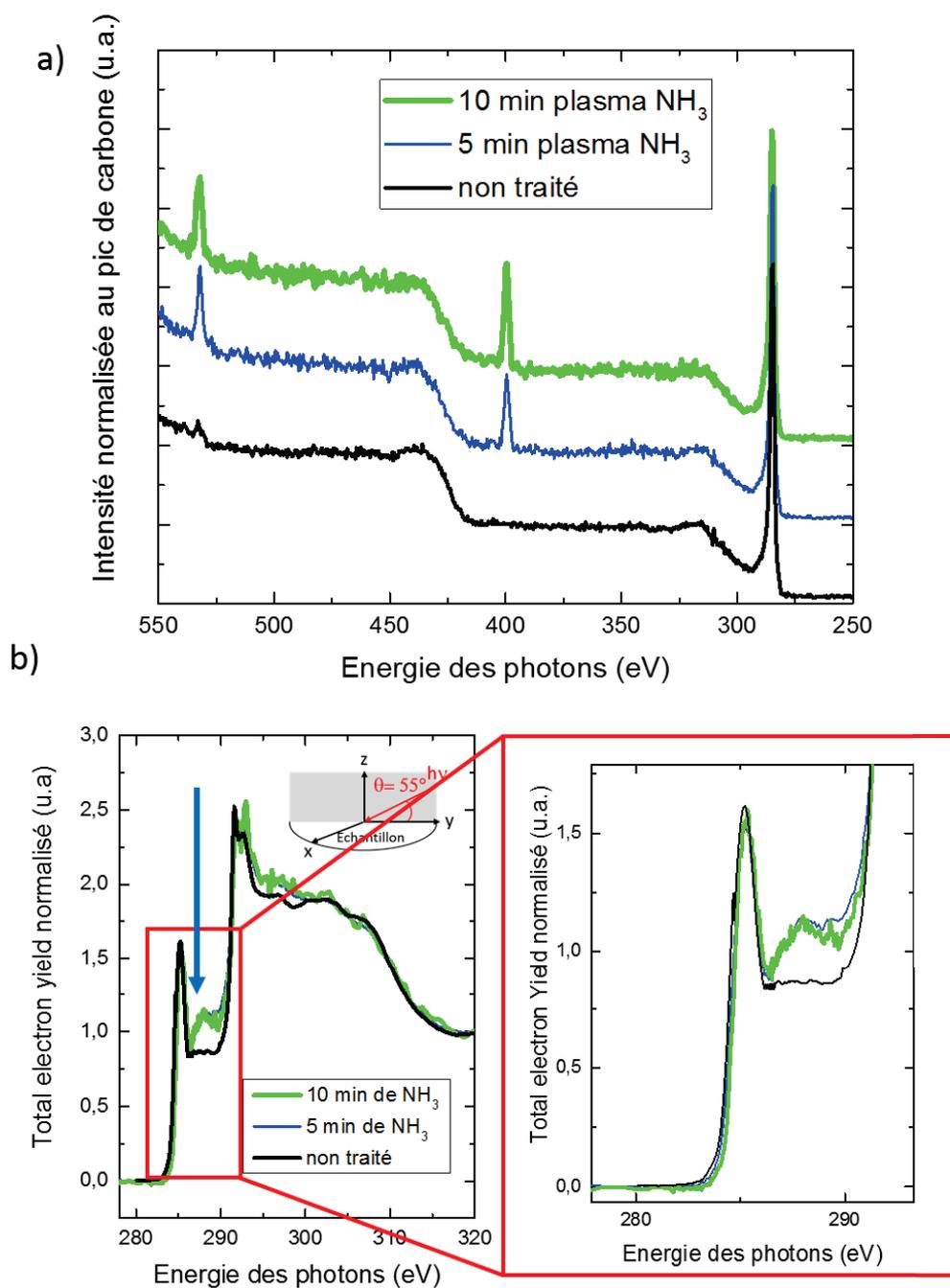


FIGURE 5.15 – a) Spectres XPS large gamme d'échantillons non traités, traités pendant 5 min et 10 min par plasma NH₃, et spectres NEXAFS C K edge correspondants

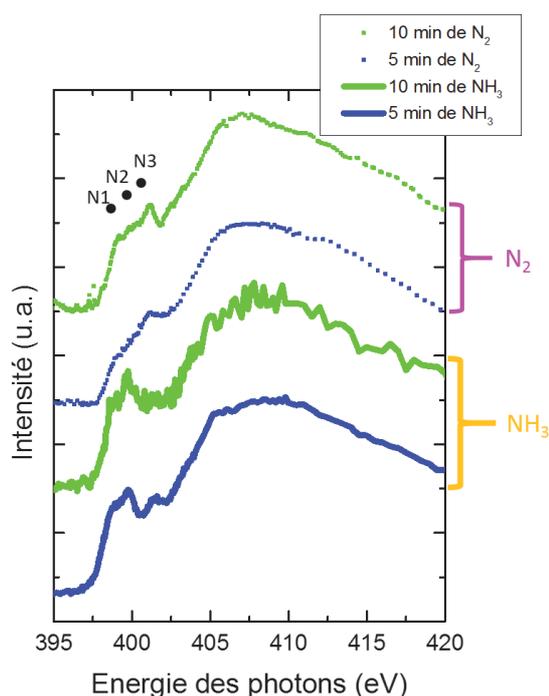


FIGURE 5.16 – Spectres NEXAFS N K edge d'échantillons de NTC ayant subi un traitement plasma N_2 ou NH_3 de 5 ou 10 min

des pics à 533, 536 et 540 eV pour le cas du traitement plasma N_2 alors qu'il n'y a presque pas d'oxygène pour le traitement NH_3 . Nous expliquons cela par le fait qu'après fonctionnalisation, dans le cas du plasma d'ammoniac, de l'hydrogène est présent et vient combler les liaisons pendantes créées pendant la fonctionnalisation, alors que dans le cas du plasma d'azote, ces liaisons ne sont comblées qu'une fois exposé à l'oxygène de l'air.

Enfin, en complément des analyses précédentes, nous avons réalisé la fonctionnalisation suivie par Raman *in situ*, ces résultats sont présentés à la figure 5.18.

Sur la figure 5.18 représentant les spectres Raman large gamme des tapis de NTC avant et après 10 min de traitement plasma de N_2 et de NH_3 sur la même zone du tapis de NTC, nous voyons clairement une diminution du rapport I_D/I_G après traitement dans les deux cas (valeurs reportées dans le tableau 5.2), cependant on ne voit pas d'augmentation du pic 2D, au contraire, on voit plutôt une légère diminution. La diminution du rapport I_D/I_G est très faible.

De façon générale, pour une structure carbonée donnée, s'il y a diminution du nombre de défauts, on s'attend à avoir la diminution du rapport I_D/I_G et une augmentation de l'intensité du pic 2D, si la structure ne change pas. Ceci ne semble pourtant pas le cas ici.

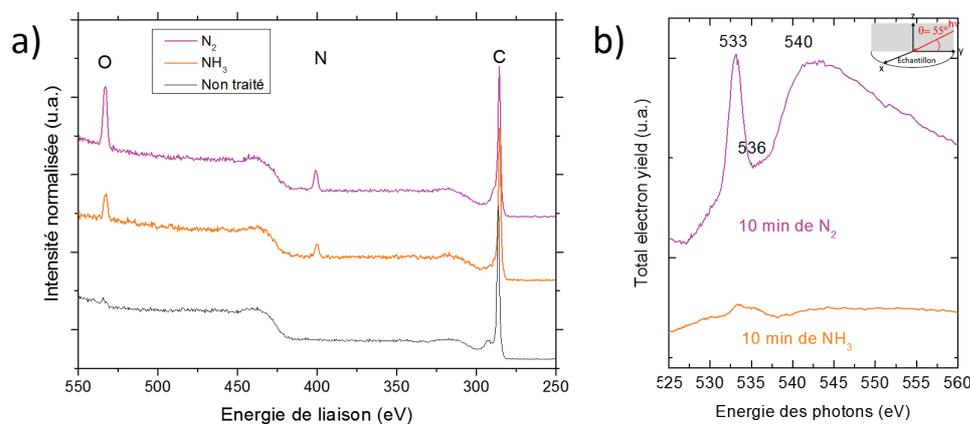


FIGURE 5.17 – Spectres XPS large gamme normalisés au pic du carbone et NEXAFS O K edge des échantillons de NTC ayant subi un traitement plasma de 10 min de N_2 ou de 10 min de NH_3

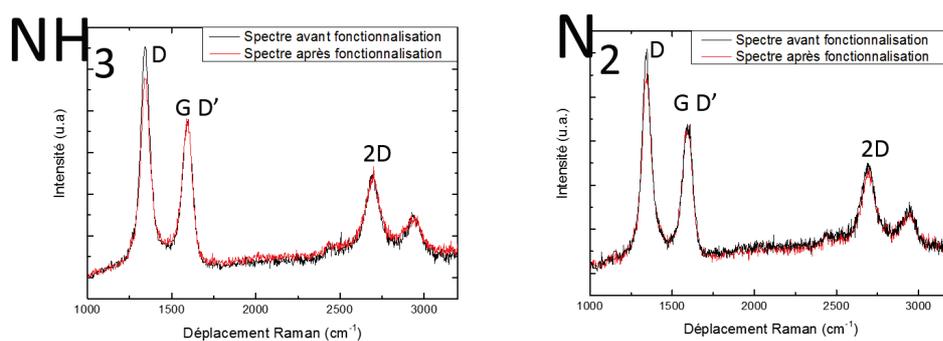


FIGURE 5.18 – Spectres Raman *in situ* de tapis de NTC, réalisés avant et après la fonctionnalisation par traitement plasma NH_3 et N_2 pendant 10 min

En effet, nous avons clairement vu par analyses NEXAFS et XPS que les traitements plasma N_2 et NH_3 incorporaient des hétéroatomes (N et O) dans la structure des NTC. Cette incorporation des hétéroatomes au sein même de la structure des NTC peut entraîner un changement des conditions de résonance de la bande D (activée par des transitions inter-bandes), ce qui pourrait expliquer la diminution de l'intensité de ce pic. Ainsi, il n'est pas possible avec certitude de déterminer si la diminution du rapport I_D/I_G est due à une diminution du nombre de défauts ou au changement de structure.

Par cette seule analyse Raman, il n'est pas possible d'établir avec certitude que les groupements fonctionnels issus du plasma se soient fixés sur les défauts déjà existants des tapis de NTC bruts, comblant ainsi les défauts de structures en diminuant le rapport

I_D/I_G , ce qui placerait ce traitement dans les fonctionnalisations covalentes par défauts comme évoqué à la figure 5.3 b). Cependant la spectroscopie Raman étant particulièrement sensible aux changements de structure, nous montrons que l'on peut voir par cette méthode d'analyse l'influence du traitement plasma. Cette influence semble rester faible.

	Avant plasma ₃ de NH ₃	Après plasma ₃ de NH ₃	Avant plasma de N ₂	Après plasma de N ₂
I_D/I_G	1.56 ± 0.04	1.48 ± 0.02	1.54 ± 0.03	1.43 ± 0.02
Variation	-5.5 %		-7.2 %	

TABLE 5.2 – Tableau récapitulatif de la variation du rapport I_D/I_G après traitement N₂ et NH₃

Pour conclure, nous avons vu que les traitements optimisés par plasma N₂ ou NH₃ des tapis de NTC entraînent le changement du caractère hydrophobe en caractère hydrophile des tapis NTC. L'hydrophilicité obtenue n'est cependant pas la même dans les deux cas, pour le traitement à l'azote, l'angle de contact obtenu est de 20° contre 40° pour l'ammoniac (mesure effectuée le jour suivant). L'augmentation du temps de traitement plasma ne peut diminuer cette valeur, une limite est atteinte pour 5 min de traitement, dans les deux cas.

Nous expliquons le changement de mouillabilité par l'incorporation de groupements azotés et oxygénés à l'intérieur et à l'extérieur des structures des NTC plutôt qu'à un changement de morphologie de surface. Le traitement par plasma N₂ semble incorporer plus d'oxygène que celui de NH₃ pour une incorporation d'azote qui semble, en première approximation équivalente. Ceci semble indiquer que le changement de mouillabilité des NTC serait plutôt du à l'oxygène qu'aux fonctions azotées. Suite aux analyses NEXAFS et XPS, une proposition des groupements et des liaisons obtenus après ces traitements a été faite.

Nous expliquons la limite d'hydrophilicité atteinte par le fait que l'incorporation d'azote et d'oxygène n'est pas linéaire avec la durée du traitement, passé 10 min de traitement, on assiste à l'endommagement des NTC.

Enfin, nous pensons que le mécanisme de fonctionnalisation covalente est celui de la fonctionnalisation par défauts pour les deux traitements.

Des analyses de spectroscopie de masse *in situ* du plasma doivent être réalisées avant, pendant et après la fonctionnalisation pour essayer de corréler la quantité d'azote, d'oxygène présent dans le plasma à celle incorporé dans les NTC pour les plasmas d'azote et d'ammoniac.

La question de la stabilité de ces fonctionnalisations au cours des semaines, voire des mois, demeure, c'est ce que nous allons voir dans la partie qui suit.

5.5.3 Vieillessement des échantillons traités par plasma d'azote et d'ammoniac

Une fonctionnalisation covalente doit être stable dans le temps; nous avons ainsi étudié cette stabilité avec la mesure d'angle de contact, pour des échantillons de NTC traités pendant une durée de 5 min avec des plasmas de N_2 et NH_3 , durée suffisante pour obtenir le changement de mouillabilité. Ces résultats sont présentés à la figure 5.19. Les paramètres plasma utilisés sont : P : 30 W, d_{i-e} : 7 cm, p : 1 mbar (100 Pa).

Il est apparu qu'en effectuant la mesure d'angle de contact le jour même, plus précisément dans les heures suivant la fonctionnalisation, les NTC présentaient un caractère super-hydrophile. La goutte d'eau s'étalait entièrement que ce soit avec les tapis de NTC sur substrats TiN/SiO₂/Si ou Si; et ce comportement semblait indépendant de la nature du gaz utilisé pour le traitement plasma.

Si le traitement plasma semble indépendant du substrat sur lequel ils ont été produits, et de la hauteur des NTC, ceci paraît logique, puisque ce ne sont que les NTC qui sont en contact avec la goutte d'eau. Les tapis étant particulièrement denses, l'eau ne semble pas capable de s'infiltrer entre les NTC, et de les densifier comme cela fut observé avec les premiers tests de fonctionnalisation réalisés sur des substrats de Si dont les tapis étaient deux à trois fois moins denses.

Le jour d'après, il est apparu que les tapis de NTC étaient hydrophiles avec une valeur d'environ 20° pour le traitement N_2 et 40° pour le traitement NH_3 , ce que nous avons observé précédemment. Ces valeurs n'évoluent quasiment plus par la suite (110 jours). Nous avons poursuivi nos investigations par des analyses NEXAFS et XPS présentées aux figures 5.20 et 5.21.

En regardant les spectres XPS large gamme (figure 5.20), 3 mois plus tard, il apparaît que, pour les deux traitements, l'oxygène et l'azote sont encore présents. On observe toujours une plus forte présence d'oxygène pour le traitement avec le plasma d'azote que pour celui avec l'ammoniac.

Les spectres NEXAFS O K edge effectués 110 jours après le traitement plasma (figure 5.21 a)) ont la même forme que ceux obtenus 1 jour après la fonctionnalisation N_2 montrée à la figure 5.17 b), que ce soit pour les NTC traités par N_2 ou par NH_3 . Ceci suggère une oxydation des NTC traités par plasma NH_3 avec le vieillissement. Les spectres NEXAFS N K edge (figure 5.21 a) et b)) ont une forme similaire à ceux obtenus 1 jour après la fonctionnalisation N_2 montré à la figure 5.16. Pour le cas du traitement N_2 et analysé 110 jours après, on a de nouveau un fort pic N3 par rapport aux pics N1 et N2. Pour l'échantillon traité par traitement NH_3 , on voit une légère diminution des pics N1 et N2, et une augmentation du pic N3, ce qui confirme que ces échantillons se sont oxydés avec le temps.

