



# CINETIQUE DE CROISSANCE DE NANOTUBES DE CARBONE MONO-PAROIS ET MULTI-PAROIS ORIENTES PAR PROCEDE PLASMA

Aurélien Gohier

► **To cite this version:**

Aurélien Gohier. CINETIQUE DE CROISSANCE DE NANOTUBES DE CARBONE MONO-PAROIS ET MULTI-PAROIS ORIENTES PAR PROCEDE PLASMA. Matériaux. Université de Nantes, 2007. Français. <tel-00189645>

**HAL Id: tel-00189645**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00189645>**

Submitted on 21 Nov 2007

**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.

UNIVERSITE DE NANTES

ECOLE DOCTORALE

SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE L'INFORMATION ET DES MATERIAUX

Année : 2007

**Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes**

Discipline : Sciences des Matériaux

Spécialité : Plasma – Couches Minces et Nanostructures

Présentée et soutenue publiquement par

**Aurélien GOHIER**

Le 25 septembre 2007

à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel – IMN, Nantes

**CINETIQUE DE CROISSANCE DE NANOTUBES DE CARBONE  
MONO-PAROIS ET MULTI-PAROIS ORIENTES PAR PROCEDURE  
PLASMA**

Jury :

Président :	Olivier CHAUVET	<i>Professeur à l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes</i>
Rapporteurs :	Brigitte BOUCHET-FABRE Annick LOISEAU	<i>Chargée de Recherche CNRS, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette Directrice de Recherche ONERA, LEM Chatillon</i>
Examineurs :	Mohamed-Abdou DJOUADI Tiberiu MINEA François ROSSI	<i>Professeur de l'Université de Nantes, IMN Nantes Chargé de Recherche CNRS, LPGP Orsay Chargé de Recherche, Joint Research Center, Ispra, Italie</i>
Membre invité :	Agnès GRANIER Frédéric LUIZI	<i>Directrice de Recherche CNRS, IMN Nantes Directeur R&amp;D, NANOCYL, Sambreville, Belgique</i>

**Directeur de Thèse : Mohamed-Abdou DJOUADI**

Co-encadrant : Tiberiu MINEA

Institut des Matériaux Jean Rouxel - Plasmas et Couches Minces – UMR 6502

Faculté des Sciences et Techniques Université de Nantes



*Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel au sein de l'équipe Plasma et Couches Minces. Je tiens tout d'abord à remercier Serge Lefrant de m'avoir accueilli au sein de l'institut. Je le remercie aussi pour l'attention portée à mon travail.*

*Je remercie Jean Pierre Landesman de m'avoir accueilli au sein de l'équipe Plasma et Couches Minces depuis mon stage DEA.*

*Un grand remerciement à Agnès Granier pour l'intérêt continu porté à mon travail, et pour ses conseils avisés.*

*Je remercie Olivier Chauvet de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*Je tiens à remercier Brigitte Bouchet-Fabre et Annick Loiseau d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je les remercie pour leurs remarques et leurs conseils judicieux.*

*Je remercie également François Rossi et Frédéric Luizzi d'avoir accepté d'être dans mon jury de thèse.*

*Un grand merci à Abdou Djouadi pour avoir dirigé mon travail de thèse. Je le remercie pour ses grandes qualités scientifiques et humaines. J'exprime mon plus vif respect à celui qui m'a accordé sa confiance et une autonomie précieuse à la réalisation de ce travail.*

*Merci à Tiberiu Minea pour ses compétences et son suivi, malgré la distance géographique. Je le remercie pour son enthousiasme et sa bonne humeur chronique. Une grande reconnaissance à celui qui m'a tant appris depuis mon stage DEA, notamment sur cet art subtil qu'est la communication scientifique.*

*Je remercie mes collaborateurs étrangers avec qui ce fut un grand plaisir de travailler. Merci à Gintas Abrasonis pour les analyses ERDA, Fernando Alvarez pour les mesures par effet de champ, Lucel Sirghi pour les mesures électriques par CAFM et Juan Jimenez pour les analyses Raman.*

*Mes remerciements à Christine Godon et Christiane Marhic pour m'avoir transmis leur savoir-faire en microscopie électronique à transmission, savoir-faire qui a été crucial pour le bon déroulement de ce travail de thèse.*

*Comment ne pas remercier Alain Barreau, sans qui les sessions MEB ne seraient pas ces petits moments de bonne humeur qui mêle microscopie et séance d'écoute musicale. Un grand merci pour ces moments conviviaux d'échange entre mélomanes.*

*Je tiens à remercier Philippe Moreau pour sa disponibilité dans les analyses EELS et Jean Yves Mevellec pour les analyses Raman.*

*J'exprime ma gratitude à tous les membres de l'équipe PCM avec qui cela a été une joie de travailler. Je les remercie pour leur sympathie, leur aide et leurs conseils prodigués au cours de ces trois années.*

*A Pierre-Yves Tessier pour ses conseils sur les matériaux carbonés, Benoît Angleraud pour son « consulting » animation, Antoine Goulet qui m'a permis de m'initier aux joies de l'enseignement, Vincent Fernandez et Christophe Cardinaud pour leur aide en XPS, Nicole Langlois pour son expertise en thermique, Marie-Paule Besland pour son peps et son entrain, Marie-Claude Peignon pour sa disponibilité. Un merci spécial à Gilles Cartry qui, en digne héritier de Patrick, m'a initié à l'art du poker.*

*Je tiens aussi à remercier Jacques Guillet et Frank Petitgas, indispensables au bon fonctionnement du réacteur et au bon déroulement des expériences. Je salue leurs compétences et leur grande disponibilité.*

*Un grand merci aux secrétaires Thérèse Hizembert et Annie Simon pour leur gentillesse et leur efficacité.*

*Et puis je remercie tous les thésards et post-docs du labo avec qui j'ai eu la chance de travailler.*

*Tradition oblige, commençons par les plus anciens. Merci à David, Bo et surtout à Sébastien qui m'a transmis, tel un maître Jedi, tout son amour pour le nanotube de carbone. Merci à Angélique avec qui ce fut un vrai plaisir de partager le plus beau bureau de l'Institut, à savoir le RC014. Merci à ceux que j'ai connu dès le DEA et qui ont poursuivi avec moi le chemin de la thèse. Merci à Marc et à Julien pour les bœufs et les soirées rock'n roll passées ensemble. Merci à Martin, mon camarade nanotubiste avec qui ce fut un bonheur de partager nos réussites et surtout nos angoisses expérimentales. Merci aussi à Karla et à Fadi pour leur sympathie et leur bonne humeur.*

*Merci aux ceux arrivés au labo en cours de route. Merci à François qui, je n'en doute pas, arrivera un jour à gagner une partie de Poker. Merci à lui pour les discussions et débats qui m'ont enrichi scientifiquement. Merci à Emeline pour m'avoir supporté dans ma dernière année de thèse où les craquages sont, à ces saisons, choses courantes. Merci à Ludovic et Ivaylo pour les parties de tarot et de quinche enflammées du midi. Merci et bon courage à ceux qui ont repris le flambeau des nanotubes, à savoir Aurélien et Stéphane. Merci à Thomas, Cyril et Bassam. Bon courage à vous trois pour votre ultime année de thèse. Thomas, c'est à toi maintenant que revient en tant que doyen, la lourde tâche de perpétuer ce brin de folie, propre au bureau RC014. Je te fais confiance.*

*Merci aux autres thésards que je n'ai pas cité encore, mais qui participent au bon esprit de l'IMN.*

*Viens l'heure maintenant de remercier la « SIN family ». Merci à Grégory M., Pierre B., Gildas R., Marie-Pierre L. et les autres pour ces soirées nantaises débridées qui resteront dans les annales.*

*Merci aux amis angevins qui ont suivi de loin mon travail sur les nano machins trucs.  
Merci à Yéyé, Al Brown, Julien, Vincent, Mika, Aurélie et Laurent.*

*Merci à ma famille qui m'a soutenu tout au long de mon parcours universitaire.*

*Mes derniers remerciements vont pour une petite vendéenne qui a réussi l'exploit de transformer trois années de thèse en douce rêverie.*



# Nomenclature

---

<b>a-C</b>	Carbone amorphe
<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy
<b>CNT</b>	Carbon Nano-Tube
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition
<b>DC</b>	Direct Current
<b>DECR</b>	Distributed Electron Cyclotron Resonance
<b>DWNT</b>	Double Walled Nano Tubes
<b>ECR</b>	Electron Cyclotron Resonance
<b>EELS</b>	Electron Energy Loss Spectroscopy
<b>ELNES</b>	Energy Loss Near Edge Structure
<b>ERDA</b>	Elastic Recoil Detection Analysis
<b>FWNT</b>	Few Walled Nano Tube
<b>MEB</b>	Microscope Electronique à Balayage
<b>MET</b>	Microscope Electronique à Transmission
<b>MWNT</b>	Multi Wall Nano-Tube
<b>NEXAFS</b>	Near Edge X ray Absorption Fine Structure
<b>NFC</b>	Nano-Fibre de Carbone
<b>NTC</b>	Nano-Tube de Carbone
<b>OES</b>	Optical Emission Spectroscopy
<b>PECVD</b>	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
<b>PP</b>	Pompage Primaire
<b>PSC</b>	Porte Substrat Chauffant
<b>PTM</b>	Pompage Turbo Moléculaire
<b>PVD</b>	Physical Vapor Deposition
<b>RCE</b>	Résonance Cyclotronique Electronique
<b>RF</b>	Radio Fréquence
<b>SWNT</b>	Single Wall Nano-Tube
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy
<b>XPS</b>	X ray Photoelectron Spectroscopy



# Table des matières

---

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I Introduction aux nanotubes de carbone : structure, propriétés, applications et méthode de production</b>	
<b>I.1 - Structure et propriétés des nanotubes de carbone</b> .....	7
I.1.1 Structure des nanotubes de carbone.....	7
I.1.1.a Hybridation du carbone et liaisons moléculaires .....	7
I.1.1.b Structure du graphite .....	8
I.1.1.c Du feuillet de graphène au nanotube de carbone .....	9
I.1.1.d Défauts pentagone/heptagone, fermeture des nanotubes de carbone.....	10
I.1.1.e Les différentes familles de nanotubes de carbone.....	11
I.1.2 Propriétés des nanotubes de carbone .....	13
I.1.2.a Propriétés mécaniques .....	13
I.1.2.b Propriétés électroniques .....	14
I.1.2.c Autres propriétés .....	16
<b>I.2 - Applications des nanotubes de carbone</b> .....	18
I.2.1 Applications liées aux propriétés mécaniques .....	18
I.2.1.a Pointes AFM.....	18
I.2.1.b Fibres à base de NTC .....	19
I.2.2 Dispositifs à effet de champ .....	20
I.2.2.a Principe de l'émission par effet de champ à partir de NTC .....	20
I.2.2.b Applications liées à l'effet de champ .....	21
I.2.3 NTC pour la nano et micro électronique .....	23
I.2.3.a Transistor à base de nanotubes de carbone .....	23
I.2.3.b MWNT comme connexion inter-niveaux dans les micro-processeurs .....	26
I.2.4 Autres applications .....	27
I.2.4.a Nano-Systèmes électro-mécaniques (NEMS).....	27
I.2.4.b Capteur chimique et biologique .....	28
<b>I.3 - Synthèse de nanotubes de carbone</b> .....	29
I.3.1 Procédés « haute température » .....	29
I.3.1.a Principe de la synthèse par arc électrique .....	29
I.3.1.b Principe de la synthèse par ablation laser .....	30
I.3.1.c Mécanismes de croissance.....	30
I.3.1.d Possibilités et limites des procédés dits « haute température ».....	32
I.3.2 Procédés à température modérée : CVD.....	32
I.3.2.a Principe et méthodes de synthèse par CVD .....	32
I.3.2.b Mécanisme et mode de croissance des NTC par les méthodes CVD .....	33
I.3.2.c Paramètres gouvernant la croissance en CVD .....	36
I.3.2.d Possibilités de la CVD pour la synthèse de NTC.....	39
I.3.3 Une méthode CVD particulière: la PECVD .....	41
I.3.3.a Rappels sur la PECVD .....	41
I.3.3.b Les spécificités des méthodes PECVD pour la croissance de NTC .....	43
I.3.3.c Paramètres gouvernant la synthèse de NTC en PECVD.....	44
I.3.3.d Potentialités de la PECVD .....	47
<b>Conclusion</b> .....	48

## Chapitre II Dispositifs expérimentaux et procédure de synthèse des nanotubes

II.1 - Réacteur ECR-PECVD pour la synthèse des NTC .....	51
II.1.1 Principe de l'ECR.....	51
II.1.2 Montage expérimental.....	52
II. 2 - Caractérisation du plasma ECR.....	54
II.2.1 Mesures par sonde de Langmuir.....	54
II.2.2 Spectroscopie d'émission optique .....	56
II.2.3 Conclusion sur les caractérisations du plasma .....	58
II. 3 - Procédure de synthèse des nanotubes de carbone .....	59
II.3.1 Dépôt de catalyseur par PVD .....	59
II.3.2 Procédure de croissance des nanotubes par plasma ECR.....	61
II.4 - Outils de caractérisations des NTC .....	61
II.4.1. Microscopie électronique à transmission .....	61
II.4.1.a Imagerie haute résolution .....	61
II.4.1.b Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) .....	64
II.4.1.c Préparation des échantillons.....	65
II.4.2. Spectroscopie de photoélectrons X .....	66
II.4.2.a Principe de l'XPS.....	66
II.4.2.b Dispositif expérimental.....	68
II.4.2.c Analyse des spectres XPS .....	68
II.4.3. Analyse par détection des atomes de recul (ERDA) .....	69
II.4.3.a Principe de l'ERDA .....	70
II.4.3.b Dispositif expérimental.....	71
Conclusion.....	72

## Chapitre III Synthèse et étude spectroscopique de nanotubes de carbone multi-parois

III.1 - Préparation du catalyseur .....	75
III.1.1 Caractérisation XPS des catalyseurs préparés <i>in situ</i> .....	75
III.1.1.a Analyse des dépôts de cobalt .....	75
III.1.1.b Dépôt de catalyseur sans pollution de fer.....	78
III.1.1.c Epaisseur des films de catalyseurs déposés .....	80
III.1.2 Caractérisation des catalyseurs par MET .....	82
III.1.2.a Etude des nano-particules de cobalt .....	82
III.1.2.b Etude des nano-particules de nickel .....	85
III.1.2.c Etude des nano-particules de fer .....	86
III.1.3 Bilan de l'étude sur des catalyseurs .....	87
III.2 - Synthèse de MWNT.....	88
III.2.1 Etude du nickel comme catalyseur de MWNT .....	88
III.2.1.a Conditions standard de croissance.....	88
III.2.1.b Synthèse de NTC à partir de motifs de nickel.....	90

III.2.1.c Synthèse de NTC à partir de nickel déposé <i>in situ</i> .....	92
III.2.2 Etude du fer comme catalyseur de MWNT.....	94
III.2.3 Etude du cobalt comme catalyseur des MWNT.....	97
III.2.4 Bilan de l'étude des catalyseurs pour la synthèse de MWNT.....	101
III.3 - Etude spectroscopique des MWNT .....	102
III.3.1 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).....	102
III.3.2 Spectroscopie Raman.....	104
III.3.3 Spectroscopie de photoélectrons de rayons X et ultraviolets.....	105
III.3.3.a Analyse des MWNT par XPS.....	105
III.3.3.b Analyse des MWNT par spectroscopie de photoélectrons UV (UPS).....	107
III.3.3.c Bilan de l'étude par spectroscopie de photoélectrons .....	109
III.3.4 Analyse des MWNT par détection des atomes de recul (ERDA).....	109
III.3.4.a Analyse quantitative .....	109
III.3.4.b Etude de la densité des MWNT par ERDA.....	114
Conclusion.....	117

## **Chapitre IV Synthèse de nanotubes de carbone à peu de parois : étude cinétique et optimisation des conditions de synthèse**

IV.1 - Possibilités et limites du procédé ECR pour la synthèse de SWNT/FWNT en mélange C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> .....	121
IV.1.1 Influence de l'épaisseur de films catalytiques ultra-minces sur la synthèse de NTC .....	121
IV.1.1.a Morphologie des NTC synthétisés à partir de films ultra-minces.....	122
IV.1.1.b Structure des NTC .....	123
IV.1.2 Etude cinétique de la croissance des NTC.....	128
IV.1.2.a Croissance standard de NTC à partir de cobalt .....	128
IV.1.2.b Croissance de NTC à partir de cobalt sans traces de fer .....	133
IV.1.2.c Conclusion sur les études cinétiques .....	137
IV.1.3 Compréhension de la cinétique de croissance des NTC .....	138
IV.1.3.a Essai de gravure des nanotubes de carbone.....	138
IV.1.3.b Effet de la quantité de catalyseur .....	139
IV.1.3.c Effet de la polarisation.....	140
IV.1.3.d Effet du rapport des gaz C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> .....	144
IV.1.4 Effet de la température sur la croissance de SWNT/DWNT .....	147
IV.1.5 Comparaison CVD/PECVD, influence du plasma sur la croissance des SWNT/FWNT ...	150
IV.1.5.a Morphologie/structure des NTC obtenus par CVD.....	150
IV.1.5.b Analyse de l'ordre local par spectroscopie Raman des dépôts CVD/PECVD .....	151
IV.2 - Optimisation des paramètres plasma pour la synthèse de SWNT/FWNT en mélange C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	153
IV.2.1 Effet du rapport des gaz C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	153
IV.2.1.a Morphologie des FWNT synthétisés en mélange C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	153
IV.2.1.b Structure des FWNT synthétisés en mélange C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	154
IV.2.1.c Bilan sur l'effet du rapport volumique des gaz C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	157
IV.2.2 Effet de la polarisation sur la croissance de FWNT en mélange C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	157
IV.2.2.a Morphologie des FWNT synthétisés en fonction de la polarisation .....	157
IV.2.2.b Morphologie des FWNT synthétisés en fonction de la polarisation .....	159
IV.2.2.c Bilan sur l'effet de la polarisation en mélange C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	161

IV.2.3	Effet de la puissance du plasma sur la croissance de FWNT en mélange C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	162
IV.2.4	Evolution des structures au cours du temps .....	162
IV.2.5	Effet de la température sur la croissance des FWNT en mélange C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	166
IV.2.6	Synthèse en mélange C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> .....	168
IV.3	- Mécanismes de croissance .....	169
IV.3.1	Scénario de la croissance en PECVD .....	169
IV.3.2	Transition du mode de croissance « base-growth » → « tip-growth » .....	171
Conclusion.....		175

## **Chapitre V Synthèse à basse température et caractérisation par émission de champ de FWNT orientés**

V.1	- Synthèse de FWNT sur substrat conducteur .....	179
V.1.1	Synthèse de FWNT sur silicium.....	179
V.1.2	Synthèse de NTC sur TiN .....	181
V.1.3	Synthèse de FWNT sur aluminium .....	182
V.1.3.a	Effet de l'épaisseur de cobalt comme catalyseur.....	183
V.1.3.b	Synthèse de FWNT à basse température .....	185
V.2	- Emission électronique par effet de champ de FWNT .....	190
V.2.1	Emission par effet de champ des SWNT/FWNT synthétisé sur silicium .....	190
V.2.2	Emission par effet de champ des SWNT/FWNT synthétisé sur aluminium .....	191
Conclusion.....		193
<b>Conclusion générale.....</b>		<b>195</b>

# Introduction générale

*« Il y a plein de place en bas de l'échelle ! [...] nous devons toujours accepter les arrangements atomiques que la nature nous impose. Je ne doute pas que, lorsque nous aurons quelque contrôle sur l'arrangement des objets à une petite échelle, nous découvrirons que la matière possède une gamme possible de propriétés énormément plus étendue, et qu'avec, nous pourrons réaliser beaucoup plus de choses ».*

C'est ainsi que Richard Feynman envisageait en visionnaire (ce discours eut lieu en 1959) l'avenir des sciences physiques. Depuis, la miniaturisation est au cœur de l'innovation et la prédiction du physicien se réalise actuellement avec le développement des nanotechnologies. Ce nouveau domaine de recherche, transversal à de nombreuses disciplines scientifiques (biologie, physique, chimie...), annonce l'avènement d'une nouvelle révolution industrielle. L'élaboration de structures, dispositifs ou de systèmes à l'échelle nanométrique possède l'avantage de réduire la consommation d'énergie et de matière, que ce soit pour leur fabrication, ou pour leur fonctionnement. Par ailleurs, des comportements spécifiques de nature quantique (transport balistique, effet tunnel...) qui prévalent aux dimensions considérées ( $10^{-9}$  m) peuvent être exploités. De nombreux champs d'application, en particulier le stockage, le traitement ou le transport de l'information sont directement concernés par cette nouvelle ère « nano ».