On peut ainsi conclure que la fonctionnalisation des NTC réalisée avec les paramètres optimaux trouvés (P : 30 W, d_{i-e} : 7 cm, p : 1 mbar (100 Pa), 5 minutes de traitement) que ce soit par le plasma N_2 ou par le plasma NH_3 est stable après 3 mois, puisque les groupements fonctionnels identifiés sont encore présents. Ces résultats laissent cependant penser que les NTC s'oxydent avec le temps. Il serait intéressant de quantifier l'incorporation de l'oxygène et de l'azote après fonctionnalisation et leur évolution dans

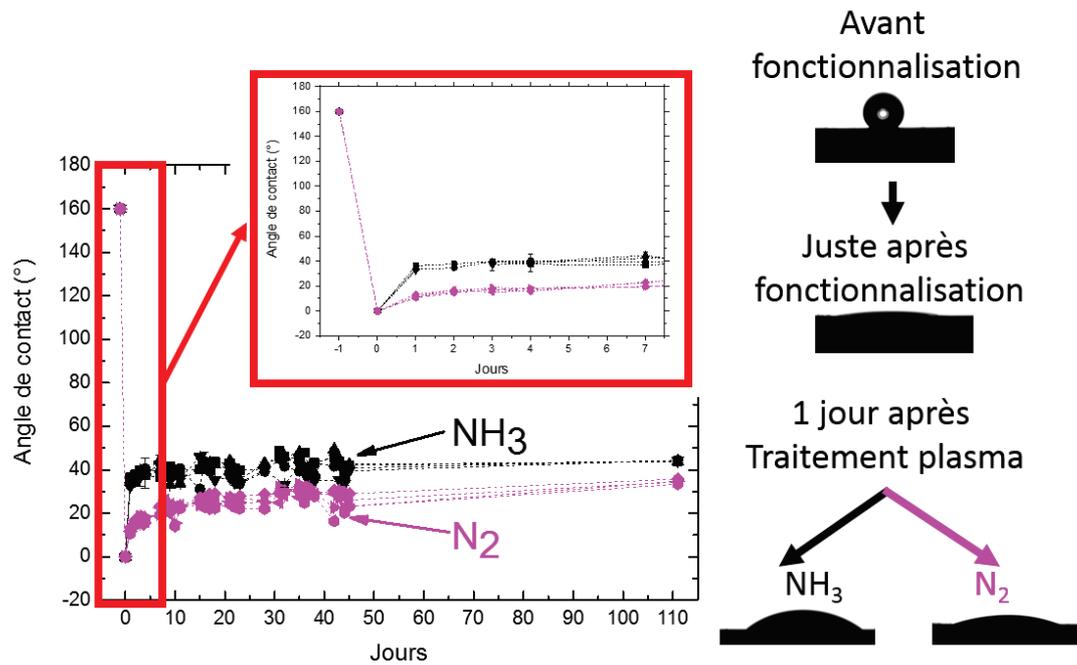


FIGURE 5.19 – Mesures d'angle de contact de 4 tapis de NTC traités par plasma NH_3 et N_2 , avec les mêmes temps de traitement, les mêmes puissances ainsi que les mêmes distances inter-électrodes, l'origine est le jour de la fonctionnalisation. Les tapis ont été élaborés avec les paramètres optima décrits dans le chapitre 3 sur substrats de $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ et Si . Les valeurs d'angle de contact sont les moyennes d'au moins 25 mesures, effectuées sur 2 positions du tapis de NTC.

le temps pour quantifier ce phénomène.

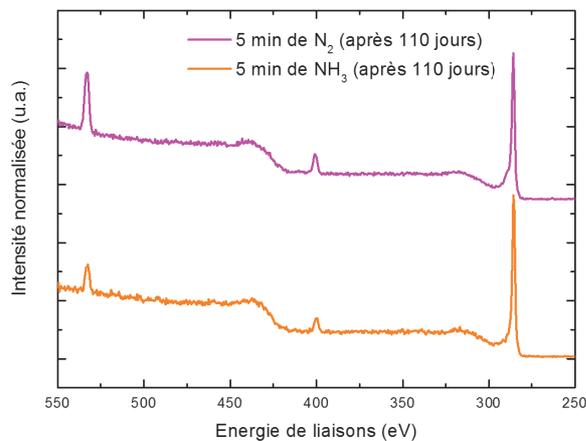


FIGURE 5.20 – Spectres XPS de tapis de NTC fonctionnalisé par N₂ et NH₃ réalisés 110 jours après le traitement plasma

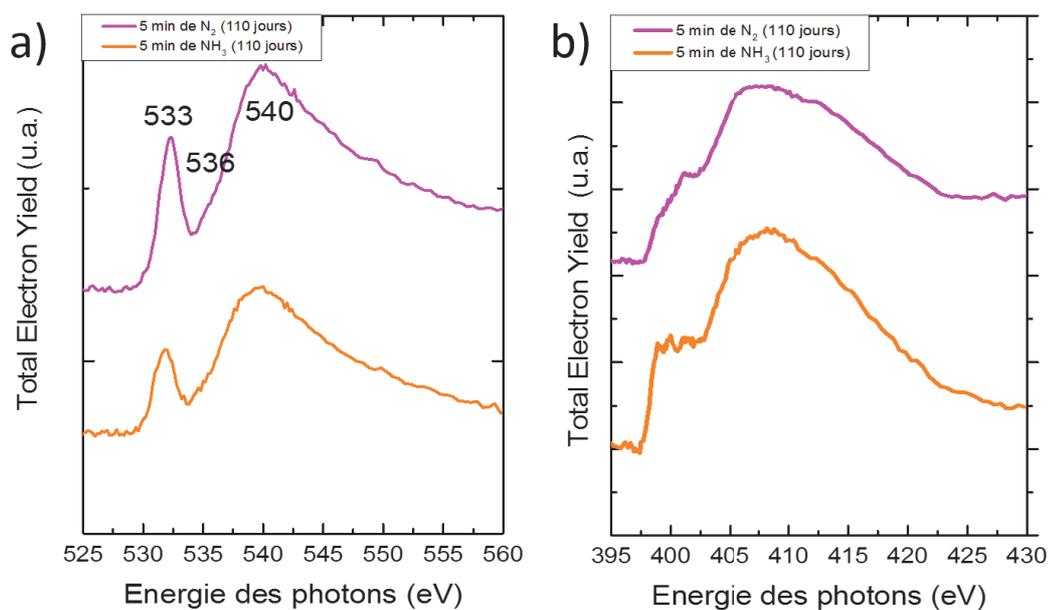


FIGURE 5.21 – Spectres NEXAFS O K edge et N K edge de tapis de NTC fonctionnalisés par N₂ et NH₃ réalisés 110 jours après le traitement plasma

5.6 Fonctionnalisation non-covalente par des alcools (IPA ou éthanol)

La porosité des NTC est généralement supérieure à 90 % [228], [288]. Ce faible volume utile empêche souvent l'utilisation totale de l'énorme potentiel des NTC dans de nombreuses applications, comme l'utilisation de NTC en tant que conducteurs thermiques et électriques [289]. Afin d'augmenter ce volume effectif de NTC, des tentatives ont été effectuées en travaillant sur l'ingénierie des couches de catalyseur [290]. Cependant, la fraction de volume des NTC dans le film produit par ces méthodes est encore plus faible qu'un ensemble idéal de NTC placés les uns à côté des autres.

Différentes méthodes de densification, sèches [291] ou humides ont été développées. La plus utilisée est certainement l'immersion dans un liquide, les NTC sont attirés entre eux par les forces de capillarité [288], [292], [293]. Cette procédure a été très étudiée pour différents liquides (acétone, alcool...).

Parallèlement les alcools, comme l'IPA, sont souvent utilisés pour le nettoyage des surfaces dans l'industrie ou dans les laboratoires, leur utilisation est facilitée pour la densification des NTC. Pendant les tests de densification des tapis de NTC, (figure 5.22), nous avons effectué de nombreux tests pour contrôler les caractéristiques chimiques des tapis de NTC.

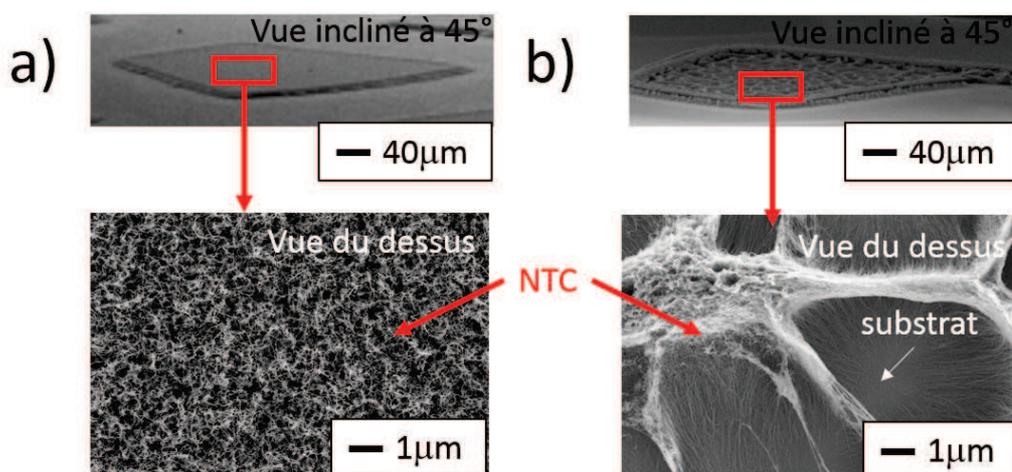


FIGURE 5.22 – Images MEB de tapis de NTC a) avant densification et b) après densification.

Les tests répétés de densification consistent dans le dépôt contrôlé de 10 μL d'IPA (structure de la molécule à la figure 5.23) sur des tapis de NTC de 1x1 cm, d'une densité de ~ 1000 NTC par μm^2 texturés en losange pour faciliter la densification. Les résultats des analyses XPS et NEXAFS sont présentés ci-dessous.

Sur les spectres XPS de la figure 5.24, nous pouvons voir des pics dédoublés pour l'oxygène et le carbone, cependant ces nouveaux pics sont apparus à une énergie supé-

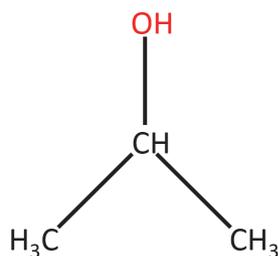


FIGURE 5.23 – Structure de la molécule d'alcool de l'IPA.

rière d'environ 18 eV par rapport aux pics originaux associés aux énergies de liaison du carbone et de l'oxygène. Ces nouveaux pics ne peuvent être attribués aux énergies de liaisons, mais aux électrons Auger émis du fait de l'irradiation au rayonnement X synchrotron.

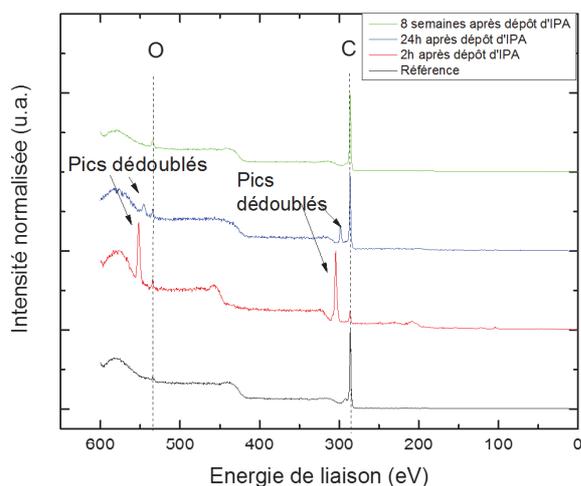


FIGURE 5.24 – Spectres XPS large gamme de NTC avant dépôt de 10 μ L d'IPA, puis 2h, 24h, et 8 semaines après dépôt, les spectres ont été normalisés au pic du carbone, excepté pour le spectre 2h après dépôt d'IPA du fait de la forte intensité du pic dédoublé, ces mesures ont été faites à température ambiante. Remarque : 2h est le temps nécessaire pour obtenir un vide convenable suite au dépôt d'IPA pour l'analyse des NTC.

Les spectres NEXAFS C K edge et O K edge résolus en angle de l'échantillon après le dépôt d'IPA (figure 5.25), montrent clairement les pics typiques des groupes d'alcool : résonance σ (C-H) à 289 eV et résonance σ^* (C-O) à 293 eV, qui dominent l'empreinte digitale de la structure des MWCNT 2h après le dépôt d'IPA. L'empreinte caractéristique des MWCNT réapparaît au fil du temps (visible après 24h), qui redevient comme

à l'initial après 8 semaines.

En regardant la dépendance en angle, on montre l'orientation des groupes fonctionnels à la surface des échantillons. Ainsi la forte dépendance en angle que ce soit pour les spectres NEXAFS C K et O K edge, nous montre l'orientation des molécules d'alcool à la surface des NTC. A 90° , nous voyons plus de similarité avec des NTC bruts, alors qu'en diminuant l'angle, en allant vers les angles d'incidence rasante, nous observons plutôt la dominance de la présence d'alcool. Les spectres O K edge montrent des similarités avec un mélange entre la présence d'alcool et la présence due à l'oxydation des NTC après exposition à l'air. Par exemple, les pics de 523-533 eV sont dus à la présence des liaisons $-C=O$ et $=C=O$, tandis que le pic à 535 eV est associé avec la liaison O-H. Des petits pics à 537,5 eV peuvent être associés aux liaisons C-O.

Après 24 heures, tout comme pour les spectres XPS large gamme, nous pouvons voir la décroissance de l'effet de l'alcool. Ceci est dû à son évaporation. Nous pouvons voir sur les spectres à 90° la forme caractéristique des NTC vierges, tandis que la dépendance en angle des spectres montre toujours la présence de l'alcool.

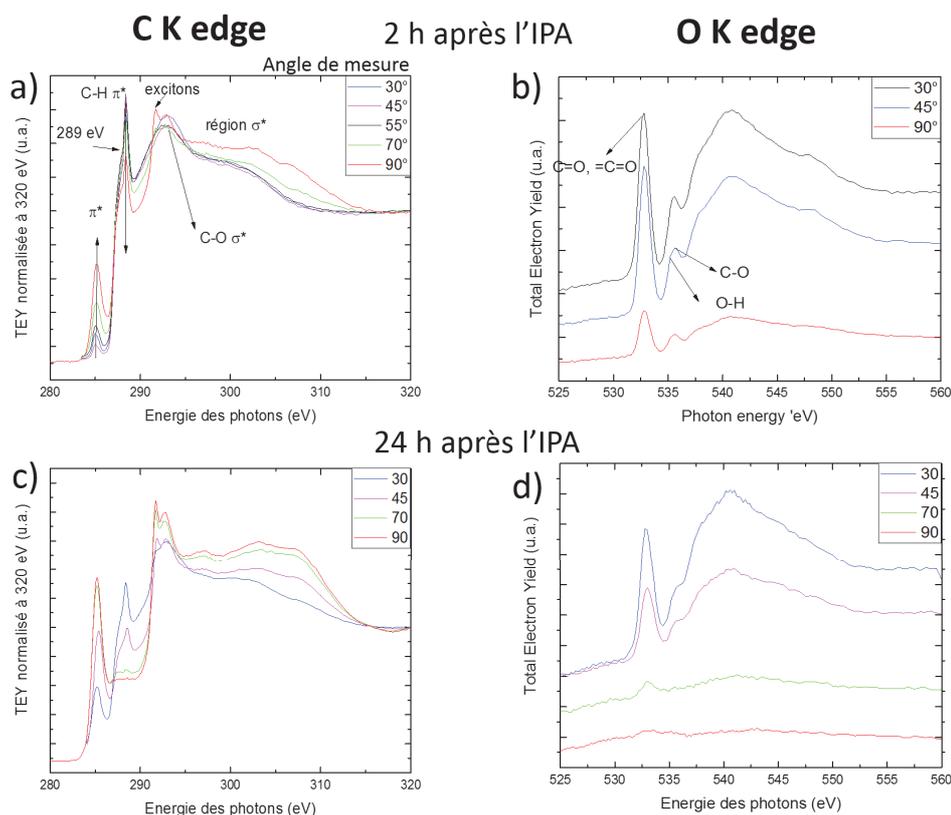


FIGURE 5.25 – Spectres NEXAFS C K edge et O K edge résolus en angle d'un tapis de NTC 2 h et 24 h après immersion dans l'IPA.

Après 8 semaines, nous retrouvons les spectres typiques des NTC bruts sans traitement, déjà montré à la figure 2.10 au chapitre 2. Ainsi l'observation en fil du temps des spectres NEXAFS change du fait de l'évaporation de l'IPA (figure 5.24), pour finalement après une semaine, retrouver l'empreinte caractéristique des NTC, reconnaissable à tout angle. Le comportement inattendu à long terme des spectres chimiques des NTC peut être expliqué par le remplissage des NTC et de l'adsorption de l'alcool favorisé dans le volume par la grande surface développée des NTC. Nous avons observé des comportements similaires entre l'IPA et l'éthanol. Le temps d'évaporation de l'IPA est légèrement supérieur à celui de l'éthanol du fait de la différence de poids moléculaire. L'adsorption de différents gaz ou de vapeurs, ou de liquides sur les NTC est une propriété connue, et cette habilité des NTC à pouvoir adsorber en surface des molécules diverses les positionne pour être d'excellents candidats pour la réalisation de détecteur de gaz ou de vapeurs. Dans notre cas, pour des applications dans la microélectronique, le fait que l'IPA reste présent assez longtemps et change les caractéristiques habituelles de la surface des NTC est un point important à avoir à l'esprit, la densification par alcool doit être suivie par une évaporation par chauffage dans le but de recouvrer les propriétés initiales des NTC.

5.7 Conclusion du chapitre

Les premiers tests de fonctionnalisation par plasma NH_3 et N_2 montrent qu'il est possible de changer le caractère hydrophobe des NTC bruts en caractère hydrophile de façon contrôlée. La stabilité de la fonctionnalisation en fonction du vieillissement des échantillons a été mise en évidence. En choisissant les paramètres optimaux pour les traitements par plasma N_2 et NH_3 , il a été montré que l'hydrophilicité des NTC reste stable pendant au moins 110 jours. Il apparaît que les NTC traités avec N_2 sont plus hydrophiles que ceux traités avec NH_3 . La différence serait due à la quantité d'azote et surtout d'oxygène incorporée dans ces structures.