Au cœur de l'intense recherche qui a lieu sur les nano-structures, les matériaux carbonés occupent une place privilégiée. Avant 1985, on ne connaissait que deux phases cristallines du carbone : le diamant et le graphite. Une nouvelle phase fut mise en évidence à cette date, conséquence des recherches menées par Kroto et Smalley : il s'agit de la famille des fullerènes [Kroto 1985]. Cette nouvelle forme allotropique, qui se présente sous la forme d'une cage de carbone, suscita rapidement un grand intérêt de la part de la communauté scientifique. C'est en 1991 que S. Iijima observe pour la première fois dans un sous produit de synthèse de ces fullerènes, des structures tubulaires [Iijima 1991]. Ces tubes, entièrement composés de carbone, sont appelés nanotubes, en référence à leur diamètre qui ne mesure que quelques nanomètres. Depuis cette découverte, le nanotube de carbone (NTC) est, à l'instar de son parent carboné le fullerène, l'objet d'un immense engouement scientifique.

Les propriétés hors du commun des NTC expliquent le formidable intérêt qui leur est porté. Les NTC présentent en effet des propriétés mécaniques extrêmes, des propriétés électriques modulables, une surface spécifique très importante et une grande stabilité chimique. Les potentialités sont donc exceptionnelles et justifient le nombre d'études consacrées aux NTC. Néanmoins des problèmes liés à leur manipulation, organisation et mise en forme se posent lorsque l'intégration des NTC dans des dispositifs est envisagée. Les techniques de synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) proposent en cela des solutions très intéressantes puisqu'elles permettent la croissance de NTC localisée sur des sites catalytiques prédéfinis. Par ailleurs, les procédés CVD ont montré leur efficacité pour réaliser de manière sélective la synthèse de NTC possédant une morphologie bien définie. En ce sens, la CVD permet de contrôler partiellement le nombre de cylindres (appelés aussi parois ou feuillets) qui constitue le NTC et qui définissent en partie leurs propriétés.

Une autre technique couramment employée pour la synthèse de NTC et dérivant de la CVD est la PECVD, à savoir le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Ce

procédé, employé la première fois par Ren *et al.* en 1996 s'avère aussi très prometteur puisqu'il est le seul à permettre l'auto-alignement des NTC de manière perpendiculaire au substrat au cours de la croissance [Ren 1996]. Par ailleurs, grâce au caractère hors équilibre thermodynamique du milieu plasmagène, il est possible de faire croître des NTC à relativement basse température ( $< 500$  °C), voire même à température ambiante dans le cas de nano-fibres. La croissance de NTC à des températures  $< 450$  °C fait partie des conditions *sine qua non* à leur intégration au sein des procédés « back-end » de la microélectronique.

Actuellement, la recherche sur les NTC a atteint un degré de maturité qui exige de focaliser les efforts sur le contrôle des procédés et la compréhension des paramètres clés qui gouvernent leur croissance. Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans cette optique. Ce manuscrit présente dans un premier temps la croissance et la caractérisation de nanotubes de carbone multi-feuillets (MWNT) par PECVD. En s'appuyant sur le savoir faire du laboratoire dans ce domaine, il a été possible d'élargir le champ de compétences et de mettre en évidence de nouveaux paramètres intervenant dans la croissance de MWNT. Soulignons que le procédé plasma à résonance cyclotronique électronique (RCE) employé pour la synthèse des NTC fonctionne à très basse pression (0,2 Pa). Grâce à cette particularité, nous avons mis en lumière dans un second temps certains mécanismes de croissance intrinsèques à la PECVD. Nous aborderons notamment au prisme de nombreuses études cinétiques, la croissance orientée de nanotubes mono-parois ou possédant peu de parois. Les propriétés d'émission de champ de ces structures à faible diamètre ( $< 10$  nm) qui possèdent un fort potentiel applicatif ont été étudiées. Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres décrits brièvement ci-dessous :

Dans le premier chapitre, nous décrirons la structure des nanotubes de carbone en détaillant leurs propriétés mécaniques, électroniques et chimiques. Les nombreuses applications envisagées à partir des NTC seront ensuite présentées. Nous mettrons l'accent sur les défis qui concernent l'intégration à grande échelle de NTC dans des nano-dispositifs et de manière générale en nano-électronique. Nous passerons finalement en revue les différentes techniques de synthèse des NTC et établiront un état de l'art en ce qui concerne les procédés CVD et PECVD. Les mécanismes de croissance proposés dans la littérature seront également discutés.

Le second chapitre concerne la description du dispositif expérimental. Le réacteur ECR-PECVD sera tout d'abord détaillé. Des caractérisations du plasma par des mesures de sonde de Langmuir et d'émission optique seront ensuite présentées. Nous expliciterons également dans ce chapitre la procédure de synthèse qui comporte une phase de pulvérisation physique en phase vapeur (PVD) du catalyseur et une phase de croissance des NTC à l'aide d'un plasma carboné. Nous décrirons finalement les principaux outils employés pour la caractérisation des NTC, à savoir la microscopie électronique à transmission, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et l'analyse par détection des atomes de recul.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons le travail de caractérisation effectué par MET et par XPS du catalyseur. Nous discuterons de l'effet de l'épaisseur et de la nature du film catalytique sur la formation d'îlots métalliques après recuit. Par la suite, nous développerons une étude portant sur la croissance de NTC multi-feuillets que nous corrèlerons avec les résultats obtenus par des analyses spectroscopiques ciblées.

Le quatrième chapitre se concentrera sur la croissance de nanotubes de carbone possédant peu de parois (Few Walled Nanotubes : FWNT). A travers des études cinétiques, nous mettrons tout d'abord en évidence le rôle limitant du plasma pour la croissance de telles

structures. En optimisant les paramètres du plasma, nous montrerons dans une seconde partie de ce chapitre qu'il est possible de réaliser de manière contrôlée la croissance de FWNT orientés. Un scénario expliquant l'évolution des dépôts en fonctions du temps de synthèse sera détaillé. D'autre part, quelques éléments seront proposés pour expliquer les mécanismes de croissance observés (croissance catalytique par la base ou par le sommet).

Le chapitre final présente des caractérisations préliminaires effectuées sur les FWNT dans le cadre d'une collaboration avec l'université de São Paulo (Brésil). Des mesures d'émission électroniques par effet de champ ont été réalisées à partir de FWNT synthétisés à basse température sur des substrats conducteurs. Nous discuterons de l'influence de la morphologie de FWNT (longueur, diamètre) sur l'émission.



# *Chapitre I*

## *Introduction aux nanotubes de carbone : structure, propriétés, applications et méthodes de production*





# I.1 - Structure et propriétés des nanotubes de carbone

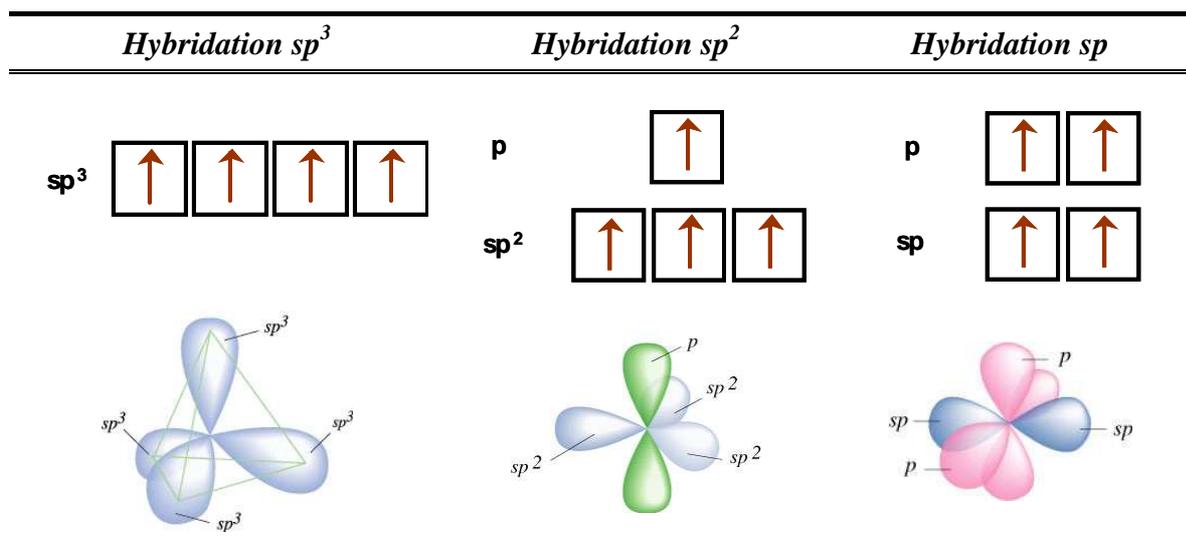
## I.1.1 Structure des nanotubes de carbone

*Le nanotube de carbone présente une structure originale qui dérive, selon le regard qu'on lui porte, de la fibre de carbone ou du fullerène. Il n'existe pas une unique structure « nanotubes de carbone » mais on observe de multiples configurations possibles. C'est notamment cette diversité qui conduit à la richesse de ses propriétés et lui confère tout son intérêt. Cette partie s'attache à décrire cette structure, les formes carbonées dérivées ainsi que celles dont les nanotubes de carbone sont issus.*

### I.1.1.a Hybridation du carbone et liaisons moléculaires

Le carbone est un des éléments chimiques les plus fréquemment rencontré dans la nature. Capable de former des squelettes moléculaires stables, il est à la base des molécules essentielles à la vie, telles que l'ADN, les protéines et les huiles. Comme corps pur, il est l'élément constitutif du charbon et du diamant. La modularité du carbone provient notamment de sa capacité à former des liaisons covalentes simples, doubles ou triples avec lui-même ou d'autres éléments (hétéroatomes). Cette disposition s'explique par les différentes géométries que peuvent prendre ses orbitales atomiques.