En réalisant des NTC dopés à l'azote du fait du remplacement de l'hydrogène par de l'ammoniac pendant la croissance, nous avons pu identifier les pics des spectres XPS et NEXAFS d'azote. Par les analyses Raman *in situ*, nous avons vu les modifications induites sur les spectres, et nous pensons que la fonctionnalisation réalisée est une fonctionnalisation covalente sur les sites de défauts. Enfin, nous avons vu l'effet de la fonctionnalisation non covalente par l'alcool et les effets qu'ils pouvaient avoir, montrant que l'alcool est présent pendant quatre semaines après utilisation.

Il serait intéressant de voir si avec des tapis de NTC hydrophiles, le dépôt de métal est facilité tout comme l'adhésion entre ces deux matériaux comme suggéré dans l'article de Lim et al. [74].

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons présenté un procédé de croissance de tapis de nanotubes de carbone (NTC) à partir de catalyseurs de fer et de nickel. L'effort devait porter sur la compréhension des différents mécanismes de croissance selon le couple catalyseur/substrat utilisé. Si des tapis de 20 μm de haut, bien denses sont obtenus régulièrement à partir des nanoparticules de fer de diamètre 30 nm sur SiO_2/Si ou $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ ou Si, ce n'est pas le cas des tapis obtenus à partir du nickel. En effet par la même méthode d'élaboration (démouillage thermique d'une couche très mince de Ni) pour obtenir des nanoparticules et conduire les croissances par PECVD, le diamètre moyen de ces nanoparticules est de l'ordre de 100 nm sur $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ou Si et les tapis de nanotubes sont peu denses et de 2 à 4 μm de haut. Il est apparu difficile d'obtenir des tapis de NTC suffisamment hauts (10 μm) pour l'application envisagée, à savoir le renfort mécanique des interconnexions entre puces.

A partir des résultats de la littérature, nous avons compris que la croissance des nanotubes débutait par une toute première étape de diffusion de carbone dans le catalyseur, jusqu'à obtenir la saturation et l'expulsion de feuillets de graphène. Ainsi pour que cette étape soit la plus efficace possible, il faut un taux de diffusion du carbone dans le catalyseur élevé. Or ce taux est bien plus élevé pour le fer que pour le nickel et augmente avec la diminution de la taille des particules. Sachant que les nanoparticules de nickel sont plus importantes que celles de fer, les conditions pour obtenir un tapis d'au moins 10 μm de haut à partir des catalyseurs de nickel ne sont pas favorables. Notons aussi que l'allongement de la durée de plasma responsable de la croissance des nanotubes, ne change pas le résultat. En effet, on assiste à une saturation de cette croissance due au recouvrement des nanoparticules par du carbone amorphe ou bien graphitisé ne permettant pas aux nanoparticules de continuer à être actives. D'après nos expériences, seule l'élévation de la température de traitement permet d'augmenter la hauteur finale des tapis. Cependant notre but est aussi d'obtenir des tapis de nanotubes à température modérée pour un éventuel transfert de technologie vers des applications en microélectronique de puissance.

En conséquence nous avons ajouté une étape dans notre procédé de préparation des catalyseurs. Classiquement, le dépôt fin métallique sur le substrat est chauffé en face arrière en présence d'un flux d'hydrogène et les nanoparticules sont formées par démouillage du film mince. Afin d'obtenir des nanoparticules de plus petites tailles, cette étape s'est accompagnée d'un plasma d'hydrogène, qui a un effet de pulvérisation

et d'apport de chaleur. C'est ainsi qu'il nous a été possible d'obtenir des croissances comparables avec des catalyseurs Ni ou Fe.

Après croissance, les tapis ont été analysés par méthodes classiques (MEB, Raman, AFM, MET) et de pointe (MET HR, NEXAFS, XPS) pour évaluer leur hauteur, leur densité, la microstructure des nanotubes, leur composition chimique, leur taux de défauts. Les méthodes de pointe nécessitent l'accès à des dispositifs particuliers (MET HR Titan de Karlsruhe, faisceau synchrotron de Berlin) et exigent un savoir-faire, un dossier scientifique de demande ardu pour des créneaux très courts, une enveloppe financière importante et beaucoup de temps.

Alors que les tapis de nanotubes de carbone étaient analysés par spectroscopie Raman *ex situ* au laboratoire CEMHTI sur le même campus, un outil de spectroscopie Raman *in situ* pour suivre nos croissances a été développé. C'est ainsi que nous avons pu suivre les cinétiques de croissance des tapis en fonction des conditions expérimentales (température du porte-substrat, nature du catalyseur et du substrat). Ces résultats ont été publiés pour les croissances sur Fe/Si₃N₄/Si ou Fe/Si en fonction de la température. Cette technique a permis de mettre en évidence l'apport de chaleur par le plasma d'hydrogène sur la couche de catalyseur durant la phase de nanostructuration, et de la quantifier.

Pour s'assurer que les tapis de nanotubes obtenus peuvent être utilisés en interconnexions, leurs propriétés de conduction électrique et thermique ont été évaluées. Il s'avère que ce sont de bons conducteurs. La difficulté concernant l'interprétation de ces résultats sur les propriétés des NTC, vient des différents matériaux utilisés pour permettre la mesure (plots, transducteur) et des interfaces avec le tapis générant des résistances (soit de contact, soit thermique).

Concernant les propriétés mécaniques, il s'avère que les tapis obtenus à partir du catalyseur Ni sont plus résistants si on tente de les arracher de leur substrat, en comparaison aux tapis obtenus au début de la thèse. Les tests suivants ont donc tous été faits sur NTC/Ni/TiN/Si. De tels tapis de nanotubes ont été préparés pour des expériences de nano-indentation permettant de déterminer le module d'Young des tapis en collaboration avec le LMR. Pour cela, il a fallu adapter la méthode en déposant sur les tapis une couche mince d'un matériau suffisamment ductile pour transmettre la force appliquée de la pointe au tapis.

Des assemblages par thermocompression, pour la société ST Microelectronics de Tours, entre différents substrats : Au/Cu, Au/NTC/Cu, Au/NTC/TiN/SiO₂/Si, Au/TiN/SiO₂/Si, alliage/TiN/SiO₂/Si ont été effectués pour tester l'adhésion 2 à 2 des objets, par similitude avec le cas concret d'interconnexions de composants microélectroniques de puissance. Il s'avère que certains couples donnent de bons résultats et que l'utilisation de nanotubes de carbone pour renforcer l'interface puce/embase est envisageable. Il reste cependant à trouver le moyen d'obtenir des NTC de hauteur 10 µm à température de procédé inférieure à 500°C. En effet, tous les tests ont été faits avec des échantillons préparés à 650°C pour avoir une hauteur de tapis correcte. Bien que la possibilité d'obtenir des NTC jusqu'à des températures aussi basses que 480°C ait été démontrée, leur hauteur restait de l'ordre du micromètre.

Les plasmas ont aussi été utilisés pour fonctionnaliser les tapis de nanotubes et leur conférer ainsi des propriétés supplémentaires, notamment les rendre hydrophiles. Ces derniers résultats pourraient faciliter la métallisation des NTC pour l'interconnexion dans la microélectronique, en effet il a été démontré dans la littérature que l'adhésion des métaux avec un matériau est d'autant meilleur que la mouillabilité de ce matériau est grande (ie hydrophile).

Par ailleurs, les résultats de fonctionnalisation permettent aussi d'envisager d'autres applications, comme celles de capteurs d'allergènes ou de micropolluants chimiques dans l'eau. Dans ce cas, les tapis fonctionnalisés (rendus hydrophiles) sont recouverts d'une couche de polymère conducteur et avec leur substrat forment la base conductrice du capteur. Tout élément venant se greffer dessus modifie son impédance et peut être détecté. La sélectivité peut être obtenue à partir d'un anticorps greffé sur le polymère cherchant la molécule à détecter dans le milieu liquide sondé.

Table des figures

1.1	Structure cristallographique à température ambiante de différentes structures carbonées	2
1.2	Représentation schématique des trois classes de nanotubes de carbone . .	3
1.3	Schéma des vecteurs chiraux [23]	4
1.4	Représentation schématique de nanotubes : a) mono-paroi SWCNT, b) bi-parois DWCNT et c) multi-parois MWCNT	4
1.5	Images MET haute résolution et schémas unidimensionnels correspondant aux structures de carbone ordonné observées	5
1.6	Arbre de "famille" des nanoformes primaires de carbone montrant la relation topologique existant entre elles [28]	6
1.7	Images MET HR a) de MWCNT et b) de SWCNT, subissant une torsion en leurs centres, c) Modélisation atomique d'un SWCNT en son centre [53].	12
1.8	Réponse d'un capteur de gaz d'Ar et de CO ₂ réalisé à base de CNT. La tension chute quand le CO ₂ est introduit dans la chambre, à la place de l'Ar. [85], [86]	17
1.9	(a) Schéma du dispositif utilisant des NTC, (b) Micrographie du dispositif montrant les connexions électriques, [85]	18
1.10	Images MEB de tapis de MWCNT sur substrat de silicium	19
1.11	Exemples d'architectures utilisées (schéma et image MEB) utilisant des NTC	20
1.12	Schéma général de classification des techniques d'élaboration des NTC selon la description donnée dans le manuscrit au paragraphe 1.4.	22
1.13	Les 3 étapes possibles dans le mécanisme VLS	25
1.14	Images MET <i>in situ</i> d'un NTC individuel	26
1.15	Image MET HR d'une particule de Fe encapsulée dans un nanotube . . .	27
1.16	Schéma de diffusion du carbone dans les NP pour la croissance des MWCNT	28
1.17	Schéma de la croissance de tapis de NTC, (a-f) phénomène possible en relation avec la fin de la croissance	29
1.18	Mécanisme d'alignement des NTC proposé par Merkulov et al. [155] prenant en compte les contraintes appliquées sur le catalyseur.	31
1.19	Mécanisme pour la croissance "Tip" et "Base" growth	32
1.20	Photographie d'un système de packaging assemblé et schéma d'un triac .	36
1.21	Illustration des niveaux de packaging en électronique	37

1.22	Exemples de schémas de coupes transversales de structures de module de puissance	40
2.1	Images de différents substrats utilisés	44
2.2	a) Image AFMun dépôt de Ni sur Si, b) profil de hauteur associé	47
2.3	Récapitulatif des étapes de procédé d'élaboration des NTC au GREMI	51
2.4	Schéma du dispositif d'élaboration des NTC en vue de dessus	52
2.5	Schéma du dispositif d'élaboration des NTC en perspective	54
2.6	Exemple de profil de montée de température pour 15 expériences à 650°C	55
2.7	Images IR et optiques du porte-substrat	56
2.8	Photographie du TEM Titan du KIT, ainsi que des chercheurs	61
2.9	a) Diagramme du potentiel effectif d'un ensemble de molécules diatomiques et son spectre NEXAFS correspondant, b et c) Schéma de l'origine de la dépendance angulaire de la résonance NEXAFS	65
2.10	Spectres NEXAFS pour différents angles d'incidence θ des structures ordonnées de carbone suivante : a) Graphène, b) Graphite, c) SWCNT [187] et d) MWCNT	66
2.11	Spectre typique NEXAFS de MWCNT produits par PECVD à 700°C	67
2.12	Spectre schématique de la lumière diffusée [200]	70
2.13	Interaction photon matière [201]	71
2.14	Spectres Raman de plusieurs structures de carbone sp^2 [202]	72
2.15	Spectre Raman caractéristique à 514.5 nm	73
2.16	Spectres Raman de NTC du même échantillon réalisés à 514.5 nm et à 633 nm illustrant l'effet de luminescence	75
2.17	Schéma de l'interaction laser/matière, dans le cas général, et dans le cas de deux possibilités de volume sondé de tapis de NTC par spectroscopie Raman	76
2.18	Images optiques a) du masque ayant servi au dépôt des plots, b) des plots d'or sur des tapis de NTC sur substrats TiN/SiO ₂ /Si, Images MEB c) du dessus d'un plot d'or, d) du dépôt d'or sur les NTC [13]	77
2.19	Schéma des deux configurations adoptées pour les mesures électriques des NTC suivant la nature isolante a) ou conductrice b) du substrat	78
2.20	Schéma du dispositif expérimental utilisant la photothermie pulsée	79
2.21	Courbe d'étalonnage du PIR	80
2.22	Schéma de principe d'une nano-indentation et courbe typique (force, pénétration)	81
2.23	Représentation schématique d'un essai de nano-indentation sur un ensemble revêtement/substrat	83
2.24	Nano-indenteur Micro Materials L ^{td} utilisé pour l'étude [212], [211]	85
2.25	Schéma de l'équilibre des tensions de surface entre une goutte et un substrat	86
2.26	Schéma du dispositif d'acquisition de l'angle de goutte	87
3.1	Diamètres moyens des NP de catalyseur et hauteurs moyennes des tapis de NTC obtenus utilisant le procédé de l'article [14]	90

3.2	Solubilité du carbone dans le fer et dans le nickel à la température de fusion du métal en fonction du diamètre des particules, [148].	92
3.3	Modèle proposée par Sengupta et al. : "bamboo-like" vs "MWCNT"	93
3.4	Hauteurs moyennes des tapis de NTC utilisant le procédé PECVD décrit dans l'article [14]	95
3.5	Spectres NEXAFS d'échantillons au tout début de la croissance de NTC pour le catalyseur Fe/Si ₃ N ₄ /Si réalisés avec un angle de 55°	97
3.6	Spectres NEXAFS d'échantillon Fe/Si ₃ N ₄ /Si VS Ni/TiN/SiO ₂ /Si	98
3.7	Images MET HR de NP de Fe entouré de feuillet de graphène après 3s de croissance PECVD a) et b), et de NTC crus à partir de Ni/TiN/SiO ₂ /Si avec 1 min de croissance c) et d).	99
3.8	Graphique représentant l'évolution de la hauteur des NTC, I _D /I _G , I _{2D} /I _G en fonction de la température de croissance des NTC	101
3.9	Schéma du dispositif Raman <i>in situ</i> installé sur le réacteur PECVD . . .	103
3.10	Représentation des spectres bruts Raman <i>in situ</i> des tapis de NTC, de la cartographie, de la cinétique et des sections MEB d'un tapis de NTC élaborés à 675°C	104
3.11	a) Graphique représentant le signal Raman du silicium normalisé en bleu, rapport I _D /I _G en vert et du signal du pic G normalisé en rouge en fonction du temps de PECVD, b) et la courbe de température en fonction du temps de PECVD, c) Spectres Raman à 15 min de croissance et à 30 min. d) Image MEB du tapis obtenu incliné à 45°.	106
3.12	Représentation des spectres Raman en fonction du temps de PECVD des tapis de NTC avec Fe/Si à 550°C	109
3.13	Raman <i>in situ</i> du Fe/Si : effet de la température	110
3.14	Images MEB des tapis de NTC sur différents substrats suite à la restructuration avec plasma H ₂	113
3.15	Graphique représentant la hauteur des NTC obtenus sur les différents substrats	114
3.16	Image MEB inclinée à 45° d'un substrat de silicium recouvert de 3 micromètres d'AlCu a) et du même substrat après croissance de NTC suite au procédé utilisant un plasma H ₂ pour la restructuration	116
3.17	Résultats MEB des tapis obtenus par les expériences décrites dans le tableau 3.1, la température de procédé était 650°C	117
3.18	a) Graphique représentant les hauteurs moyennes déterminées au MEB pour une série de manipulations des expériences de numéros 355 à 360, ainsi que les images MEB typiquement obtenues des tapis de NTC sur les substrats de TiN.SiO ₂ /Si b) et de Si 100c)	118
3.19	Cinétiques de croissance de NTC obtenus par spectroscopie Raman <i>in situ</i> , MEB en fonction de la température	120

3.20	a) Graphique représentant les rapports I_D/I_G et I_{2D}/I_G en fonction des températures de PECVD ainsi que les spectres Raman correspondant b) des tapis de NTC sur substrats de TiN/SiO ₂ /Si, c) Spectres NEXAFS des tapis pour les différentes températures	122
3.21	Images (microscope optique) a) et b), MEB c) et d), des surfaces d'embase en cuivre recouvertes de 50 nm de Ti a) et c), et d'embase en cuivre b) et d).	123
3.22	Images MEB des tapis de NTC et de leurs embases en Cu et recouvert de Ti	124
3.23	Images MEB inclinées à 45° d'échantillons initialement recouverts de nickel ayant subi un procédé complet de croissance de NTC mais a) n'ayant pas reçu de prétraitement plasma H ₂ , b) avec prétraitement plasma H ₂ mais initialement oxydés à l'air, c) avec prétraitement plasma H ₂ ayant été gardé sous vide poussé avant restructuration et croissance. L'échelle est commune au trois images.	126
3.24	a) et b) Cinétique de croissance observée par le dispositif Raman <i>in situ</i> pour deux températures avec et sans prétraitement plasma H ₂ . Les traits pleins correspondent à la courbe de tendance réalisée en faisant la moyenne glissante sur 5 points. c) Hauteurs MEB et I_D/I_G correspondantes, d) Images MEB correspondant aux deux températures de procédé avec ou sans prétraitement plasma H ₂	128
3.25	a) Graphique représentant l'évolution de la position de la raie Raman du silicium en fonction de la température du porte-substrat, en rouge la courbe expérimentale, en noir les données tirées de [244], et en vert les points de l'expérience faite pour évaluer l'influence du traitement plasma, b) Évolution de la position du pic de silicium en fonction des instants de prise des spectres	130
3.26	Images MEB inclinées à 45° de tapis de NTC a) sans dépôt de Ni, et b) initialement recouvert de 10 nm ± 1 nm de Ni. Le procédé d'élaboration est celui qui utilise les paramètres décrits au tableau 3.2.	131
4.1	Images MEB des tapis de NTC inclinées à 45°, a) sur TiN/SiO ₂ /Si, et b) sur embase en Cu recouvert de Ti	133
4.2	Résultats des mesures du module d'Young réduit, pour 3 échantillons de silicium recouverts d'aluminium, a) modules d'Young réduits mesurés et calculés en utilisant la relation 4.1, b) correspond à l'image MEB inclinée à 45° typique d'un dépôt d'Al/Si	136
4.3	Résultats des mesures du module d'Young réduit des NTC	136
4.4	Images MEB des tapis de NTC avec un plot d'or, avec un zoom des tapis métallisés et un zoom des tapis vus du dessus.	139