La configuration électronique du carbone s'écrit  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ . Le carbone peut se lier de manière stable avec deux, trois ou quatre atomes voisins en hybridant les orbitales de valence 2s et 2p et former soit quatre orbitales  $sp^3$ , trois orbitales  $sp^2$  ou bien deux orbitales  $sp$  (Figure 1).



**Figure 1** Les différentes hybridations du carbone [web1]

- L'hybridation  $sp^3$  est à l'origine de quatre liaisons  $\sigma$  dirigées vers le sommet d'un tétraèdre régulier, l'angle entre chacune d'elles étant de  $109,5^\circ$ . Le carbone possède alors quatre voisins (exemple :  $CH_4$ ).
- L'hybridation  $sp^2$  conduit à trois liaisons (orbitales  $sp^2$ ) coplanaires  $\sigma$  séparées d'un angle de  $120^\circ$ . Une quatrième liaison, perpendiculaire au plan formé par les trois liaisons  $\sigma$ , est formée à partir de l'orbitale p restante. Le carbone hybridé  $sp^2$  possède alors trois atomes voisins, dont un est lié par une double liaison ( $\sigma+\pi$ ) et les deux autres par des liaisons simples ( $\sigma$ ) (exemple :  $C_2H_4$ ).
- L'hybridation  $sp$  conduit à deux liaisons  $\sigma$  situées sur un même axe et deux liaisons faibles  $\pi$  perpendiculaires entre elles. L'atome de carbone peut être lié à deux voisins via une liaison triple ( $\sigma+2.\pi$ ) et une liaison simple ( $\sigma$ ) (exemple :  $C_2H_2$ ) ou bien par deux doubles liaisons ( $\sigma+\pi$ ).

### I.1.1.b Structure du graphite

Parmi les trois formes allotropiques du carbone (graphite, diamant, fullerène), c'est le graphite qui est thermodynamiquement la forme la plus stable et la plus abondante. Il est exclusivement constitué de carbone à caractère  $sp^2$ . Celui-ci, lié à trois atomes voisins, s'organise sous la forme de plans hexagonaux, appelés plans de graphène (Figure 2). Ces plans, faiblement liés entre eux par des forces de Van der Waals, forment par empilement, la structure graphitique (distance inter-plan :  $3,4 \text{ \AA}$ ).

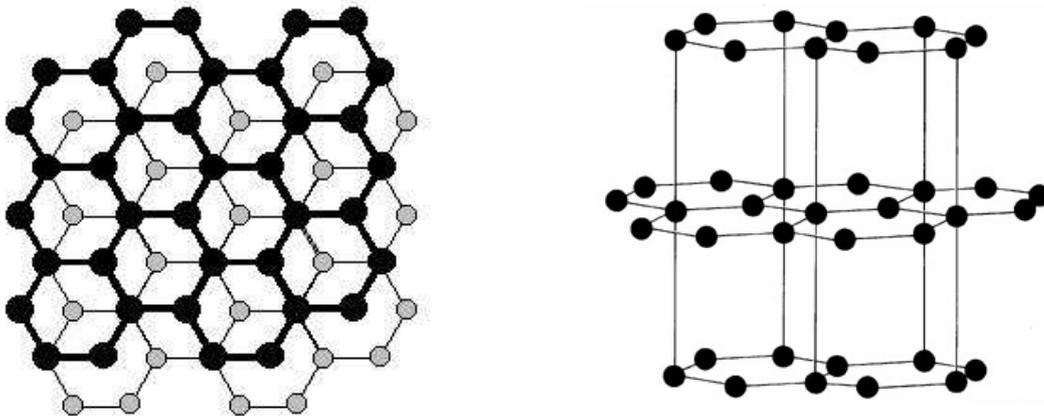
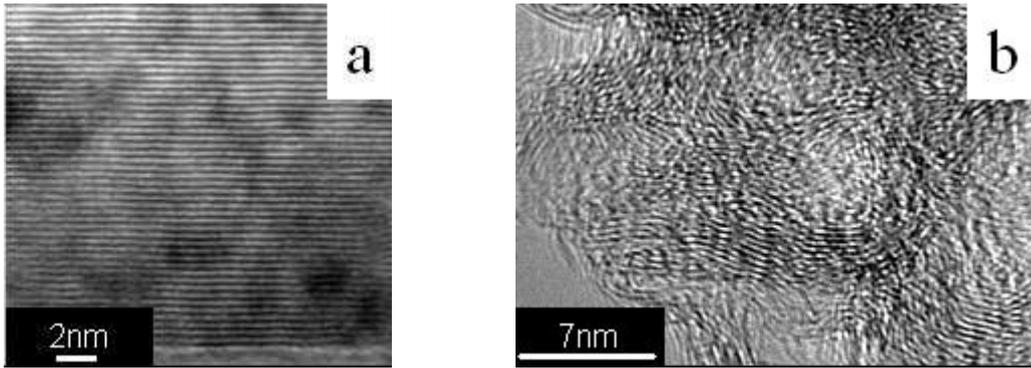


Figure 2 Structure cristallographique du graphite

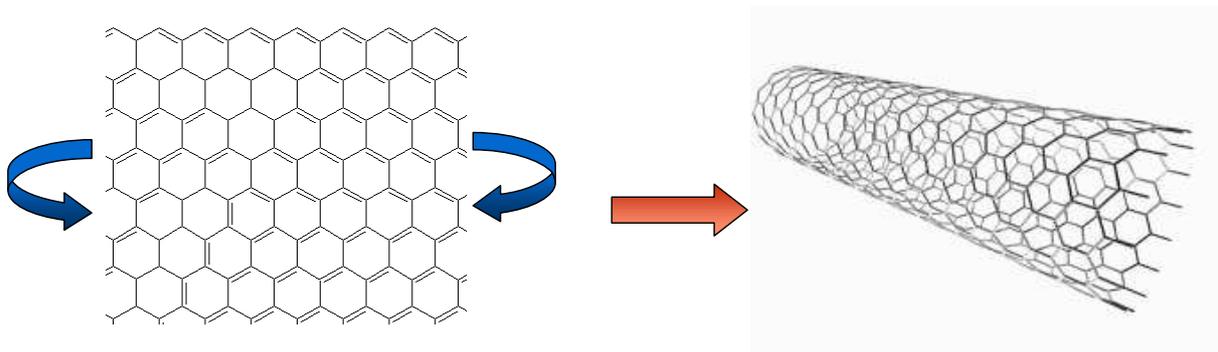
Lorsque le carbone est constitué d'empilements de feuillets de carbone à caractère  $sp^2$  de faibles dimensions, *i.e.* possédant une faible longueur de cohérence, il peut facilement s'onduler. Ce carbone désordonné de type lamellaire, présenté sur la figure 3b sera fréquemment rencontré dans la suite de ce manuscrit.



**Figure 3** Cliché par microscopie électronique à transmission (MET) de :  
**a.** carbone graphitique [web2] **b.** Carbone désordonné à caractère  $sp^2$  obtenu au laboratoire

### I.1.1.c Du feuillet de graphène au nanotube de carbone

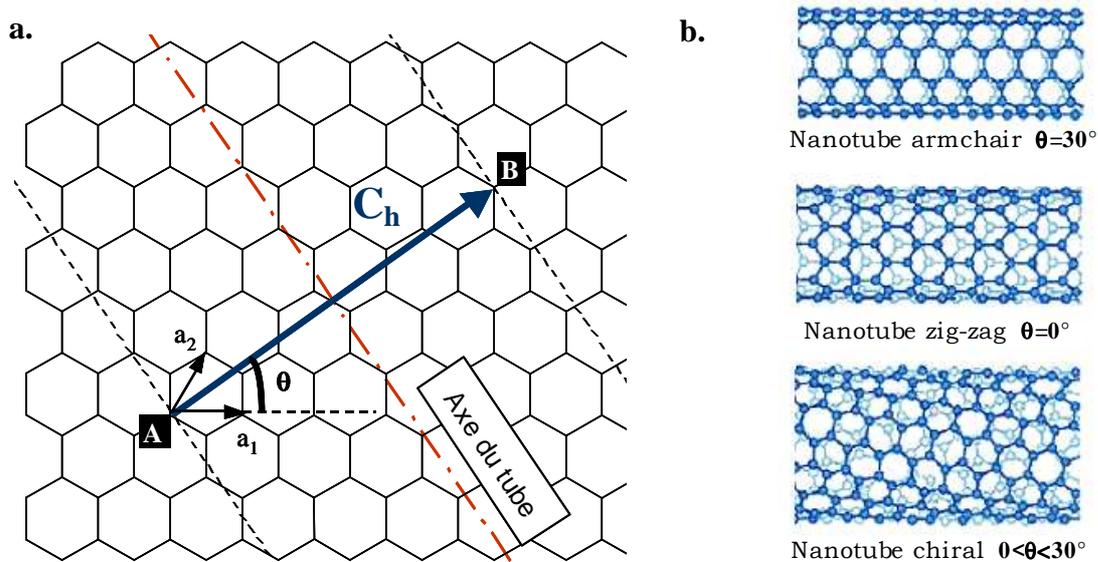
Bien que dérivant de la famille des fullerènes, la structure du nanotube de carbone peut aussi être abordée en considérant un plan de graphène fini. Si on enroule celui-ci sur lui-même en rejoignant ses côtés opposés on obtient un tube constitué de carbone à caractère  $sp^2$  (Figure 4). Cette super-molécule constitue alors une phase quasi-unidimensionnelle (1D) du carbone.



**Figure 4** Du plan de graphène au nanotube

Il existe une infinité de configurations possibles. Elles sont définies par un vecteur de chiralité noté  $\mathbf{C}$  ou bien par un angle d'hélicité  $\theta$  et un diamètre (Figure 5a).