4.5	Simulation de la répartition des équipotentiels dans la mesure électrique pour une même densité de courant sur deux substrats de NTC a) conducteur et b) isolant respectant les facteurs d'échelle pour les épaisseurs, et pour les conductivités en assumant que la conductivité des NTC est plus grande que celle des autres couches. L'injection du courant se fait par le plot 1 et ressort par le plot 4. La mesure de tension est réalisée entre les plots 2 et 3.	140
4.6	Caractéristiques courant-tension des dispositifs simples de : a) substrat de TiN/SiO ₂ /Si avec 4 plots d'or, b) NTC/TiN/SiO ₂ /Si en configuration substrat "conducteur", c) NTC/TiN/SiO ₂ /Si en configuration substrat "isolant"	143
4.7	Images MEB a) et b), inclinée à 45° de tapis de NTC élaborés sur TiN/SiO ₂ /Si recouvert de 400 nm de Ti, c) Image MEB de tapis de NTC élaborés avec Fe recouverts de 600 Ti [13]	144
4.8	Mesure temporelle de la température de surface du Ti/NTC pour une fluence de 50 mJ/cm ² et la courbe simulée avec le modèle	145
4.9	a) Schéma de principe de la thermocompression entre des nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNT) et un substrat cible, b) Image MEB de l'interface entre les VACNT et le métal après thermocompression, c) Image MEB à fort grandissement de l'interface VACNT/Métal après thermocompression, [248].	149
4.10	Schémas et photographies des configurations des dispositifs essayées.	150
4.11	Images MEB inclinées à 45° du dispositif I assemblé : a) Interface Métal/Métal, b) Schéma du dispositif assemblé, c) Interface Métal/NTC et NTC/TiN/SiO ₂ /Si	151
4.12	Propositions de design pour l'amélioration de la tenue mécanique	152
5.1	Images MET HR de fullerènes C ₆₀ diffusant spontanément dans un SWCNT de 1.4 nm de diamètre, a) à 0 s, b) à 30 s et c) 60 s, [253]	154
5.2	Représentation schématique d'exemples de défauts dans un feuillet de graphène	156
5.3	Possibilités des fonctionnalisations covalentes : A) sur les parois externes, B) sur les sites de défauts ; et non-covalentes : C) avec un surfactant, D) avec un polymère enroulé ("polymer wrapping") et à l'intérieur des NTC : E) avec des fullerènes [269]	157
5.4	a) Exemples de groupes fonctionnels pouvant être ajoutés sur les NTC, b) Représentation schématique de quelques exemples des positions de dopage et/ou de "greffage" des groupements fonctionnels azotés pouvant se fixer sur un feuillet de graphène suite au dopage et/ou à la fonctionnalisation [270]	158
5.5	Etats possibles pour expliquer la super-hydrophobicité : a) l'état de Cassie, la goutte repose sur le sommet des aspérités, b) l'état de Wenzel, le liquide épouse la surface solide	159

5.6	Images des plasmas de N ₂ a) et NH ₃ b) pendant la fonctionnalisation d'échantillons de NTC et de graphène, exemples donnés pour une puissance : 30 W, distance inter-électrode : 7 cm, pression : ~1 mbar.	160
5.7	Images d'angle de goutte de substrat de TiN :SiO ₂ /Si a) avant croissance des NTC (caractère hydrophile), b) après croissance des tapis de NTC (caractère super-hydrophobe), c) Clichés d'une goutte d'eau dévalant un tapis de NTC incliné à 45°	161
5.8	Exemple de résultats pour les paramètres plasma N ₂ suivant : Puissance (P) : 3 W, pression (p) : 0.5 mbar, distance inter-électrode (d _{i-e}) : 5 cm, a) Mesure de l'angle de goutte des tapis de NTC en fonction du temps de traitement plasma de N ₂ , b) Spectres des tapis de NTC sans et après 30 s de traitement plasma : XPS large gamme et c) NEXAFS C K edge	163
5.9	Spectres NEXAFS N K edge de trois structures de carbone différentes : graphène, NTC, et nanoparticules de carbone amorphe traitées par plasma N ₂ (P : 3 W, p : 0.5 mbar, d _{i-e} : 5 cm, tps : 30 s)	164
5.10	Spectres NEXAFS O K edge des NTC non traités et traités par plasma N ₂ (3 W, p : 0.5 mbar, 20 sccm, d _{i-e} : 5 cm, tps : 30 s)	165
5.11	a) Spectres XPS HR sur des NTC traités par plasma après 3 scans, après 10 scans, b) Images de mesures d'angle de goutte des NTC avant, juste après, et 6 mois après traitement plasma de N ₂ , , paramètres plasma N ₂ ; P : 3 W, p : 0.5 mbar, 20sccm, d _{i-e} : 5 cm	166
5.12	Evolution de l'angle de contact et des spectres XPS	167
5.13	Spectres NEXAFS C K edge pour différents temps de traitement de plasma N ₂	168
5.14	Spectres NEXAFS O et N K edge à différents temps de traitement de plasma N ₂	169
5.15	a) Spectres XPS large gamme d'échantillons non traités, traités pendant 5 min et 10 min par plasma NH ₃ , et spectres NEXAFS C K edge correspondants	172
5.16	Spectres NEXAFS N K edge d'échantillons de NTC ayant subi un traitement plasma N ₂ ou NH ₃ de 5 ou 10 min	173
5.17	Spectres XPS large gamme normalisés au pic du carbone et NEXAFS O K edge des échantillons de NTC ayant subi un traitement plasma de 10 min de N ₂ ou de 10 min de NH ₃	174
5.18	Spectres Raman <i>in situ</i> de tapis de NTC, réalisés avant et après la fonctionnalisation par traitement plasma NH ₃ et N ₂ pendant 10 min	174
5.19	Mesures d'angle de contact de 4 tapis de NTC traités par plasma NH ₃ et N ₂	177
5.20	Spectres XPS de tapis de NTC fonctionnalisés par N ₂ et NH ₃ réalisés 110 jours après le traitement plasma	178
5.21	Spectres NEXAFS O K edge et N K edge de tapis de NTC fonctionnalisés par N ₂ et NH ₃ réalisés 110 jours après le traitement plasma	178
5.22	Images MEB de tapis de NTC a) avant densification et b) après densification.	179

5.23	Structure de la molécule d'alcool de l'IPA.	180
5.24	Spectres XPS large gamme de NTC avant dépôt de 10 μ L d'IPA, puis 2h, 24h, et 8 semaines après dépôt	180
5.25	Spectres NEXAFS C K edge et O K edge résolus en angle d'un tapis de NTC 2 h et 24 h après immersion dans l'IPA.	181
1	Courbes de transmission du hublot Raman	223
2	Courbes de transmission du hublot UV	224
1	Méthodologie de correction des spectres Raman par la relation de Bose Einstein. BL signifie Base Ligne (ligne de base).	226
1	C a) Résolution latérale et b) profondeur de champ du dispositif Raman <i>in situ</i> avec un objectif 250 mm	227

Liste des tableaux

1.1	Tableau comparatif des résistivités et conductivités électriques à 300K des NTC de la littérature, du cuivre et du graphite	9
1.2	Tableau comparatif des conductivités thermiques des NTC à celles de quelques matériaux à 300K	11
1.3	Tableau comparatif des valeurs de module d'Young, coefficient de Poisson, contrainte à la rupture rencontrées dans la littérature	14
1.4	Tableau récapitulatif des propriétés étonnantes des nanotubes de carbone.	15
2.1	Tableau récapitulatif des mesures des vitesses de dépôt déterminées par MEB et AFM	47
2.2	Table des références XPS pour les liaisons N 1s et C 1s d'espèces aliphatiques et aromatiques.	63
2.3	Tableau des références NEXAFS pour les liaisons N et C d'espèces aliphatiques et aromatiques	69
2.4	Tableau récapitulatif des modules d'Young des matériaux utilisés [70] et [71]	82
2.5	Tableau récapitulatif des moyens mis à disposition pour la caractérisation des NTC (structurale, morphologique et des propriétés)	88
3.1	Tableau récapitulatif des paramètres ayant varié pour l'étude de l'effet du prétraitement par plasma H ₂	117
3.2	Tableau récapitulatif des paramètres retenus pour la croissance de NTC sur TiN/SiO ₂ /Si utilisant un prétraitement par plasma H ₂	119
4.1	Tableau récapitulatif des paramètres retenus pour la croissance de NTC utilisant un prétraitement par plasma H ₂	134
4.2	Tableau rassemblant les valeurs des modules d'Young des MWCNT reportés dans la littérature et venant de cette étude comparée aux valeurs de matériaux plus communs, et donnant les techniques employées pour leur caractérisation.	138
4.3	Tableau des résistances et résistivités électriques des tapis de NTC	142
4.4	Tableau comparatif des conductivités thermiques des NTC pour quelques matériaux à 300 K	147

- 5.1 Tableau d'identification des pics des liaisons azotées présents suite au traitement plasma sur les spectres NEXAFS N K edge de la figure 5.9. . . 164
- 5.2 Tableau récapitulatif de la variation du rapport I_D/I_G après traitement N_2 et NH_3 175

Bibliographie

- [1] Michael Marchand. *Synthèse in-situ en caractérisation de nanotubes de carbone individuels sous émission de champ*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, Novembre 2009.
- [2] Marc Monthioux and Vladimir L. Kuznetsov. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44(9) :1621 – 1623, 2006.
- [3] Lukyanovich Radushkevich. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fisic Chim*, 26 :88–95, 1952.
- [4] S. Iijima. Helical microtubules of graphite carbon. *Nature*, 354 :56–8, 1991.
- [5] M.S. Dresselhaus. Carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7) :871–872, 1995.
- [6] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, and A.M. Rao. *Carbon Nanotubes*, volume 23 of *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*. Springer Netherlands, 2000.
- [7] Marc Monthioux. *Carbon Meta-Nanotubes : Synthesis, Properties and Applications*. Wiley, 2011.
- [8] Bruno Allard. L'électronique de puissance-bases, perspectives, guide de lecture. *Techniques de l'ingénieur*, pages D3060–1, 2006.
- [9] I Levchenko, K. Ostrikov, D. Mariotti, and A.B. Murphy. Plasma-controlled metal catalyst saturation and the initial stage of carbon nanostructure array growth. *Journal of applied*, 104, 2008.
- [10] M Meyyappan, Lance Delzeit, Alan Cassell, and David Hash. Carbon nanotube growth by pecvd : a review. *Plasma Sources Science and Technology*, 12 :205–216, 2003.
- [11] Chris Bower, Wei Zhu, Sungho Jin, and Otto Zhou. Plasma-induced alignment of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 77(6) :830, 2000.
- [12] Martin S Bell, Kenneth B. K. Teo, Rodrigo G. Lacerda, W. I. Milne, David B. Hash, and M. Meyyappan. Carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Pure Applied Chemistry*, 78 :1117–1125, 2006.
- [13] M Gaillard, H Mbtsi, A Petit, E Amin-Chalhoub, C Boulmer-Leborgne, N Semmar, E Millon, J Mathias, and S Kouassi. Electrical and thermal characterization of

- carbon nanotube films. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 29(4) :041805, 2011.
- [14] M. Gaillard, C. Boulmer-Leborgne, Nadjib Semmar, E. Millon, and Petit. A. Carbon Nanotube growth from meatallic nanoparticles deposited by pulsed-laser deposition on different substrates. *Applied Surface Science*, 258 :9237–9241, 2012.
- [15] M Gaillard, C Kubel, C Boulmer-Leborgne, L Wang, N Semmar, A Petit, and E Millon. High-resolution transmission electron microscope observations of multiwalled carbon nanotube microstructures grown by plasma enhanced chemical vapor deposition. *American Vacuum Society B*, 31 :031805, 2013.
- [16] Sebastien Kouassi. *Synthèse de nanotubes de carbone dans le cadre de la mise en oeuvre de substrats texturs pour l'intgration 3D*. PhD thesis, Université d'Orléans, Juillet 2008.
- [17] Hermane Mbitsi. *Synthèse de nanotubes de carbone pour l'obtention de vias d'interconnexions électriques et de drains thermiques*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2010.
- [18] Eliane Amin Chalhoub. *Etude des processus thermophysiques en régime d'interaction laser/matière nanoseconde par pyro/réfléctométrie rapide*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2010.
- [19] D.R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. 85th ed, 2004-2005.
- [20] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363 :603–605, 1993.
- [21] 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.
- [22] C. T. White, D. H. Robertson, and J. W. Mintmire. Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules. *Phys. Rev. B*, 47 :5485–5488, Mar 1993.
- [23] T. Belin and F. Epron. Characterization methods of carbon nanotubes : a review. *Materials Science and Engineering : B*, 119(2) :105 – 118, 2005.
- [24] X.F. Zhang, X.B Zhang, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, M. Op de Beeck, and J. Van Landuyt. Carbon nanotubes; their formation process and observation by electron microscopy. *Journal of Crystal Growth*, 130 :368–382, 1993.
- [25] Yahachi Saito, Tadanobu Yoshikawa, Shunji Bandow, Masato Tomita, and Takayoshi Hayashi. Interlayer spacings in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 48 :1907–1909, 1993.
- [26] Michael Bretz, Brian G. Demczyk, and Luqun Zhang. Structural imaging of a thick-walled carbon microtubule. *Journal of Crystal Growth*, 141 :304–309, 1994.
- [27] X. Sun, C. H. Kiang, M. Endo, K. Takeuchi, T. Furuta, and M. S. Dresselhaus. Stacking characteristics of graphene shells in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 54 :R12629–R12632, 1996.

-
- [28] Irene Suarez-Martinez, Nicole Grobert, and Christopher P. Ewels. Nomenclature of sp² carbon nanoforms. *Carbon*, 50(2.1.0) :741–747, Jun 2012.
- [29] K. S. Krishnan and N. Ganguli. Large anisotropy of the electrical conductivity of graphite. *Nature*, 144 :667–667, 1939.
- [30] C. Schoenenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, and L. Forro. Interference and interaction in multi-wall carbon nanotubes. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 69 :283–295, 09 1999.
- [31] Ando, Zhao, Shimoyama, Sakai, and Kaneto. Physical properties of multiwalled carbon nanotubes. *International Journal of Inorganic Materials*, 1(1) :77 – 82, 1999.
- [32] Alper Buldum and Jian Ping Lu. Contact resistance between carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 63 :161403, Apr 2001.
- [33] Y.H. Ho, C.P. Chang, F.L. Shyu, R.B. Chen, S.C. Chen, and M.F. Lin. Electronic and optical properties of double-walled armchair carbon nanotubes. *Carbon*, 42(15) :3159 – 3167, 2004.
- [34] Stefan Frank, Philippe Poncharal, Z. L. Wang, and Walt A. de Heer. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, 280 :1744–1746, 1998.
- [35] B.Q. Wei, R Vajtai, and P.M. Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79 :1172–1174, 2001.
- [36] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 382 :54–56, 1996.
- [37] Hugh O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes : properties, processing, and applications*. Noyes, 1995.
- [38] Bhupesh Chandra. *Synthesis and Electronic Transport in Known Chirality Single Wall Carbon Nanotubes*. PhD thesis, Columbia University, 2009.
- [39] Ting Xu, Zhihong Wang, Jianmin Miao, Xiaofeng Chen, and Cher Ming Tan. Aligned carbon nanotubes for through-wafer interconnects. *Applied Physics Letters*, 91 :042108, 2007.
- [40] S.N. Song, X.K. Wang, and R.P.H. Chang. Electronic properties of graphite nanotubules from galvanomagnetic effects. *Physical Review Letters*, 72 :697, 1994.
- [41] J Dijon, Adelin Fournier, Nicolo Chiodarelli, Hanako Okuno, Helen Le Poche, and Raphael Ramos. Ultra high density carbon nanotubes for advanced interconnects and thermal management. In *First International Workshop on nanopackaging, Grenoble, France*, 2013.
- [42] Jianwei Che, Tahir Cagin, and William A Goddard III. Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 11(2) :65, 2000.
- [43] Savas Berber, Young-Kyun Kwon, and David Tománek. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :4613–4616, May 2000.

- [44] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, and C. N. Lau. Extremely high thermal conductivity of graphene : Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Applied Physics Letters*, 92(15) :151911, 2008.
- [45] Alexander Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Supersuper thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano*, 8 :902–907, 2008.
- [46] T.R. Anthony, W.F. Banholzer, J.F. Fleischer, and Lanhua Wei. Thermal conductivity of isotopically enriched 12c diamond. *Physical Review B*, 42 :1104–111, 1990.
- [47] Amin-Chalhoub, Wattieaux, Semmar, Gaillard, and Petit. Improvement of the identification of multiwall carbon nanotubes carpet thermal conductivity by pulsed photothermal method. *Journal of Applied Physics*, 112 :094322, 2012.
- [48] D.J. Yang. Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 66 :1654401, 2002.
- [49] W Yi, L Lu, Zhang Dian-Lin, Z.W. Pan, and S.S Xie. Linear specific heat of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 59 :9015, 1999.
- [50] Motoo Fujii, Xing Zhang, Huaqing Xie, Hiroki Ago, Koji Takahashi, Tatsuya Ikuta, Hidekazu Abe, and Tetsuo Shimizu. Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :065502, Aug 2005.
- [51] Joshua P. Small, Li Shi, and Philip Kim. Mesoscopic thermal and thermoelectric measurements of individual carbon nanotubes. *Solid State Communications*, 127(2) :181 – 186, 2003. Quantum Phases at the Nanoscale.
- [52] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :215502, Oct 2001.
- [53] Sumio Iijima, Charles Brabec, Amitesh Maiti, and Jerzy Bernholc. Structural flexibility of carbon nanotubes. *The Journal of chemical physics*, 104(5) :2089–2092, 1996.
- [54] G. Dereli and C. Ozdogan. Structural stability and energetics of single-walled carbon nanotubes under uniaxial strain. *Phys. Rev. B*, 67 :035416, Jan 2003.
- [55] BI Yakobson, MP Campbell, CJ Brabec, and J Bernholc. High strain rate fracture and c-chain unraveling in carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, 8(4) :341–348, 1997.
- [56] Eric W. Wong, Paul E. Sheehan, and Charles M. Lieber. Nanobeam mechanics : Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 277(5334) :1971–1975, 1997.
- [57] Jean-Paul Salvetat, Andrzej J. Kulik, Jean-Marc Bonard, G. Andrew D. Briggs, Thomas Stockli, Karine Metenier, Sylvie Bonnamy, François Beguin, Nancy A. Burnham, and Laslo Forro, L. Elastic modulus of ordered and disordered multi-walled carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 11(2) :161–165, 1999.

-
- [58] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381 :678–680, 1996.
- [59] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B*, 58 :14013–14019, Nov 1998.
- [60] B.G. Demczyk, Y.M. Wang, J Cumings, M. Hetman, W Han, A Zettl, and R.O. Ritchie. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering A*, 334 :173–178, 2002.
- [61] Min-Feng Yu, Oleg Lourie, Mark J. Dyer, Katerina Moloni, Thomas F. Kelly, and Rodney S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453) :637–640, 2000.
- [62] Sishen Xie, Wenzhi Li, Zhengwei Pan, Baohe Chang, and Lianfeng Sun. Mechanical and physical properties on carbon nanotube. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(7) :1153 – 1158, 2000.
- [63] Min-Feng Yu, Bradley S. Files, Sivaram Arepalli, and Rodney S. Ruoff. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :5552–5555, Jun 2000.
- [64] G. Overney, W. Zhong, and D. Tomanek. Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules. *Zeitschrift fur Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 27(1) :93–96, 1993.
- [65] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio. Elastic properties of c and bxcynz composite nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4502–4505, May 1998.
- [66] Jian Ping Lu. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. *Physical Review Letters*, 79(7) :1297, 1997.
- [67] K.T. Kashyap and R.G. Patil. On young s modulus of multi-walled carbon nanotubes. *Bulletin of Materials Science*, 31(2) :185–187, 2008.
- [68] I. Palaci, S. Fedrigo, H. Brune, C. Klinke, M. Chen, and E. Riedo. Radial elasticity of multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :175502, May 2005.
- [69] K.I. Tserpes and A. Chanteli. Parametric numerical evaluation of the effective elastic properties of carbon nanotube-reinforced polymers. *Composite Structures*, 99(0) :366 – 374, 2013.
- [70] A.C. Fisher-Cripps. *Nanoindentation*. Springer-Verlag New York, 2004.
- [71] T.P. Weihs, S. Hong, J.C. Bravman, and W.D. Nix. Mechanical deflection of cantilever microbeams : A new technique for testing the mechanical properties of thin films. *Journal of Materials Research*, 3 :931–942, 1988.
- [72] Matthew Hopcroft, William D. Nix, and Thomas W. Kenny. growth the young's modulus of silicon ? *Journal of Microelectromechanical systems*, 19 :229–238, 2010.
- [73] P. W. Chiu, G. S. Duesberg, U. Dettlaff-Weglikowska, and S. Roth. Interconnection of carbon nanotubes by chemical functionalization. *Applied Physics Letters*, 80(20) :3811–3813, 2002.

- [74] Seong Chu Lim, Jin Ho Jang, DongJae Bae, Gang Hee Han, Sunwoo Lee, and In-Seok and Young Hee Lee Yeo. Contact resistance between metal and carbon nanotube interconnects : Effect of work function and wettability. *Applied Physics Letters*, 95 :264103, 2009.
- [75] J. Berndt, H. Acid, E. Kovacevic, C. Cachoncinlle, Th. Strunskus, and L. Boufendi. Deposition and tuning of nanostructured hydrocarbon deposits : From superhydrophobic to superhydrophilic and back. *Journal of Applied Physics*, 113 :3302, February 2013.
- [76] Mehmet Yola and Necip Atar. Anovel voltammetric sensor based on gold nanoparticles involved in p-aminothiophenol functionalized multi-walled carbon nanotubes : Application to the simultaneous determination of quercetin and rutin. *Electrochimica Acta*, 119 :24–31, 2014.
- [77] Mengli Zhao, Ye Cao, Xiaoqi Liu, Jianhua Deng, Dejun Li, and Hanqing Gu. Effect of nitrogen atomic percentage on n+ bombarded mwcnts in cytocompatibility and hemocompatibility. *Nanoscale*, 9 :142, 2014.
- [78] 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.
- [79] 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.
- [80] Cees Dekker, Sander J. Tans, and Alwin R. M. Verschueren. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393 :49–52, 5 1998.
- [81] Franz Kreupl. Electronics : The carbon-nanotube computer has arrived. *Nature*, 501 :495–496, 9 2013.
- [82] 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.
- [83] 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 nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection. *Nano Letters*, 3(3) :347–351, 2003.
- [84] 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.
- [85] K.E. Aasmundtveit, 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.
- [86] Huy Quoc Nguyen, Bao Quoc Ta, Nils Hoivik, Einar Halvorsen, and Knut E. Aasmundtveit. [ieee 2013 ieee 13th international conference on nanotechnology (ieeenano) - beijing, china (2013.08.5-2013.08.8)] 2013 13th ieee international conference

- on nanotechnology (ieee-nano 2013) - carbon nanotube based gas sensor for expiration detection of perishable food. *IEEE 2013*, - :-, 2013.
- [87] Xianhong Rui, Aishwarya Parasuraman, Weiling Liu, Dao Hao Sim, Huey Hoon Hng, Qingyu Yan, Tuti Mariana Lim, and Maria Skyllas-Kazacos. Functionalized single-walled carbon nanotubes with enhanced electrocatalytic activity for redox reactions in vanadium bromide redox flow batteries. *Carbon*, 64 :464–471, Nov 2013.
- [88] Xie and Lian Gao. Characterization of a manganese dioxide/carbon nanotube composite fabricated using an in situ coating method. *Carbon*, 45 :2365–2373, 2007.
- [89] M. Fayolle, J. Pontcharra, J. Dijon, A. Fournier, H. Okuno, E. Quesnel, V. Muffato, C. Jayet, J.F. Lugand, P. Gautier, L. Vandroux, S. Huet, H. Grampeix, K. Yckache, D. Mariolle, and T. Billon. Innovative scheme for selective carbon nanotubes integration in via structures. *Microelectronic Engineering*, 88(5) :833 – 836, 2011. The 2010 International workshop on Materials for Advanced Metallization - MAM 2010 The 2010 International workshop on Materials for Advanced Metallization.
- [90] N. Chiodarelli, A. Fournier, H. Okuno, and J. Dijon. Carbon nanotubes horizontal interconnects with end-bonded contacts, diameters down to 50 nm and lengths up to 20 μ m. *Carbon*, 60 :139 –145, 2013.
- [91] Johannes Vanpaemel, Masahito Sugiura, Yohan Barbarin, Stefan De Gendt, Zsolt Tokei, Philippe M. Vereecken, and Marleen H. van der Veen. Growth and integration challenges for carbon nanotube interconnects. *Microelectronic Engineering*, 120 :188–193, Oct 2013.
- [92] Boris P. Tarasov, Vyacheslav E. Muradyan, Yuri M. Shul’ga, Elena P. Krinichnaya, Nina S. Kuyunko, Oleg N. Efimov, Elena D. Obratsova, Dmitry V. Schur, Jan Petter Maehlen, Volodymyr A. Yartys, and Hong-Jen Lai. Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with co ni and yni₂ catalysts. *Carbon*, 41(7) :1357 – 1364, 2003.
- [93] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, and R.E. Smalley. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 243(1-2) :49 – 54, 1995.
- [94] D. Laplaze, P. Bernier, W.K. Maser, G. Flamant, T. Guillard, and A. Loiseau. Carbon nanotubes : The solar approach. *Carbon*, 36(5-6) :685 – 688, 1998. European Materials Research Society 1997 Meeting, Symposium A : Fullerenes and Carbon based Materials.
- [95] Cheol Jin Lee, Dae Woon Kim, Tae Jae Lee, Young Chul Choi, Young Soo Park, Young Hee Lee, Won Bong Choi, Nae Sung Lee, Gyeong-Su Park, and Jong Min Kim. Synthesis of aligned carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 312 :461–468, 1999.
- [96] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers. *Carbon*, 14(2) :133 – 135, 1976.

- [97] Choon-Ming Seah, Siang-Piao Chai, and Abdul Rahman Mohamed. Synthesis of aligned carbon nanotubes. *Carbon*, 49(14) :4613 – 4635, 2011.
- [98] Célia Castro. *Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés : relation catalyseur - nanotube*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI (17/12/2009), Martine Mayne-L’Hermite (Dir.), 2009.
- [99] C Castro, M. Pinault, S. Coste-Leconte, D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, and M. Mayne-L’Hermite. Dynamics of catalyst particle formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition. *Carbon*, 48 :3807–3816, 2010.
- [100] Mehrnoush Khavarian, Siang-Piao Chai, Soon Huat Tan, and Abdul Rahman Mohamed. Effects of temperature on the synthesis of carbon nanotubes by FeCl_3 as a floating catalyst precursor. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 19(6) :575–583, 2011.
- [101] Mathieu Pinault, Vincent Pichot, Hicham Khodja, Pascale Launois, Cécile Reynaud, and Martine Mayne-L’Hermite. Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers. *Nano Letters*, 5(12) :2394–2398, 2005.
- [102] P Boulanger, L Belkadi, J Descarpentries, D Porterat, E Hibert, A Brouzes, M Mille, S Patel, M Pinault, C Reynaud, M Mayne-L’Hermite, and J M Decamps. Towards large scale aligned carbon nanotube composites : an industrial safe-by-design and sustainable approach. *Journal of Physics : Conference Series*, 429(1) :012050, 2013.
- [103] Eric Minoux. *Sources électroniques à base de nanotubes de carbone - Application aux tubes amplificateurs hyperfréquence*. Theses, Ecole Polytechnique X, April 2006.
- [104] J.S Gao, K Umeda, K Uchino, H Nakashima, and K Muraoka. Control of sizes and densities of nano catalysts for nanotube synthesis by plasma breaking method. *Materials Science and Engineering : B*, 107(2) :113 – 118, 2004.
- [105] Cantoro, Hofmann, Mattevi, Pisana, Parvez, Fasoli, Ducati, Scardaci, Ferrari, and Robertson. Plasma restructuring of catalysts for chemical vapor deposition of carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 105 :064304, 2009.
- [106] Michael J. Behr, E. Ashley Gaulding, K. Andre Mkhoyan, and Eray S. Aydil. Effect of hydrogen on catalyst nanoparticles in carbon nanotube growth. *Journal of Applied Physics*, 108(5) :053303, 2010.
- [107] Rizk, Assouar, De Poucques, Alnot, and Bougdira. Controlled Nanostrucuration of Catalyst Particles for Carbon Nanotubes Growth. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 :8718–8723, 2009.
- [108] S.K. Srivastava, V.D. Vankar, and V. Kumar. Effect of hydrogen plasma treatment on the growth and microstructures of multiwalled carbon nanotubes. *Nano-Micro Letters*, 2(1) :42–48, 2010.

-
- [109] Wolter, Levchenko, Kersten, and Ostrikov. Hydrogen in plasma-nanofabrication : Selective control of nanostructure heating and passivation. *Applied Physics Letters*, 96 :133105, 2010.
- [110] Vinay S. Medhekar. *Growth of Carbon Nanotubes on Model and Supported Catalysts*. PhD thesis, Faculty of Worcester Polytechnic Institute, 2004.
- [111] A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures : Controlled synthesis and directed assembly. *Journal of Applied Physics*, 97 :041301, 2005.
- [112] Knut E Aasmundtveit, Bao Q Ta, Liwei Lin, Einar Halvorsen, and Nils Hoivik. Direct integration of carbon nanotubes in si microstructures. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 22(7) :074006, 2012.
- [113] Bao Q. Ta, Tormod B. Haugen, Nils Hoivik, Einar Halvorsen, and Knut E. Aasmundtveit. Local synthesis of carbon nanotubes in silicon microsystems : The effect of temperature distribution on growth structure. *Materials*, 6(8) :3160–3170, 2013.
- [114] D Christensen, O Englander, K Jongbaeg, and L Lin. Room temperature local synthesis of carbon nanotubes. *EEE Conf. on Nanotechnology*, 2 :581–584, 2003.
- [115] Ongi Englander, Dand Christensen, and Liwei Lin. Local synthesis of silicon nanowires and carbon nanotubes on microbridges. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :4797–4799, 2003.
- [116] Satoshi Yasuda, Don N. Futaba, Takeo Yamada, Junichi Satou, Akiyoshi Shibuya, Hirokazu Takai, Kouhei Arakawa, Motoo Yumura, and Kenji Hata. Improved and large area single-walled carbon nanotube forest growth by controlling the gas flow direction. *ACS Nano*, 3, 2009.
- [117] Patole, Alegaonkar, Lee, and Yoo. Optimization of water assisted chemical vapor deposition parameters for super growth of carbon nanotubes. *Carbon*, 46 :1987–1993, 2008.
- [118] Kenji Hata, Don Futaba, Kohei Mizuno, Tatsumi Namai, Motoo Yumura, and Sumio Iijima. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 306 :1362–1364, 2004.
- [119] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 90(10) :5308–5317, 2001.
- [120] M.A. Guillorn, T. E. McKnight, A. Melechko, V. I. Merkulov, P. F. Britt, D. W. Austin, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson. Individually addressable vertically aligned carbon nanofiber-based electrochemical probes. *Journal of Applied Physics*, 91 :3824, 2002.
- [121] Marafee, Changjun Liu, Genhui Xu, Richard Mallinson, and Lance Lobban. An Experimental Study on the Oxidative Coupling of Methane in a Direct Current

- Corona Discharge Reactor over Sr/La₂O₃Catalyst. *Industrial Engineering and Materials Science*, 36 :632–637, 1997.
- [122] Li, Hu, Wang, Wu, and Chen. Low-temperature synthesis of carbon nanotubes using corona discharge plasma reaction at atmospheric pressure. *Journal of materials science letters*, 22 :1223–1224, 2003.
- [123] M Belmahi, L Le Brizoual, M.B. Assouar, T Tusch, M. Vergnat, J. Bougdira, and P. Alnot. Experimental study of a pulsed microwave plasma assisted chemical vapour deposition of carbon nanotubes. *Physica status solidi*, 202 :2079–2084, 2005.
- [124] K Bartsch and A Leonhardt. An approach to the structural diversity of aligned grown multi-walled carbon nanotubes on catalyst layers. *Carbon*, 42(8-9) :1731–1736, Jan 2004.
- [125] H. Chatei, M. Belmahi, M.B. Assouar, L. Le Brizoual, P. Bourson, and J. Bougdira. Growth and characterisation of carbon nanostructures obtained by MPACVD system using CH₄/CO₂ gas mixture. *Diamond and Related Materials*, 15(4-8) :1041–1046, Apr 2006.
- [126] Sanjay K. Srivastava, A.K. Shukla, V.D. Vankar, and V. Kumar. Growth, structure and field emission characteristics of petal like carbon nano-structured thin films. *Thin Solid Films*, 492(1-2) :124 – 130, 2005.
- [127] A. Tailleur. *Synthèse par procédé plasma et caractérisation de nanotubes : étude des mécanismes de croissance et applications électronique, biochimique et thermique*. . PhD thesis, Faculté des sciences et des techniques Université de Nantes, 2011.
- [128] Shahzad Hussain, Roger Amade, Harold Moreno, and Enric Bertran. Rf-pecvd growth and nitrogen plasma functionalization of {CNTs} on copper foil for electrochemical applications. *Diamond and Related Materials*, 49(0) :55 – 61, 2014.
- [129] R.T.K Baker, M.A Barber, P.S Harris, F.S Feates, and R.S. Waite. Nucleation and growth of Carbon Deposits from the Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene. *Journal of Catalysis*, 26 :51–62, 1972.
- [130] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5) :89–90, 1964.
- [131] J Gavillet, A. Loiseau, F. Journet, C. and Willaime, F. Ducastelle, and J.-C. Charlier. Root-Growth Mechanism for Single-Wall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 87 :275504–1–275504–4, 2001.
- [132] Anne-Claire Dupuis. The catalyst in the ccvd of carbon nanotubes a review. *Progress in Materials Science*, 50(8) :929 – 961, 2005.
- [133] Jens Rostrup-Nielsen and David L. Trimm. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts. *Journal of Catalysis*, 48 :155 165, 1977.
- [134] E.L. Evans, J.M. Thomas, P.A. Thrower, and P.L. Walker. Growth of filamentary carbon on metallic surfaces during the pyrolysis of methane and acetone. *Carbon*, 11(5) :441 – 445, 1973.