- $\mathbf{C}$  est exprimé dans la base définie par les vecteurs primitifs du réseau de la feuille de graphène ( $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$ ) et correspond au vecteur  $\mathbf{AB}$  des deux nœuds qui se superposent par enroulement.  
 On a :  $\mathbf{C} = n.\mathbf{a}_1 + m.\mathbf{a}_2$  avec  $(n,m) \in \mathcal{N}^2$
- $\theta$  est l'angle formé par les vecteurs  $\mathbf{C}$  et  $\mathbf{a}_1$ .  
 On a :  $0 < \theta < 30^\circ$



**Figure 5 a.** Formation d'un NTC à partir d'une feuille de graphène **b.** Chiralités des nanotubes de carbone [web3]

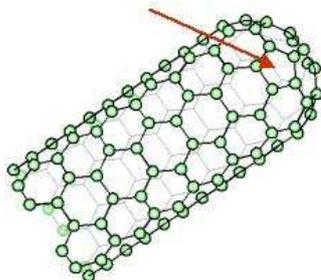
Trois types d'arrangements sont distingués [Dresselhaus 1992] (Figure 5b) :

- $\theta = 0^\circ$ , soit  $m = 0$ , les hexagones de carbone décrivent un cercle perpendiculaire à l'axe du tube ; cette forme est appelée « zigzag ».
- $\theta = 30^\circ$ , soit  $m = n$ , les hexagones de carbone sont alignés parallèlement à l'axe du tube ; cette forme est dénommée « armchair » (chaise).
- $0^\circ < \theta < 30^\circ$ , où  $n \neq m$ , les cycles forment une hélicité intermédiaire entre zigzag et armchair. Le nanotube alors qualifié de chiral.

Connaissant la longueur de liaison carbone-carbone dans le graphite, on peut déduire des indices de chiralité (n,m) le diamètre du nanotube ainsi que son hélicité [Saito, R. 1992].

$$d = a_{c-c} \times \frac{\left(\sqrt{3 \times (n^2 + m^2 + nm)}\right)}{\pi} \quad \theta = \text{Arctan} \left( \frac{m \times \sqrt{3}}{m + 2n} \right)$$

#### I.1.1.d Défauts pentagone/heptagone, fermeture des nanotubes de carbone

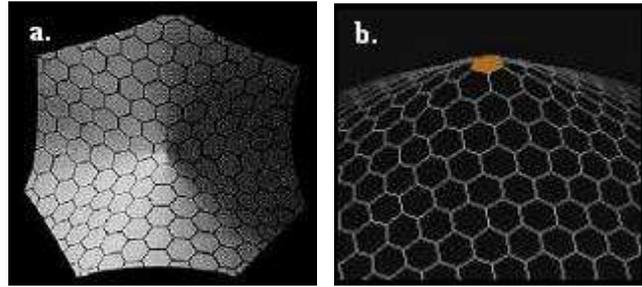


**Figure 6** Fermeture des NTC [web4]

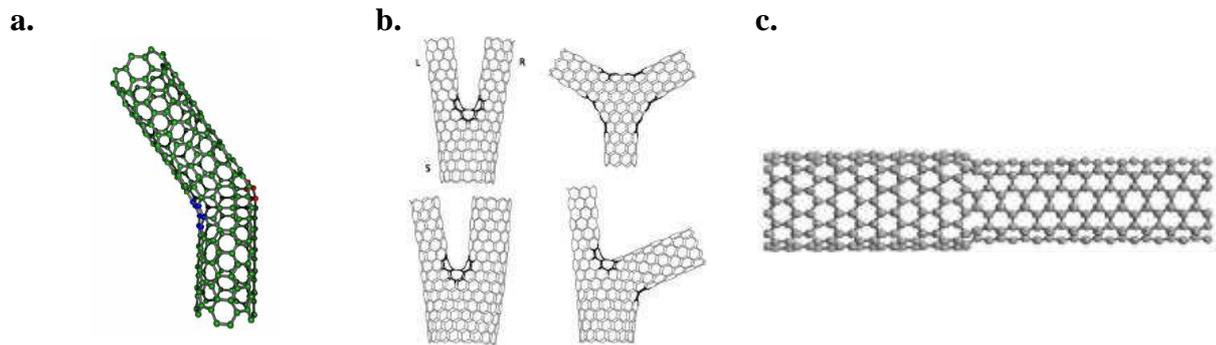
Les nanotubes peuvent être considérés comme des fullerènes\* lorsque leurs extrémités sont fermées par deux calottes hémisphériques. Pour cela, il est nécessaire d'introduire des défauts dans la structure hexagonale. La courbure positive est obtenue par la présence de pentagones (cf. flèche Figure 6). Il faut ainsi six pentagones à chaque extrémité, soit douze au total, pour satisfaire la condition de fermeture (condition bien connue des mathématiciens sous le nom de théorème d'Euler).

\* On définit les fullerènes comme étant des structures fermées composées de carbone trivalents formant  $(n-20)/2$  hexagones et 12 pentagones.

Si la courbure provoquée par l'introduction d'un pentagone dans un réseau graphitique est positive, la présence d'un heptagone provoque elle une courbure négative (Figure 7a). Il est alors possible, en combinant ces défauts, de faire varier le diamètre du tube ou créer des coudes. Des connexions entre NTC peuvent aussi être envisagées sous la forme de jonction en Y, T ou en X (Figure 8).

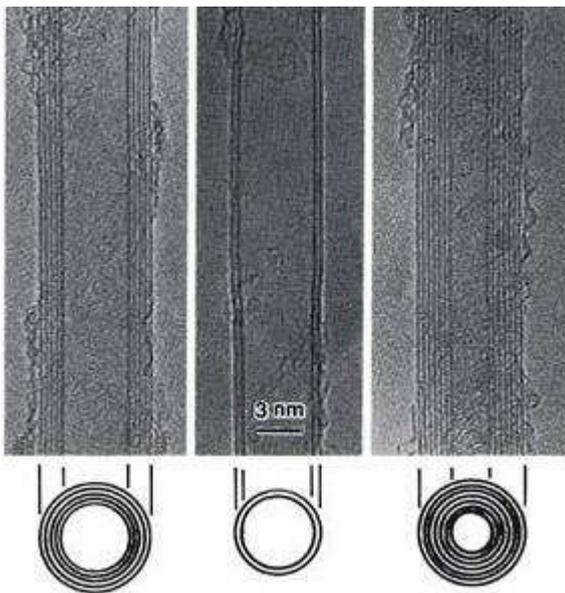


**Figure 7** Courbure induite dans un réseau graphitique par un : a. heptagone b. pentagone [web5]



**Figure 8** Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par : a. un coude [Lambin 1995] b. des jonctions Y [web6], c. un changement de diamètre [web7]

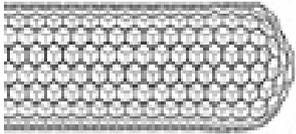
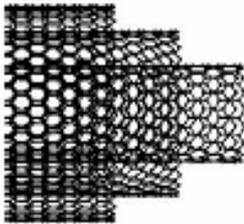
### I.1.1.e Les différentes familles de nanotubes de carbone



**Figure 9** Différents MWNT observés par MET [Iijima 1991]

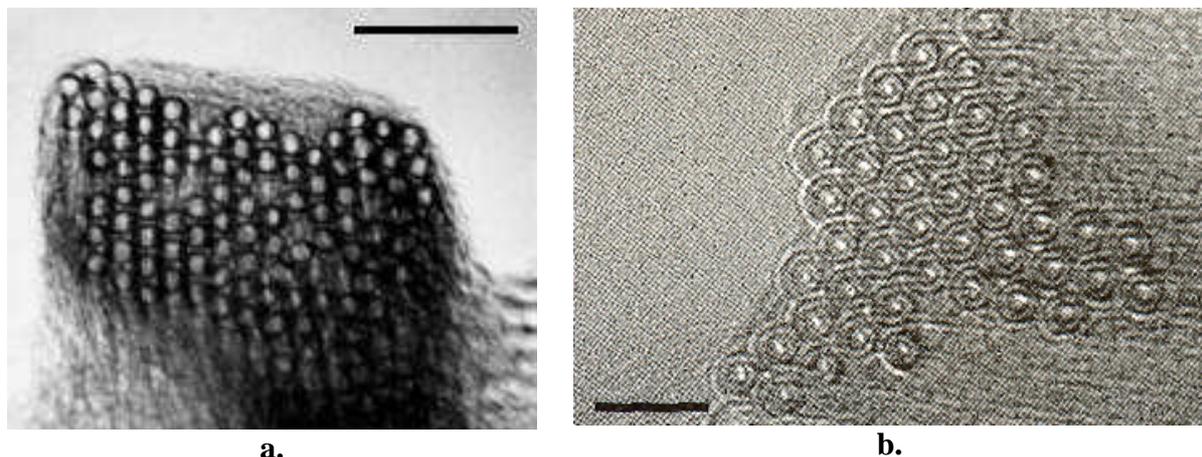
Historiquement, lorsqu'en 1991, S. Iijima observe pour la première fois au microscope électronique à transmission (MET) des nanotubes de carbone, ceux-ci sont constitués de plusieurs cylindres concentriques (Figure 9) [Iijima 1991]. Ils sont appelés Multi-Wall NanoTube (MWNT) ou nanotubes multi feuillets/parois. La distance entre chaque paroi constitutive, très proche de la distance inter-plan mesurée dans le graphite, est de  $3,4 \text{ \AA}$ . Les MWNT se distinguent donc des nanotubes mono-parois ou Single Wall NanoTube (SWNT) constitués eux d'une unique paroi présentés dans le paragraphe précédent.

Expérimentalement, les SWNT n'ont été découverts qu'en 1993 [Iijima 1993(1)], soit deux ans après l'observation des MWNT. La figure ci-dessous résume les principales caractéristiques de ces deux grandes familles de nanotubes (Figure 10).

SWNT	MWNT
	
<p>Longueur : &gt; 10 nm                      Diamètre : de 0,4 à 5 nm                      Nombre de feuillets : 1</p>	<p>Longueur : &gt;10 nm                      Diamètre intérieur : de 0,4 à 10 nm                      Diamètre extérieur : 2 à 50 nm                      Nombre de feuillets : 2~50</p>

**Figure 10** Caractéristiques des SWNT et MWNT

Les SWNT se présentent de manière générale sous forme de « fagots » ou « bundle ». Ils s'assemblent par liaisons de Van der Waals suivant une structure triangulaire (Figure 11a). Il est ainsi difficile d'observer des SWNT de manière individuelle. Des fagots de multi-feuillets, en particulier de nanotubes possédant deux parois (Double-Wall NanoTube : DWNT) peuvent être aussi observés (Figure 11b) [Endo 2005].