Etude du Potentiel des Nanotubes de Carbone, LABBAYE T.

-
- [135] Gary G. Tibbetts. Why are carbon filaments tubular? *Journal of Crystal Growth*, 66(3) :632 – 638, 1984.
- [136] Régis Philippe, Brigitte Caussat, Andrea Falqui, Yolande Kihn, Philippe Kalck, Serge Bordère, Dominique Plee, Patrice Gaillard, Daniel Bernard, and Philippe Serp. An original growth mode of {MWCNTs} on alumina supported iron catalysts. *Journal of Catalysis*, 263(2) :345 – 358, 2009.
- [137] Stephan Hofmann, Renu Sharma, Caterina Ducati, Gaohui Du, Cecilia Mattevi, Cinzia Cepek, Mirco Cantoro, Simone Pisana, Atlas Parvez, Felipe Cervantes-Sodi, Andrea C. Ferrari, Rafal Dunin-Borkowski, Silvano Lizzit, Luca Petaccia, Andrea Goldoni, and John Robertson. In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation. *Nano Letters*, 7(3) :602–608, 2007.
- [138] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*, 32(3) :335 – 349, 1976.
- [139] R.T. Yang and J.P. Chen. Mechanism of carbon filament growth on metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 115(1) :52 – 64, 1989.
- [140] S Hofmann, M Cantoro, B. Kleinsorge, C Casiraghi, and A Parvez. Effects of catalyst film thickness on plasma-enhanced carbon nanotube growth. *Journal of Applied Physics*, 98 :034308, 2005.
- [141] C.T. Wirth, S. Hofmann, and J. Robertson. State of the catalyst during carbon nanotube growth. *Diamond and Related Materials*, 18(5-8) :940–945, 2009.
- [142] Christoph Tobias Wirth, Can Zhang, Guofang Zhong, Stephan Hofmann, and John Robertson. Diffusion- and reaction-limited growth of carbon nanotube forests. *ACS Nano*, 3(11) :3560–3566, 2009. PMID : 19877596.
- [143] Jean-Philippe Tessonnier and Dang Sheng Su. Recent progress on the growth mechanism of carbon nanotubes : A review. *ChemSusChem*, 4(7) :824–847, 2011.
- [144] S. Hofmann, G. Csányi, A. C. Ferrari, M. C. Payne, and J. Robertson. Surface diffusion : The low activation energy path for nanotube growth. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :036101, Jul 2005.
- [145] Vincent Jourdain and Christophe Bichara. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. *Carbon*, 58(0) :2 – 39, 2013.
- [146] Stig Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, and J. K. Nørskov. Atomic scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature*, 427 :426–429, 2004.
- [147] Stephan Hofmann, Raoul Blume, Christoph T. Wirth, Mirco Cantoro, Renu Sharma, Caterina Ducati, Michael Havecker, Spiros Zafeirotos, Peter Schnoerch, Andreas Oestereich, Detre Teschner, Martin Albrecht, Axel Knop-Gericke, Robert Schloegl, and John Robertson. State of transition metal catalysts during carbon nanotube growth. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(5) :1648–1656, 2009.

- [148] Moisala, Albert G Nasibulin, and Esko I Kauppinen. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes a review. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 :S3011, 2003.
- [149] Seung Min Kim, Seojeong Jeong, and Hwan Chul Kim. Investigation of carbon nanotube growth termination mechanism by in-situ transmission electron microscopy approaches. *Carbon letters*, 14(4) :228–233, 2013.
- [150] Hongjie Dai, Jing Kong, Chongwu Zhou, Nathan Franklin, Thomas Tombler, Alan Cassell, Shoushan Fan, and Michael Chapline. Controlled chemical routes to nanotube architectures, physics, and devices. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(51) :11246–11255, 1999.
- [151] Rinaldi, Tessonnier, Schuster, Blume, Girgsdies, Zhang, Jacob, Sharifah Bee Abd Hamid, and Schlogl. Dissolved Carbon Controls the Initial Stages of Nanocarbon Growth. *Angewandte Chemie International Edition*, 50 :3313–3317, 2011.
- [152] John Robertson. Heterogeneous catalysis model of growth mechanisms of carbon nanotubes, graphene and silicon nanowires. *J. Mater. Chem.*, 22 :19858–19862, 2012.
- [153] Hisashi Sugime, Santiago Esconjauregui, Lorenzo D Arsie, Junwei Yang, Taron Makaryan, and John Robertson. Growth kinetic and growth mechanism of ultrahigh mass density carbon nanotube forests on conductive ti/cu support. *Applied Materials and Interface*, 6 :15440–15447, 2014.
- [154] I. Denysenko, K. Ostrikov, M. Y. Yu, and N. A. Azarenkov. Effects of ions and atomic hydrogen in plasma-assisted growth of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 102 :074308, 2007.
- [155] Merkulov, D. K. Hensley, A. V. Melechko, M. A. Guillorn, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson. Control Mechanisms for the Growth of Isolated Vertically Aligned Carbon Nanofibers. *Journal of Physics Chemistry B*, 106 :10570–105707, 2002.
- [156] Junggie Hong. *Dépot et gravure des couches Minces de Carbone (a-C :H) et de Carbonitruure (a-C :H :N) amorphes hydrogénées dans un plasma excité par resonance cyclotronique électronique et radiofréquence*. PhD thesis, Université de Nantes, 1999.
- [157] Wang, Luo, Li, Ho, Yao, Shi, Bryan, and Nemanich. Comparison study of catalyst nanoparticle formation and carbon nanotube growth : Support effect. *Journal of Applied Physics*, 101 :124310, 2007.
- [158] Chen, Weng, Xu, and Yu. TEM investigation on the growth mechanism of carbon nanotubes synthesized by hot-filament chemical vapor deposition. *micron*, 35 :455–460, 2004.
- [159] Sengupta and Jacob. The effect of Fe and Ni catalysts on the growth of multiwalled carbon nanotubes . *Journal of Nanoparticle Research*, 12(2) :457–465, 2009.
- [160] Deck and Kenneth Vecchio. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon catalyst binary phase diagrams. *Carbon*, 44 :267–275, 2005.

-
- [161] Hugo Navas, Benji Maruyama, Kent Weaver, Matthieu Paillet, Ahmed-Azmi Zahab, Frédéric Fossard, Annick Loiseau, Etienne Quesnel, Eric Anglaret, and Vincent Jourdain. Interplay of interfacial compounds, catalyst thickness and carbon precursor supply in the selectivity of single-walled carbon nanotube growth. *Carbon*, 80(0) :599 – 609, 2014.
- [162] Weiwei Zhou, Zuoyan Han, Jinyong Wang, Yan Zhang, Zhong Jin, Xiao Sun, Yawen Zhang, Chunhua Yan, and Yan Li. Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Nano Letters*, 6(12) :2987–2990, 2006. PMID : 17163745.
- [163] Kondo, Naoya Fukuoka, and Takahiro Maruyama. Low temperature growth of single-walled carbon nanotubes from pt catalysts under low ethanol pressure by alcohol gas source method. *Journal of Nanotechnology*, 51(6S) :06FD23, 2012.
- [164] Cheol Jin Lee, Jeunghee Park, Jae Myung Kim, Yoon Huh, Jeong Yong Lee, and Kwang Soo No. Low-temperature growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition using pd, cr, and pt as co-catalyst. *Chemical Physics Letters*, 327 :277 – 283, 2000.
- [165] Dongning Yuan, Lei Ding, Haibin Chu, Yiyu Feng, Thomas P McNicholas, and Jie Liu. Horizontally aligned single-walled carbon nanotube on quartz from a large variety of metal catalysts. *Nano letters*, 8(8) :2576–2579, 2008.
- [166] A. Takashima, Y. Izumi, E. Ikenaga, T. Ohkochi, M. Kotsugi, T. Matsushita, T. Muro, A. Kawabata, T. Murakami, M. Nihei, and N. Yokoyama. Low-temperature catalyst activator : mechanism of dense carbon nanotube forest growth studied using synchrotron radiation. *International Union of Crystallography Journal*, 1(4) :-, 2014.
- [167] Atsushi Okita, Yoshiyuki Suda, Akinori Oda, Junji Nakamura, Atsushi Ozeki, Krishnendu Bhattacharyya, Hirotake Sugawara, and Yosuke Sakai. Effects of hydrogen on carbon nanotube formation in ch₄/h₂ plasmas. *Carbon*, 45(7) :1518 – 1526, 2007.
- [168] S. Point, T. Minea, B. Bouchet-Fabre, A Granier, and G. Turban. Xps and nexafs characterisation of plasma deposited vertically aligned n-doped mwnt. *Diamond and Related Materials*, 14 :891–895, 2005.
- [169] Sunwoo Lee, Seongho Moon, Hong Sik Yoon, Xiaofeng Wang, Dong Woo Kim, In-Seok Ye, U-In Chung, Joo-Tae Moon, and Jaegwan Chung. Selective growth of carbon nanotube for via interconnects by oxidation and selective reduction of catalyst. *Applied Physics Letters*, 93 :182106, 2008.
- [170] Erik C. Neyts and Annemie Bogaerts. Numerical study of the size-dependent melting mechanisms of nickel nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 :-, 02 2009.
- [171] Wataru Nakayama. Thermal management of electronic equipment : A review of technology and research topics. *Applied Mechanics Reviews*, 39 :1847–1868, 1986.

- [172] S. Bec, A. Tonck, and J. L. Loubet. A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments. *Philosophical Magazine*, 86(33-35) :5347–5358, 2006.
- [173] Ji Hoon Yang, Bub Jin Kim, Yun Hee Kim, Young Jin Lee, Byung Ho Ha, Yong Sook Shin, Serng-Yerl Park, Hyun Suk Kim, Chong-Yun Park, Chul Woong Yang, Ji-Beom Yoo, Myeung Hoi Kwon, Kyuwook Ihm, Ha-Jin Song, Tai-Hee Kang, Hyun-Joon Shin, Young-Jun Park, and Jong-Min Kim. Nitrogen incorporated multiwalled carbon nanotubes grown by direct current plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 23(3) :930–933, 2005.
- [174] T. Labbaye, A. Canizares, M. Gaillard, T. Lecas, E. Kovacevic, Ch. Boulmer-Leborgne, T. Strunskus, N. Raimboux, P. Simon, G. Guimbretiere, and M. R. Ammar. In situ raman spectroscopy for growth monitoring of vertically aligned multi-wall carbon nanotubes in plasma reactor. *Applied Physics Letters*, 105(21) :213109, 2014.
- [175] A. Baldan. Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys. *Journal of Materials Science*, 37 :2171–2202, 2002.
- [176] Vetter, Iggländ, Ochseneim, Hanseler, and Mazzoti. Modeling Nucleation, Growth, and Ostwald Ripening in Crystallization Processes : A Comparison between Population Balance and Kinetic Rate Equation. *Crystal Growth and Design*, 13 :-, 2013.
- [177] Kevin A. Wepasnick, Billy A. Smith, Julie L. Bitter, and D. Howard Fairbrother. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(3) :1003–1014, Feb 2010.
- [178] Alexei Nefedov and Christof Woll. *Advanced Applications of NEXAFS Spectroscopy for Functionalized Surfaces*, volume 51 of *Springer Series in Surface Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [179] Florina Truica-Marasescu and Michael R. Wertheimer. Nitrogen-rich plasma-polymer films for biomedical applications. *Plasma Process and Polymers*, 5 :44–57, 2008.
- [180] S. Rangan, Fabrice Bournel, Jean-Jacques Gallet, Stephan Kubsky, Karine Le Guen, Georges Dufour, and François Rochet. Surface reaction of 3-butenitrile on the si(001)-2 x 1 surface at room temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 :12899–12908, 2005.
- [181] Pomulo A Ando, Gustavo M. do Nascimento, Richard Landers, and Paulo S. Santos. Spectroscopic investigation of conjugated polymers derived from nitroanilines. *Spectrochimica Acta Part A*, 69 :319–326, 2008.
- [182] Jagst. *Surface Functional Group Characterization Using Chemical Derivatization X-ray Photoelectron Spectroscopy (CD-XPS)*. PhD thesis, Freien Universität Berlin, 2011.

-
- [183] F Pippig and A. Hollander. Fluram labeling of high density nh₂ surfaces. *Applied surface science*, 253 :6817–6823, 2007.
- [184] D. Briggs, D.M. Brewis, R.H. Dahm, and I.W. Fletcher. Analysis of the surface chemistry of oxidized polyethylene : Comparison of xps and tof-sims. *Surface and Interface analysis*, 35 :156–167, 2003.
- [185] Alexander G. Shard, J. D. Whittle, A. J. Beck, PAtrick N. Brookes, Nial A. Bullett, Rosnita A Talib, Anita Mistry, David Barton, and S. L. McArthur. A nexafs examination of unsaturation in plasma polymers of allylamine and propylamine. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 :12472–12480, 2004.
- [186] Georg Hahner. Near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids. *Chem. Soc. Rev.*, 35 :1244–1255, 2006.
- [187] Zhongrui Li, Liang Zhang, Daniel E. Resasco, Bongjin Simon Mun, and Féslix G. Requejo. Angle-resolved x-ray absorption near edge structure study of vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 90(10) :103115, 2007.
- [188] P. A. Brühwiler, A. J. Maxwell, C. Puglia, A. Nilsson, S. Andersson, and N. Mårtensson. π^* and σ^* excitons in c 1s absorption of graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :614–617, Jan 1995.
- [189] E. Kovacevic, J. Berndt, I. Stefanovic, H.-W. Becker, C. Godde, Th. Strunskus, J. Winter, and L. Boufendi. Formation and material analysis of plasma polymerized carbon nitride nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 105(10) :104910, 2009.
- [190] T Maruyama, Satoshi Sakakibara, Shigeya Naritsuka, and Kenta Amemiya. Intial stage of carbon nanotube formation process by surface decomposition of sic : Stm and nexafs study. *Diamond and Related*, 20 :1325–1328, 2011.
- [191] Pierre-Luc Girard-Lauriault, René Illgen, Juan-Carlos Ruiz, Michael R. Wertheimer, and Wolfgang E.S. Unger. Surface functionalization of graphite and carbon nanotubes by vacuum-ultraviolet photochemical reactions. *Applied Surface Science*, 258(22) :8448 – 8454, 2012.
- [192] Umut Oran, Sufal Swaraj, Andreas LippÄ@tz, and W.E.S. Unger. Insitu" characterization of plasma deposited allylamine films by tof-ssmis,xps and nexafs spectroscopy. *Plasma Process and Polymers*, 3 :288–298, 2006.
- [193] Pierre-Luc Girard-Lauriault, Patrick Desjardins, Wolfgang E.S. Unger, Andreas Lippitz, and Michael R. Wertheimer. Chemical cjaracterisation of nitrogen-rich plasma-polymer films deposited in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure. *Plasma Process and Polymers*, 5 :631–644, 2008.
- [194] Alison J. Beck, Jason D. Whittle, Nial A. Bullett, Paula Eves, Sheila Mac Neil, Sally L. McArthur, and Alexander G. Shard. Plasma co-polymerisation of two ststrong interacting monomers : Acrylic acid and allylamine. *Plasma Processes*, 2 :641–649, 2005.