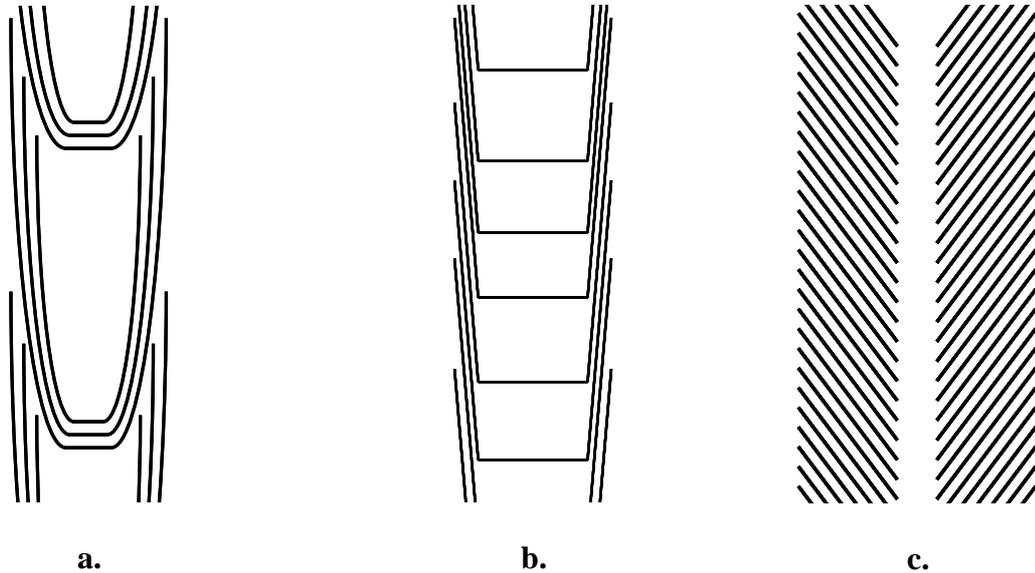


**Figure 11** Fagots de NTC : **a.** SWNT (échelle 10nm) [Thess 1996] **b.** DWNT (Echelle 5nm) [Endo 2005]

De nombreuses structures tubulaires sont appelées abusivement nanotube de carbone alors que le terme de nanofibre de carbone serait plus approprié. En effet, lorsque les MWNT possèdent des défauts récurrents, à savoir une mauvaise graphitisation des parois ou bien des fermetures internes, on ne peut plus à proprement parler de nanotube.

Plusieurs structures de fibres ont pu être mises en évidence. Les fibres les plus proches des NTC sont les structures de type «bamboo-like». Elles possèdent des compartiments internes

fermées et formées généralement de plusieurs parois graphitiques [Lee, C.J. 2000]. D'autres formes de fibres ont été observées comme les structures de type «stacked cup» ou encore «herring-bone» (Figure 12). Quand les défauts sont dominants, la structure graphitique des parois peut être remplacée par du carbone amorphe. Certaines nanofibres ont de plus le canal central comblé ; elles peuvent alors être appelées nanofils ou nanofilaments.



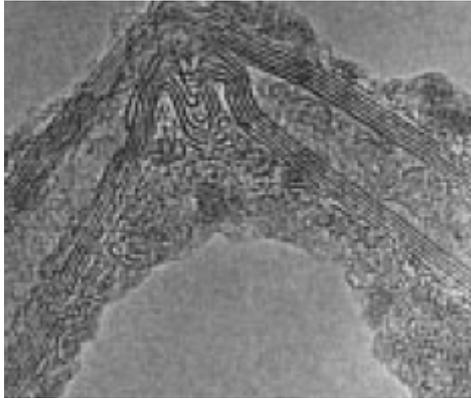
**Figure 12** Différentes structures de nanofibres de carbone : **a.** « nano-bamboo » **b.** « stacked-cup » **c.** « Herring-bone » [Point 2005]

## I.1.2 Propriétés des nanotubes de carbone

*Les propriétés des nanotubes résultent de leur filiation structurale avec le graphite. Ce sont les perturbations apportées au plan de graphène - courbure et réduction de la dimensionnalité - qui sont à l'origine des propriétés particulières des NTC. Cette partie ne se veut pas exhaustive et nous insisterons surtout ici sur les propriétés les plus remarquables du NTC, à savoir ses propriétés mécaniques et électroniques.*

### I.1.2.a Propriétés mécaniques

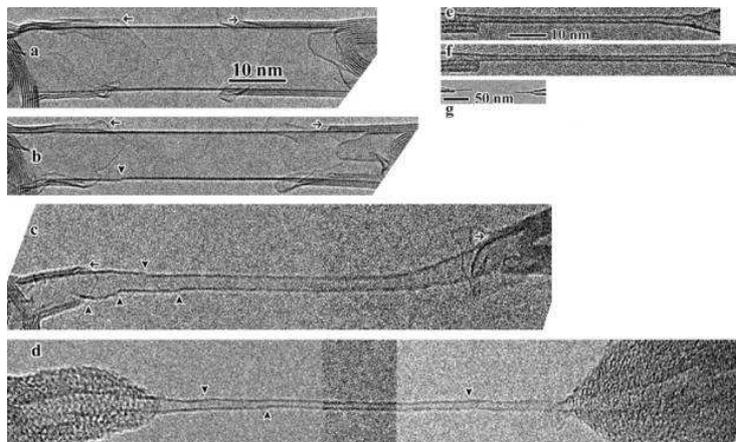
La liaison covalente C-C assure au NTC des propriétés mécaniques exceptionnelles. Les calculs montrent qu'un SWNT bénéficie du module d'Young très élevé du graphène (~1 TPa) [Overney 1993] et pourrait même l'amplifier. Les travaux de Yakobson *et al.* conduisent en effet à un module d'Young de l'ordre du TPa [Yakobson 1996]. Une valeur expérimentale de 1,8 TPa a été obtenue pour la première fois par Treacy *et al.* en mesurant *in situ* dans un microscope électronique à transmission l'amplitude des oscillations thermiques de nanotubes multi-feuillets [Treacy 1996].



**Figure 13** Déformation sans rupture d'un MWNT dans une matrice polymère [Ajayan 1999]

Le nanotube possède de plus une très grande flexibilité : un SWNT pourrait résister à des élongations de l'ordre de 10 à 20% -en déformation élastique- sans se rompre [Nardelli 1998]. Lorsque des liaisons C-C cèdent sous la contrainte, les défauts occasionnés peuvent être redistribués sur l'ensemble de la structure. L'atome de carbone peut changer facilement d'hybridation, passant ainsi aisément d'une géométrie triangulaire ( $sp^2$ ) à une géométrie tétraogonale ( $sp^3$ ) et *vice versa*. Le nanotube a ainsi une très grande facilité à se courber jusqu'à des angles très importants, à se déformer ou à se tordre selon son axe (Figure 13).

Combinant un module d'Young d'environ 1 TPa et une capacité de déformation élastique supérieure à 10%, le NTC possède aussi une résistance à la rupture très élevée. Des valeurs comprises entre 13 et 52 GPa ont pu être mesurées expérimentalement par AFM sur des fagots de SWNT [Yu 2000]. Pour comparaison, cette valeur est de deux ordres de grandeur plus importante que celle mesurée pour l'acier (200 MPa).

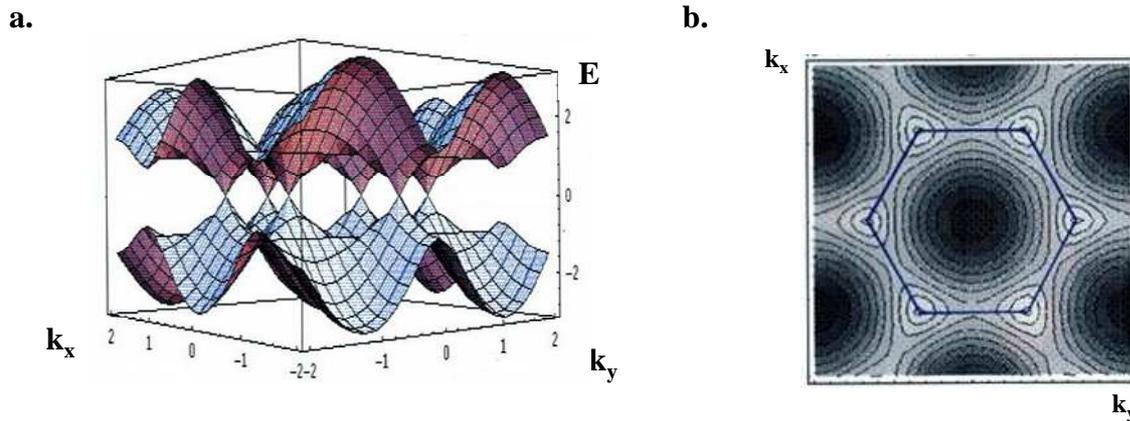


**Figure 14** Super-plasticité d'un nanotube monofeuillet mis en évidence in-situ par MET [Huang 2006]

Le domaine de plasticité des nanotubes peut aussi se révéler spectaculaire. Pour les hautes températures ( $>2000^\circ\text{C}$ ), il a été montré expérimentalement qu'un SWNT de large diamètre ( $>10\text{nm}$ ) pouvait présenter une super-plasticité. Il peut ainsi s'étendre à 280% de sa longueur initiale, le diamètre étant quant à lui réduit 15 fois (Figure 14) [Huang 2006].