- [195] Sylvie Rangan. *Réactivité des nitriles sur la surface Si(001)-2x1, étudiée par spectroscopies de photoémission, d'absorption X et microscopie tunnel*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2004.
- [196] Joachim Stohr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, 1991.
- [197] J.E. Baio, T. Weidner, J. Brison, D.J. Graham, Lara J. Gamble, and David G. Castner. Amine terminated smas : Investigating why oxygen is present in these films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 172 :2–8, 2009.
- [198] I Retzko, J.F. Friedrich, A. Lippitz, and W.E.S. Unger. Chemical analysis of plasma-polymerized films : The application of x-ray photoelectron spectroscopy (xps) , x-ray absorption spectroscopy (nexafs) and fourier transform infrared spectroscopy (ftir). *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 121 :111–129, 2001.
- [199] O. Dhez, H Ade, and S.G. Urquhart. Calibrated nexafs spectra of some common polymers. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 128 :85–96, 2003.
- [200] Rodney Loudon William Hayes. *Scattering of Light by Crystals*. Courier Corporation, 2012.
- [201] Aurélien Canizares. *Développements instrumentaux en spectroscopie Raman appliqués aux mesures en conditions extrêmes*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2011.
- [202] M. R. Ammar. Les matériaux carbonés sous conditions extrêmes, apport de la spectroscopie Raman, 2014.
- [203] F. Tuinstra and J. L. Koenig. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3) :1126–1130, 1970.
- [204] Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Technology*, 8 :235–246, 2013.
- [205] A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 61 :14095–14107, May 2000.
- [206] O Maslova, M. R. Ammar, G. Guimbretiére, J.-N. Rouzaud, and P. Simon. Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 86 :134205, 2012.
- [207] H. Hidalgo, E. Reguzina, E. Millon, A.-L. Thomann, J. Mathias, C. Boulmer-Leborgne, T. Sauvage, and P. Brault. Yttria-stabilized zirconia thin films deposited by pulsed-laser deposition and magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 205(19) :4495 – 4499, 2011.
- [208] H. Hidalgo, A.-L. Thomann, T. Lecas, J. Vulliet, K. Wittmann-Tenze, D. Damiani, E. Millon, and P. Brault. Optimization of dc reactive magnetron sputtering deposition process for efficient ysz electrolyte thin film sofc. *Fuel Cells*, 13(2) :279–288, 2013.

-
- [209] Jiri Martan, Nadjib Semmar, Chantal Boulmer-Leborgne, Pascale Plantin, and Erwan Le Menn. Thermal Characterization of Tungsten Thin Films by Pulsed Photothermal Radiometry. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 10 :333–344, February 2007.
- [210] D. L. Balageas, J. C. Krapez, and P. Cielo. Pulsed photothermal modeling of layered materials. *Journal of Applied Physics*, 59(2) :348–357, 1986.
- [211] Soufyane Belhenini. *Etude de structure de composants microélectroniques innovants (3D)*. PhD thesis, Université François Rabelais de Tours, 2013.
- [212] W.C. Oliver and G.M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19 :3–20, 2004.
- [213] Gao Huajian, Chiu Cheng-Hsin, and Lee Jin. Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials. *International Journal of Solids and Structures*, 29(20) :2471 – 2492, 1992.
- [214] A. Perriot and E. Barthel. Elastic contact to a coated half-space : Effective elastic modulus and real penetration. *Journal of Materials Research*, 19 :600–608, 2004.
- [215] R. King. Elastic analysis of some punch problems for a layered medium. *International Journal of Solids and Structures*, 23(12) :1657 – 1664, 1987.
- [216] Ranjana Saha and William D. Nix. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Materialia*, 50(1) :23 – 38, 2002.
- [217] M.F. Doerner and W.D. Nix. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research*, 1 :601–609, 1986.
- [218] Aurélien Gohier. *Growth kinetics of oriented single-walled and multi-walled carbon nanotubes by PECVD*. Theses, Université de Nantes, September 2007.
- [219] Erik Einarsson, Yoichi Murakami, Masayuki Kadowaki, and Shigeo Maruyama. Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from in situ measurements. *Carbon*, 46 :923–930, 2008.
- [220] Don N. Futaba, Kenji Hata, Takeo Yamada, Kohei Mizuno, Motoo Yumura, and Sumio Iijima. Kinetics of Water-Assisted Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis Revealed by a Time-Evolution Analysis. *Physical Review Letters*, 95 :056104, 2005.
- [221] Rahul Rao, David Liptak, Tonya Cherukuri, Boris I. Yakobson, and Benji Maruyama. In situ evidence for chirality-dependent growth rates of individual carbon nanotubes. *Nature Materials*, 11 :213–216, 2012.
- [222] Matthieu Picher, Eric Anglaret, Raul Arenal, and Vincent Jourdain. Self-Deactivation of Single-Walled Carbon Nanotube Growth Studied by in Situ Raman Measurements. *Nano Letters*, 9 :542–547, 2009.
- [223] Johan Ek Weis. *Carbon nanotubes : in situ studies of growth and electromechanical properties*. PhD thesis, Degree of Doctor of Philosophy University of Edinburgh, 2011.

- [224] M. Zhang, M. Yu. Efremov, F. Schiettekatte, E. A. Olson, A. T. Kwan, S. L. Lai, T. Wisleder, J. E. Greene, and L. H. Allen. Size-dependent melting point depression of nanostructures : Nanocalorimetric measurements. *Physical Review B*, 62 :10548–10557, Oct 2000.
- [225] K.K. Nanda. Size-dependent melting of nanoparticles : Hundred years of thermodynamic model. *Pramana*, 72(4) :617–628, 2009.
- [226] Sharma and Zafar Iqbal. In situ observations of carbon nanotube formation using environmental transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 84 :990–992, 2004.
- [227] Hideto Yoshida, Seiji Takeda, Tetsuya Uchiyama, Hideo Kohno, and Yoshikazu Homma. Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles. *Nano Letters*, 8(7) :2082–2086, 2008. PMID : 18505300.
- [228] A.A. Puzos, D.B. Geohegan, S. Jesse, I.N. Ivanov, and G. Eres. In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition. *Applied Physics A*, 81(2) :223–240, 2005.
- [229] A. A. Geohegan, D.B. and Puzos, I. N. Ivanov, S. Jesse, G. Eres, and J. Y. Howe. In situ growth rate measurements and length control during chemical vapor deposition of vertically aligned multiwall carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 83(9) :1851–1853, 2003.
- [230] Maruyama, Erik Einarsson, Yoichi Murakami, and Tadao Edamura. Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 403 :320–323, 2005.
- [231] Shohei Chiashi, Yoichi Murakami, Yuhei Miyauchi, and Shigeo Maruyama. Cold wall CVD generation of single-walled carbon nanotubes and in situ Raman scattering measurements of the growth stage. *Chemical Physics Letters*, 386 :89–94, 2004.
- [232] Kaminska, J Lefebvre, D.G Austing, and P Finnie. Real-time in situ Raman imaging of carbon nanotube growth. *Nanotechnology*, 18 :165707, 2007.
- [233] S. Dittmer, N. Olofsson, J. Ek Weis, O.A. Nerushev, A.V Gromov, and E.E.B. Campbell. In situ Raman studies of single-walled carbon nanotubes grown by local catalyst heating. *Chemical Physics Letters*, 457 :206–210, 2008.
- [234] Paul Finnie, Andrew Li-Pook-Tham, and Jacques Lefebvre. The Dynamics of the Nucleation, Growth and Termination of Single-Walled Carbon Nanotubes from in situ Raman Spectroscopy During Chemical Vapor Deposition. *Nano research*, 2 :783–792, 2009.
- [235] Matthieu Picher, Eric Anglaret, Raul Arenal, and Vincent Jourdain. Processes controlling the diameter distribution of single-walled carbon nanotubes during catalytic chemical vapor deposition. *ACS Nano*, 5(3) :2118–2125, 2011. PMID : 21314174.

-
- [236] Rao, Pierce, Liptak, Hooper, Sargent, Semiatin, Curtarolo, Harutyunyan, and Maruyama. Revealing the Impact of Catalyst Phase Transition on Carbon Nanotube Growth by in Situ Raman Spectroscopy. *ACS nano*, 7 :1100–1107, 2013.
- [237] Chang-jun Liu, Gheorghe P. Vissokov, and Ben W.-L. Jang. Catalyst preparation using plasma technologies. *Catalysis Today*, 72 :173–184, 2002.
- [238] Sung-Hoon Kim, Jung-Chul Park, Beomjin Kim, Sang Kuk Lee, Dong Uk Kim, and Toung-Hun Kim. Self-assembled interconnection by bamboo-like carbon nanotubes. *Materials science Engineering C*, 24, 2004.
- [239] K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, J. Olivier, and D. Pribat. Characterization of plasma-enhanced chemical vapor deposition carbon nanotubes by auger electron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 20(1) :116–121, 2002.
- [240] T. Sasaki, S. Nishibe, H. Harima, T. Isshiki, M. Yoshimoto, K. Kisoda, W.S. Yoo, and T. Fukada. Raman study of low-temperature formation of nickel silicide layers. In *Advanced Thermal Processing of Semiconductors, 2006. RTP '06. 14th IEEE International Conference on*, pages 217–222, Oct 2006.
- [241] Y. Yao, L. K. L. Filk, R. E. Morjan, O. A. Nerushev, and E. B. Campbell. Cross-sectional tem investigation of nickel-catalysed carbon nanotube films grown by plasma-enhanced cvd. *Journal of Microscopy*, 219(2) :69–75, 2005.
- [242] Metal, editor. *Plasma-Reduction : Its Potential for Use in the Conservation of Metals*, 2004.
- [243] JunHwan, Lee, Seong Wook, Jae Bum Kim, and Chong Mu Lee. Effects of plasma cleaning of the cu seed layer surface on cu electroplating. *Journal of the Korean Physical Society*, 39 :472–477, 2001.
- [244] T.R. Hart, R.L. Aggarwal, and Benjamin Lax. Temperature dependence of raman scattering in silicon. *Physical Review B*, 1 :638–642, 1970.
- [245] G. Guimbretiere, A. Canizares, N. Raimboux, J Joseph, P. Desgradin, L. Desgranges, C. Jegou, and P. Simon. High temperature raman study of uo2 : A possible tool for in situ estimation of irradiation-induced heating. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46 :418–420, 2015.
- [246] V. Lysenko, S. Perichon, B. Remaki, D. Barbier, and B. Champagnon. Thermal conductivity of thick meso-porous silicon layers by micro-raman scattering. *Journal of Applied Physics*, 86(12) :6841–6846, 1999.
- [247] Johnson, D.F Bahr, C.D Richards, R.F. Richards, D. McClain, J. Green, and J Jiao. Thermocompression bonding of vertically aligned carbon nanotube turfs to metalized substrates. *Nanotechnology*, 20 :065703, 2009.
- [248] Robert Cross, Baratunde A Cola, Timothy Fisher, Xianfan Xu, Ken Gall, and Samuel Graham. A metallization and bonding approach for high performance carbon nanotube thermal interface materials. *Nanotechnology*, 21 :1–8, 2010.
- [249] Gan Chen, Song and Liu. Low temperature thermocompression bonding between aligned carbon nanotubes and metallized substrate. *Nanotechnology*, 22 :1–6, 2011.

- [250] Song, Zhiyin Gan, Sheng Liu, Han Yan, and Qiang Lv. Computational study of thermocompression bonding of carbon nanotubes to metallic substrates. *Journal of applied Physics*, 106 :104308–1, 2009.
- [251] Michel Bruel. Brevet 5374564a "process for the production of thin semiconductor material films", 1994.
- [252] *Cleaning and polishing as key sstep for Smart-Cut(R) SOI process*, 1996.
- [253] Brian W. Smith, Marc Monthieux, and David E. Luzzi. Carbon nanotube encapsulated fullerenes : a unique class of hybrid materials. *Chemical Physics Letters*, 315 :31–36, 1999.
- [254] M Monthieux. Filling single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40(10) :1809 – 1823, 2002. Carbon Nanotubes :The Present State.
- [255] T. Pichler, H. Kuzmany, H. Kataura, and Y. Achiba. Metallic polymers of c60 inside single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :267401, Dec 2001.
- [256] C Adessi, S Roche, and Blase X. Reduced backscattering in potassium-doped nanotubes : ab initio and semi-emperical simulations. *Physical Review B*, 73 :125414, 2006.
- [257] Andriy H. Nevidomskyy, Gabor Csanyi, and Michael C. Payne. Chemically active substitutional nitrogen impurity in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 91 :105502, 2003.
- [258] Marie Castignolles. *Etudes de la synthese et de la structure par microscopie et spectroscopie electronique de nanotubes de carbone purs et dopes a l'azote*. PhD thesis, Universite de Montpellier II, 2004.
- [259] Gamal Abbas, Pagona Papakonstantinou, Ganjigunte R. S. Iyer, Ian W. Kirkman, and Li C. Chen. Substitutional nitrogen incorporation through rf glow discharge treatment and subsequent oxygen uptake on vertically aligned carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 75 :195429, May 2007.
- [260] Sarbajit Banerjee, Tirandai Hemray-Benny, and Stanislaus S. Wong. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 17 :17–29, 2005.
- [261] Dimitrios Tasis, Nikos Tagmatarchis, Vasilios Georgakilas, and Maurizio Prato. Soluble carbon nanotubes. *Chemistry - A European Journal*, 9 :4000–4008, 2003.
- [262] M.F. Islam, E. Rojas, D.M. Bergey, A.T. Johnson, and A.G. Yodh. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water. *Nanoletter*, 3 :269–273, 2003.
- [263] Kevin D. Ausman, Richard Piner, Oleg Lourie, and Rodney S. Ruoff. Organic solvent dispersion of single-walled carbon nanotubes : Toward solutions of pristine nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 104 :8911–8915, 2000.
- [264] Tao Zhang, Long Xia, Guangwu Wen, and Xiaoxiao Huang. Preparation and characterization of carbon/cnts hybrid nanofibers via a simple electrospinning route. *Advanced Materials Research*, 1120-1121 :321–325, 2015.

-
- [265] Alain Penicaud, Philippe Poulin, Alain Derrè, Eric Anglaret, and Pierre Petit. Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt. *Journal of the American Chemical Society*, 127 :8–9, 2005.
- [266] Florian Banhart, Jani Kotakoski, and Arkady V. Krasheninnikov. Structural defects in graphene. *ACS Na*, 5 :26–41, 2011.
- [267] Ricardo Deltori, E. Cadelano, and L. Colombo. Elastic fields and moduli in defected graphene. *JOURNAL OF PHYSICS : CONDENSED MATTER*, 24 :104020, 2012.
- [268] Liangti Qu, Yong Liu, Jong-Beom Baek, and Liming Dai. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *Nano*, 4, 2010.
- [269] Andreas Hirsch. Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(11) :1853–1859, 2002.
- [270] D. Usachov, O. Vilkov, A. Gruneis, D. Haberer, A. Fedorov, K.K. Adamchuk, A.B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat, and Vyalikh. Nitrogen-doped graphene : Efficient growth, structure, and electron properties. *Nano Letters*, 11 :5401–5407, 2011.
- [271] Hiroki Ago, Thomas Kugler, Franco Cacialli, William R. Salaneck, Milo S. P. Shaffer, Alan H. Windle, and Richard H. Friend. Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 103 :81116–8121, 1999.
- [272] AIP Conference Proceedings, editor. *Interconnection of Chemically Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes via Molecular Linkers*, volume 685, October 2003.
- [273] Jia Huang, Allen L. Ng, Yanmei Piao, Chien-Fu Chen, Alexander A. Green, Chuan-Fu Sun, Mark C. Hersam, Cheng S. Lee, and YuHuang Wang. Covalently functionalized double-walled carbon nanotubes combine high sensitivity and selectivity in the electrical detection of small molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 135(6) :2306–2312, 2013. PMID : 23327103.
- [274] Zeng, C. Gao, and D.-Y. Yan . Poly(ϵ -caprolactone)-Functionalized Carbon Nanotubes and Their Biodegradation Properties. *Advanced Functional Materials*, 16 :812–818, 2006.
- [275] Jeffrey L. Bahr, Jiping Yang, Dmitry V. Kosynkin, Richard E. Bronikowski, Michael J. and Smalley, and James M. Tour. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts : A bucky paper electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 07 2001.
- [276] Kyoung Soo Ahn, Ji Hoon Kim, Kyoung Nam Lee, Chang Hyo Lee, Chae Ok Kim, and Jin Pyo Hong. In-situ rf plasma treatment of multi-wall carbon nanotubes with various reactive gases for enhanced field emission. *Journal of the Korean Physical Society*, 45(1) :154–157, July 2004.
- [277] Kyung Soo Ahnand, June Sik Kim, Chae Ok Kim, and Jin Pyo Hong. Non-reactive rf treatment of multiwall carbon nanotube with inert argon plasma for enhanced field emission. *Carbon*, 41 :2481–2485, 2003.