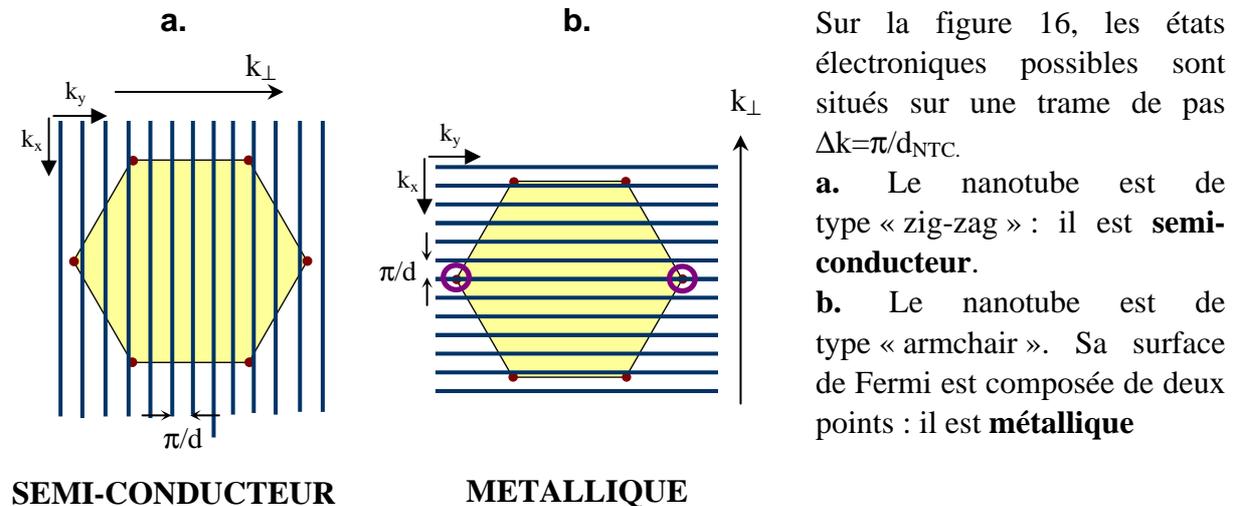
### I.1.2.b Propriétés électroniques

Pour comprendre les propriétés électroniques remarquables des nanotubes de carbone, il faut considérer la structure de bande d'un feuillet de graphène. Celui-ci est un semi-conducteur à gap nul dont la surface de Fermi se résume à 6 points. Rappelons que ce sont ces points qui assurent le continuum d'énergie entre les bandes de valences et de conduction. Cela signifie donc que seuls 6 états ( $k_x, k_y$ ) sont responsables de la conduction des électrons dans le plan graphitique (Figure 15).



**Figure 15** Structure de bande d'un feuillet de graphène : **a.** Vue 3D **b.** Vue projetée : les sommets de l'hexagone correspondent aux états où  $E=E_{Fermi}$

Le nanotube, constitué d'un enroulement d'un plan de graphène, impose par sa géométrie une périodicité qui quantifie le vecteur d'onde  $k$  suivant la direction perpendiculaire à son axe. Il faut donc  $k_{\perp} = n\pi/d_{NTC}$ , où  $d_{NTC}$  est le diamètre du nanotube et  $n$ , un entier. Ainsi, le nanotube peut être conducteur si et seulement si un des 6 états  $(k_x, k_y)$  correspondant au niveau de Fermi du graphite satisfait à cette relation. Dans le cas inverse, il n'y a pas d'états à l'énergie de Fermi : le nanotube présente un caractère semi-conducteur (Figure 16).



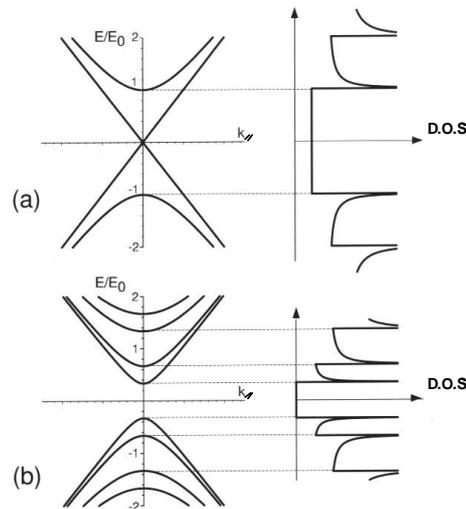
**Figure 16** États électroniques possibles pour des nanotubes de type **a.** « zig-zag » **b.** « armchair » à partir des états électroniques d'un feuillet de graphène

On peut donc, à partir des indices de chiralité  $(n,m)$  d'un nanotube, déterminer ses propriétés électroniques [Saito, R. 1992] :

1.  $n-m=3p$  ( $n=m$  inclus) : Le nanotube présente un comportement **métallique** (c'est le cas de tous les NTC «armchair»)
2.  $n-m \neq 3p$  : Le tube est un **semi-conducteur**.

En prenant en compte toutes les chiralités possibles, on compte donc un tiers de nanotubes métalliques et deux tiers de nanotubes semi-conducteurs.

La figure 17 montre les différentes bandes électroniques correspondantes aux différents  $k_{\perp}$  possibles pour un NTC métallique (a.) et semi-conducteur (b.). Il en résulte une densité d'états possédant des singularités appelées singularité de Van Hove, typiques des objets unidimensionnels [Van Hove 1953]. Les transitions optiques dans les nanotubes ont lieu entre singularités de Van Hove symétriques, de part et d'autre du niveau de Fermi ( $E_{11}$  entre premières singularités,  $E_{22}$  entre secondes, etc...).



**Figure 17** Densités d'état des nanotubes pour des SWNT :  
**a. Métalliques** **b. Semi-conducteurs**

Pour la première transition  $E^{11}$ , l'énergie du gap s'écrit pour un NTC métallique (M) et semi-conducteur (SM) :

$$E_M^{11} = \frac{6 \times a_{c-c} \times E_0}{d_{NTC}} \quad E_{SM}^{11} = \frac{2 \times a_{c-c} \times E_0}{d_{NTC}}$$

$a_{c-c}$  : Distance entre atomes de carbone (1,42Å)

$E_0$  : Energie d'interaction entre deux atomes de carbone voisins (~2,9 eV).

Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone peuvent être modifiées par transfert de charge. A l'image des semi-conducteurs, le nanotube peut être dopé par substitution avec un hétéroatome (azote, bore). L'insertion de bore dans la structure graphitique conduit théoriquement à un dopage de type p et l'insertion d'azote à un dopage de type n. Cela se traduit dans le premier cas par un appauvrissement et dans l'autre cas par un augmentation de la densité d'état pour la bande de valence. C'est ce qui a été mis expérimentalement en évidence par Kim *et al.* par spectroscopie de photoélectrons UV pour des DWNT azotés [Kim, S.Y. 2005].

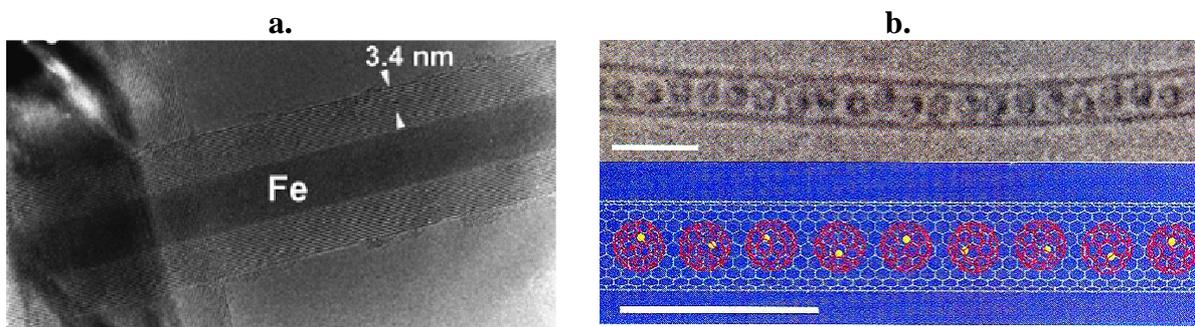
Le dopage du nanotube peut aussi être effectué par adsorption sur sa surface d'espèces donneuses ou accepteuses d'électrons. Il peut s'agir de métaux alcalins, d'halogène [Lee, R.S. 1997] ou bien de molécules organiques [Petit 1999].

### I.1.2.c Autres propriétés

- **Propriétés thermiques** : Les propriétés des NTC sont dans ce domaine très intéressantes. Des mesures de conductivité effectuées sur des SWNT ou MWNT avancement des conductivités thermiques comprises entre 1800 et 6000  $W.K^{-1}.m^{-1}$  [Hones 1999][Kim, P. 2001] (à comparer avec le diamant : 2000  $W.K^{-1}.m^{-1}$ ). Cependant,

ces valeurs sont fortement corrélées avec l'orientation des nanotubes au cours de la mesure.

- **Propriétés supraconductrices** : Des études menées sur des fagots de SWNT tendent à prouver qu'ils possèdent intrinsèquement des propriétés supraconductrices [Kociak 2001].
- **Propriétés optiques** : Les propriétés optiques découlent directement de la structure de bande électronique des nanotubes. Le spectre optique est donc marqué par les différents pics caractéristiques des transitions électroniques entre les singularités de Van Hove.
- **Propriétés de capillarité** : Le nanotube peut être considéré comme un « nanofil » creux qu'il est possible de combler par capillarité. On peut ainsi encapsuler à l'intérieur du nanotube des métaux [Ayajan 1993][Guerret-Piecourt 1994] (Figure 18a) ou bien des macromolécules comme des fullerènes. Ces structures à base de fullerène appelées « peapods » ont été observées la première fois par Smith *et al.* [Smith 1998]. Des métallofullerènes\* peuvent être aussi encapsulés dans les SWNT (Figure 18b). De nombreux métaux (le plus souvent des terres rares) peuvent être ainsi isolés à l'état atomique et arrangés sous la forme d'une chaîne [Suenaga 2000]. Il s'agit là d'une des très rares structures où des atomes peuvent être observés et analysés de manière isolée!



**Figure 18. a.** *Fe* encapsulé dans un MWNT [Grobert 1999] **b.** *Gd@C<sub>82</sub>* encapsulé dans un SWNT [Suenaga 2000]

\* Le métallofullerène est un fullerène qui possède un ou quelques atomes métalliques emprisonnés dans sa structure cage carbonnée.