- [278] A. Felten, C. Bittencourt, J. J. Pireaux, G. Van Lier, and J. C. Charlier. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface o₂, nh₃, and cf₄ treatments. *Journal of Applied Physics*, 98(7) :074308, 2005.
- [279] Niklas Hellgren, Jinghua Guo, Conny Sathe, Akane Agui, Joseph Nordgren, Yi Luo, Hans Agren, and Jan-Eric Sundgren. Nitrogen bonding structure in carbon nitride thin films studied by soft x-ray spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 79(26) :4348–4350, 2001.
- [280] Niklas Hellgren, Mats P. Johansson, Esteban Broitman, Lars Hultman, and Jan-Eric Sundgren. Role of nitrogen in the formation of hard and elastic cn_x thin films by reactive magnetron sputtering. *Phys. Rev. B*, 59 :5162–5169, Feb 1999.
- [281] Shahzad Hussain, Roger Amade, Eric Jover, and Enric Bertran. Nitrogen plasma functionalization of carbon nanotubes for supercapacitor applications. *Journal of Materials Science*, 48 :7620–7628, 11 2013.
- [282] Se Jin Kyung, Yong Hyuk Lee, Chan Woo Kim, June Hee Lee, and Geun Young Yeom. Effect of pretreatment on the deposition of carbon nanotubes by using atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical-vapor deposition. *Journal of Korean Physical Society*, 47(3) :463–468, September 2005.
- [283] Leron Vandsburger, Sylvain Coulombe, and Jean-Luc Meunier. Degradation of carbon nanotubes by electron bombardment in radio-frequency glow discharge afterglows. *Journal of Physics D*, 46 :485301, 2013.
- [284] F Truica-Marasescu, P. L. Girard-Lauriault, A. Lippitz, W. E. S. Unger, and M. R. Wertheimer. Nitrogen-rich plasma polymers : Comparison of films deposited in atmospheric- and low-pressure plasmas. *Thin Solid Films*, 516 :7406, 2008.
- [285] J. Friedrich, Kuhn G., and J. Gahde. Untersuchungen zur plasmaatzung von polymeren. teil i : Strukturänderungen von polymeren nach plasmaatzung. *Acta Polymerica*, 30 :470–477, 1979.
- [286] J. Friedrich, W. Unger, A. Lippitz, I. Koprinarov, A. Ghode, S. H. Geng, and G. Kuhn. Plasma-based introduction of monosort functional groups of different type and density onto polymer surfaces. part 1 : Behaviour of polymers exposed to oxygen plasma. *Composite Interfaces*, 10 :139–171, 2003.
- [287] Kim Shyong Siow, Leanne Britcher, Sunil Kumar, and Hans J. Griesser. Plasma method for the generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization - a review. *Plasma Process and Polymers*, 3 :392–418, 2006.
- [288] Don N. Futaba, Kenji Hata, Takeo Yamada, Tatsuki Hiraoka, Yuhei Hayamizu, Yozo Kakudate, Osamu Tanaike, Hiroaki Hatori, Motoo Yumura, and Sumio Iijima. Shape-engineerable and Highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes. *Nature materials*, 5 :887–994, 2006.
- [289] H. Huang, C Liu, Y Wu, and S. Fan. Aligned carbon nanotube composite films for thermal management. *Advanced Materials*, 17 :1652–1656, 2005.

- [290] GF Zhong, T Iwasaki, and H. Kawai. Semi-quantitative study on the fabrication of densely packed and vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 44 :2009–2014, 2006.
- [291] Teng Wang, Kjell Jeppson, and Johan Liu. Dry densification of carbon nanotube bundles. *Carbon*, 48(13) :3795–3801, Nov 2010.
- [292] Kaur, Sahoo, Ajayan, and Kane. Capillarity-Driven Assembly of Carbon Nanotubes on Substrates into Dense Vertically Aligned Arrays. *Advanced Materials*, 19 :2984–2987, 2007.
- [293] DN Futaba, K Miyake, K Murata, Y Hayamizu, T Yamada, S Sasaki, and et al. Dual porosity single-walled carbon nanotube material. *Nano Letters*, 9 :3302–3307, 2009.

Etude du Potentiel des Nanotubes de Carbone, LABBAYE T.

Annexe A : Caractéristiques des hublots

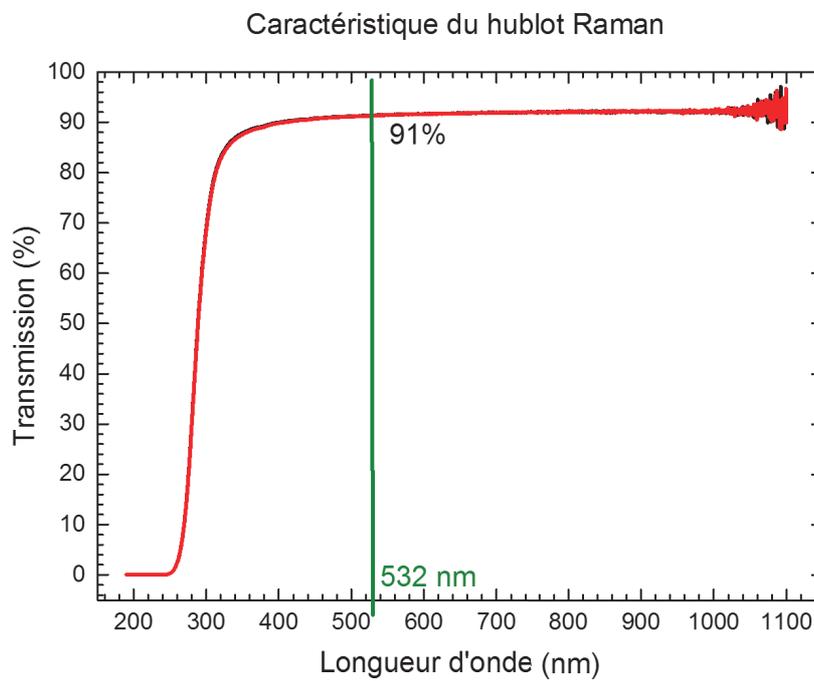


FIGURE 1 – A Courbes de transmission du hublot Raman en fonction de la longueur d'onde. Ce hublot a été utilisé pour le diagnostic Raman *in situ*. La longueur d'onde du laser utilisé était 532 nm.

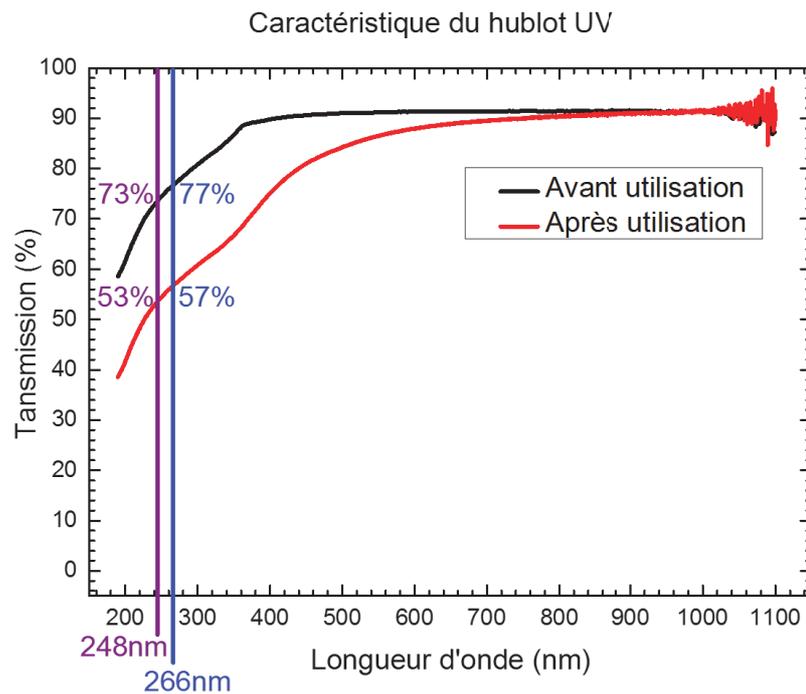


FIGURE 2 – Deux courbes de transmission du hublot UV en fonction de la longueur d'onde avant et après 4 h d'utilisation. Ce hublot a été utilisé pour la PLD, la diminution de la transmission après 4h d'utilisation montre la nécessité de le nettoyer régulièrement. Les longueurs d'onde des lasers UV utilisés étaient 248 et 266 nm.

Annexe B : Correction de Bose Einstein pour la spectroscopie Raman

Correction de Bose Einstein :

L'émission d'un spectre Raman dépend de la température, ainsi des spectres ayant été réalisés à différentes températures ne sont pas comparables. Il est indispensable de faire la correction de Bose Einstein pour comparer des spectres enregistrés à des températures différentes.

Dans cette annexe, la méthodologie est présentée.

En partant du spectre brut réalisé à une température de 650 ° dans cet exemple, on soustrait la ligne de base correspondant à l'émission thermique du porte substrat. Nous avons effectué le retrait de la ligne de base soit par émission du porte substrat sans nanotube, soit en faisant une décroissance en $1/T^4$ (théorie du corps noir).

Puis nous corrigeons le spectre sans ligne de base avec la relation 1 [201], cette relation étant valable pour un spectre Raman dans la partie Stokes.

$$I_{corr}^{Stokes} = I_{obs}^{Stokes} \frac{1 - e^{-\frac{h\nu_j}{k_B T}}}{(\nu_0 - \nu_j)^4} \quad (1)$$

Avec I_{corr}^{Stokes} : intensité Stokes corrigée, I_{obs}^{Stokes} : intensité Stokes observée, h : constante de Planck, k_B : constante de Boltzmann, ν_j : fréquence relative du rayonnement Raman, ν_0 : fréquence du laser d'excitation, et T : la température à laquelle le spectre a été réalisé. Le terme en puissance 4 correspond à la correction de diffusion, le terme en exponentielle provient de la statistique de Bose Einstein et aux valeurs propres de l'opérateur création de l'oscillateur harmonique (pour la partie antiStokes ce serait l'opérateur annihilation).

Un exemple de spectre corrigé est présenté à la figure 1.

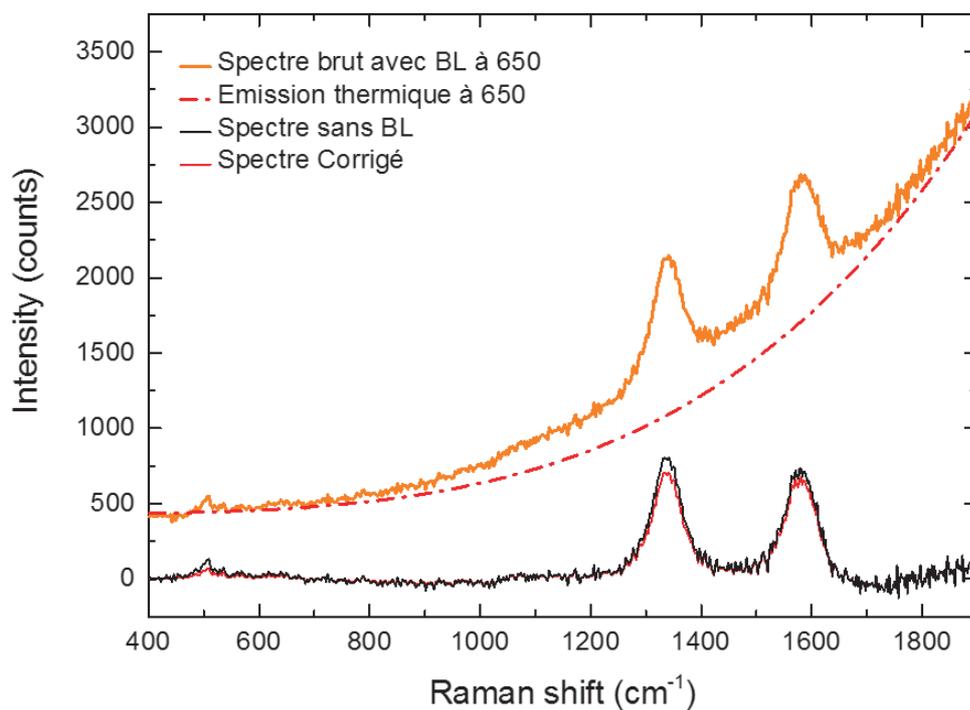


FIGURE 1 – Méthodologie de correction des spectres Raman par la relation de Bose Einstein. BL signifie Base Ligne (ligne de base).

Annexe C : Résolution du dispositif Raman *in situ*

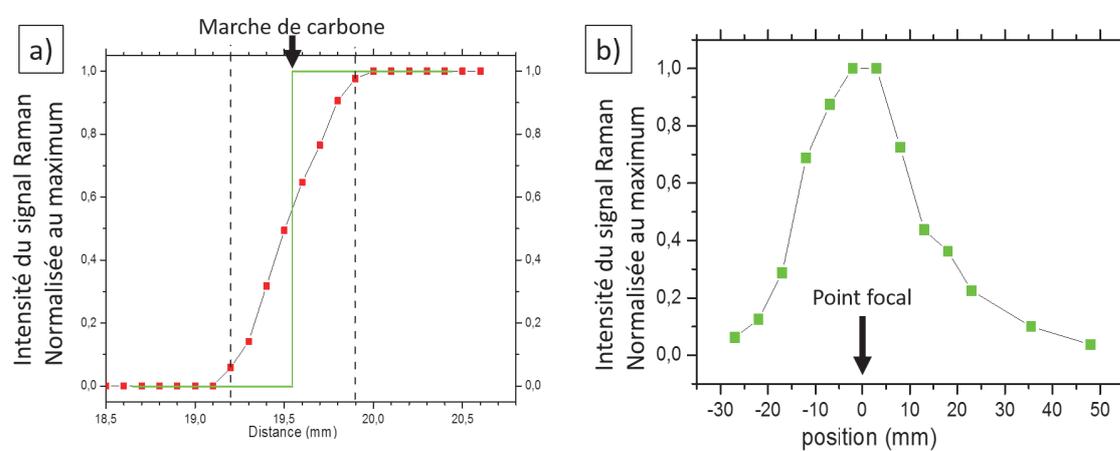


FIGURE 1 – C a) Résolution latérale et b) profondeur de champ du dispositif Raman *in situ* avec un objectif 250 mm

La résolution latérale du dispositif Raman *in-situ* dans notre réacteur est estimée à environ 500 μm et la profondeur de champ à environ 35 mm.

Thibault LABBAYE

Etude du potentiel des nanotubes de carbone dans la microélectronique de puissance

Résumé :

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse s'inscrit dans le cadre d'une coopération scientifique notamment à travers le projet Région Centre « Connectic » en partenariat avec la société ST Microelectronics de Tours, les laboratoires LMR et CEMHTI. Il concerne les interconnexions des générations futures de circuits intégrés. Par rapport aux technologies d'interconnexion à base d'alliage métallique l'intégration de nanotubes de carbone (NTC) comme connecteur en microélectronique de puissance limiterait les effets d'échauffement dans les empilements de puces grâce à leurs propriétés de transport intéressantes. Les NTC peuvent assurer simultanément une bonne conduction électrique et un maintien mécanique des assemblages de puces. Les objectifs de ce travail étaient d'établir dans un premier temps un procédé reproductible d'élaboration de NTC verticalement alignés sur des substrats de nature multiple, et de réaliser dans un deuxième temps un véhicule test qui permet de caractériser leurs propriétés électrique, thermique et mécanique. Le dispositif expérimental d'élaboration présenté dans cette étude utilise le dépôt de catalyseur (Ni, Fe), la structuration par plasma d'hydrogène simultanément à un recuit thermique, ainsi que la méthode de CVD assistée par plasma radiofréquence d'éthylène et d'hydrogène pour la croissance des NTC. Des conditions optimales reproductibles d'obtention des NTC ont été établies à la suite d'une étude paramétrée utilisant notamment un diagnostic original de suivi *in situ* par spectroscopie Raman développé en collaboration avec le CEMHTI. Dans le cas d'un tapis de NTC de 10 μm de haut, des performances électrique ($\rho = 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$), thermique ($\lambda_{\text{th}} = 40\text{-}60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), et mécanique ($E = 480 \text{ GPa}$) comparables aux alliages métalliques ont été établies. Enfin, nous avons été capables d'assembler les substrats de la microélectronique et les NTC par un procédé de thermocompression.

Mots clés : Nanotube, carbone, CVD, plasma, PECVD, catalyseur, caractérisation électrique, caractérisation thermique, caractérisation mécanique, interconnexion, microélectronique, fonctionnalisation

Study of the potential of the carbon nanotubes in the field of the power microelectronics

Summary:

The work presented in this thesis was a scientific cooperation between the society ST Microelectronics in Tours, the laboratories of LMR and CEMHTI within the framework of the project Région Centre "Connectic". The main issue of that project concerns the interconnections for the future generation of integrated circuits. In comparison with the current interconnection technologies on metallic alloys as connectors; the integration of carbon nanotubes (CNT) as connector in power microelectronics would limit effects of overheating in the chip-structure due to their interesting transport properties. CNT can provide at the same time good electrical, thermal conduction characteristics and can be a mechanical support of chip packages. The aims of this work were: firstly, obtain a reproducible growth process of vertically aligned CNT on different kinds of substrate; secondly: to elaborate a test vehicle with CNT interconnects allowing the electrical, thermal and mechanical characterization. The experimental method used herein for synthesis of CNT interconnects combines the catalyst deposition (Ni, Fe), the structuration by both means of hydrogen plasma treatment and thermal annealing, and a RF PECVD method using ethylene and hydrogen for the CNT growth. Optimal reproducible conditions were found using a novel *in situ* Raman spectroscopy diagnostic developed in collaboration with the CEMHTI. The carpet of CNT (height of 10 μm) produced presents the electrical ($\rho = 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$), thermal ($\lambda_{\text{th}} = 40\text{-}60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), and mechanical ($E = 480 \text{ GPa}$) performances comparable with the metallic. Finally, by means of thermocompression, we assembled CNT on substrates from the microelectronics.

Keywords: nanotube, carbon, CVD, plasma, PECVD, catalyst, electrical characterization, thermal characterization, mechanical characterization, interconnection, microelectronic, functionalization



**GREMI, 14 rue d'Issoudun, BP6744, 45067,
Orléans cedex 2, FRANCE**