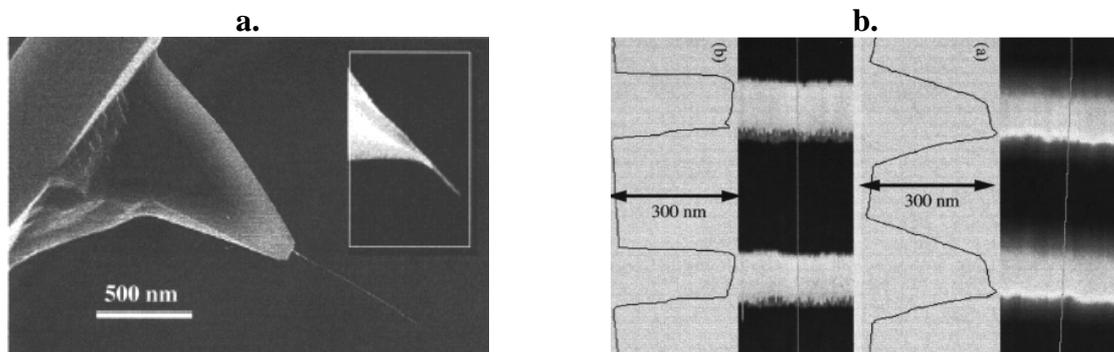
## I.2 - Applications des nanotubes de carbone

*La structure électronique unidimensionnelle confère au nanotube de carbone une nature quantique qu'il est intéressant de transposer à l'échelle macroscopique. La communauté scientifique dispose en effet avec le NTC d'un objet bon marché dont les propriétés électroniques peuvent être théoriquement modulables et parfaitement définies. Il a aussi l'avantage d'être l'objet possédant les propriétés mécaniques extrêmes. Il existe ainsi potentiellement un champ d'application immense pour cette macromolécule.*

### I.2.1 Applications liées aux propriétés mécaniques

#### I.2.1.a Pointes AFM

Le NTC semble être la structure idéale pour une utilisation comme pointe dans les microscopies à force atomique (AFM) et à effet tunnel (STM). Son premier atout est son facteur de forme (longueur/rayon) souvent supérieur à 100 (Figure 19a); son diamètre peut même être comparable dans le cas de SWNT à de simples molécules. D'autre part, ses propriétés mécaniques lui confèrent une bonne stabilité et la possibilité de se déformer élastiquement. Finalement, il peut être fonctionnalisé de manière covalente à son extrémité pour réaliser des mesures chimiques ou biochimiques.



**Figure 19** a. NTC à l'extrémité d'une pointe b. Créneaux imagée avec b.(a) une pointe conventionnelle et b.(b) une pointe + NTC [Stevens 2000]

Il existe plusieurs méthodes pour accrocher le NTC sur la pointe. Les premières réalisations ont été effectuées en « collant » sous un microscope optique un fagot de nanotube à l'aide d'un adhésif acrylique [Dai 1996 (1)]. Une autre approche consiste à appliquer un champ électrique entre la pointe et un substrat couvert de NTC. Dans cette méthode, le NTC - qui présente un moment dipolaire induit- est attiré par la pointe et s'auto-aligne sur celle-ci [Stevens 2000]. Une dernière technique consiste à faire croître directement le nanotube sur la pointe par CVD [Hafner 2002].

Les images obtenues à l'aide d'un NTC en guise de pointe affichent une bien meilleure résolution qu'avec une pointe conventionnelle à base de silicium [Guo, L. 2004][Stevens 2000]

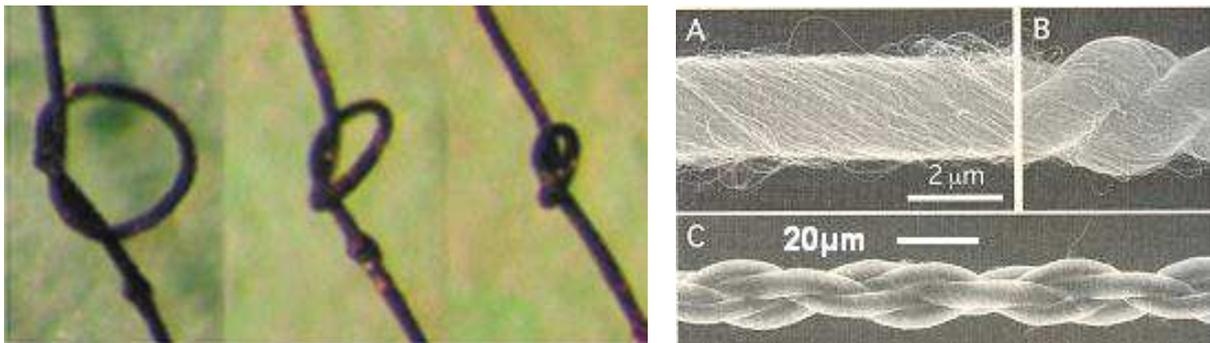
(Figure 19b). De plus, la durée de vie de ce type de pointe est plus importante. Notons qu'il s'agit d'une des premières réalisations à base de nanotube à être commercialisée.

### I.2.1.b Fibres à base de NTC

La réalisation de fibres en NTC possédant des propriétés mécaniques se rapprochant au maximum de celle du NTC individuel intéresse au plus au point la communauté scientifique.

Le premier défi dans ce domaine a été d'« assembler » les NTC sous forme de fibres macroscopiques. Une avancée majeure dans ce domaine a été effectuée en 2000 par Vigolo *et al.* qui ont confectionné les premières fibres (d'un diamètre de 15 $\mu\text{m}$ ) de SWNT alignés et intégrés dans une matrice polymère (Figure 20a) [Vigolo 2000]. Le procédé utilisé par Vigolo *et al.* a été amélioré depuis et a permis de fabriquer des fibres composites de 100 mètres de longueur [Dalton 2003].

Des fibres exclusivement constituées de MWNT ont aussi été réalisées. Pour ces dernières, la méthode consiste à « filer » des NTC orientés sur un substrat [Jiang 2002] ou bien directement les NTC produits pendant une synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition) [Li, Y.L. 2004]. Des « tresses » en NTC peuvent ainsi être produites par ces méthodes (Figure 20b) [Zhang, M. 2004].



**Figure 20 a.** Fibres composites à base de SWNT [Vigolo 2000] **b. (A~C)** Fibres et tresses à partir de MWNT [Zhang 2004]

C'est avec les fibres composites que les meilleurs résultats en terme de résistance à la rupture sont obtenus. Les valeurs restent cependant un ordre de grandeur inférieure aux valeurs mesurées sur des NTC individuels (4,2 GPa pour Kumar *et al.*) [Kumar 2002]. Les propriétés de conduction électrique sont néanmoins plus intéressantes pour les fibres constituées uniquement en NTC. D'autres domaines d'applications leur sont ainsi consacrés (stockage de l'énergie dans des systèmes de type supercondensateur, électronique intégrée dans le textile...).

## I.2.2 Dispositifs à effet de champ

### I.2.2.a Principe de l'émission par effet de champ à partir de NTC

Une des applications les plus en vue pour les NTC est l'émission électronique par effet de champ. Elle se distingue de l'émission thermoélectronique puisqu'il s'agit d'une émission « froide » qui est indépendante de la température (jusqu'à 1100°K).

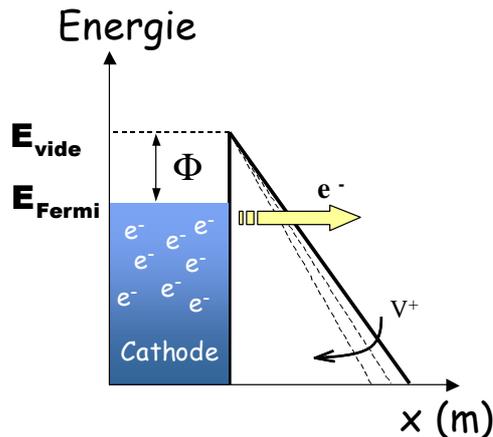


Figure 21 Emission d'électron par effet tunnel

Le principe est le suivant : une différence de potentiel  $\Delta V$  est appliquée entre une anode (+) et une cathode (-). On remarque sur la figure 21 que la barrière de potentiel qui sépare l'électron de la cathode du vide est d'autant plus étroite que  $\Delta V$  est élevé. L'émission d'électron par effet tunnel devient significative lorsque la longueur d'onde associée aux électrons de la cathode est du même ordre de grandeur que la largeur de la barrière.

La théorie liée à cette émission, formalisée par Fowler-Nordheim [Fowler 1928] en 1928, montre une très forte dépendance par rapport au champ électrique appliqué :

$$I = k \cdot \frac{E_{local}^2}{\Phi} \cdot e^{-\frac{B \cdot \Phi^{3/2}}{E_{local}}}$$

$E_{local}$  : Champ électrique local au niveau de l'émetteur

$\Phi$  : Travail de sortie :  $\sim 4,9$  eV pour le NTC

$B = 6,44 \cdot 10^9 \text{ V} \cdot \text{eV}^{-3/2} \text{ m}^{-1}$

Cependant, des champs très importants de l'ordre de  $10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  sont nécessaires à l'extraction des électrons à partir d'électrodes planes. On peut contourner ce problème en utilisant des pointes comme surfaces émettrices. Cela permet de réduire par un facteur  $\beta$  (coefficient d'amplification du champ) le champ de seuil d'émission : c'est l'effet de pointe. Le facteur  $\beta$ , directement relié à la géométrie de l'émetteur, peut s'écrire pour une pointe cylindrique fermée par une demi-sphère [Edgcombe 2002] :

$$\beta = 1,2 \cdot \left( 2,5 + \frac{l}{r} \right)^{0,9}$$

$l$  : longueur de la pointe ;  $r$  : rayon de la demi-sphère.

On comprend mieux l'intérêt que suscitent les nanotubes de carbone pour ce type d'application. Avec un rayon de l'ordre de la dizaine de nanomètres et une longueur qui dépasse le plus souvent le micromètre, rares sont les structures qui possèdent un facteur de forme (dit aussi facteur d'aspect) si élevé.

Les premiers résultats obtenus en 1995 sur des films à base de NTC ont confirmé leurs potentialités pour l'émission de champ [Rinzler 1995]. Le NTC surclasse ainsi dans ce domaine toutes les autres structures carbonées étudiées avant lui (le diamant par exemple). Les valeurs de  $\beta$  mesurées expérimentalement peuvent être supérieures à 1000 ce qui correspond à un champ électrique macroscopique facilement accessible de l'ordre du  $V.\mu m^{-1}$  [Heer 1995].

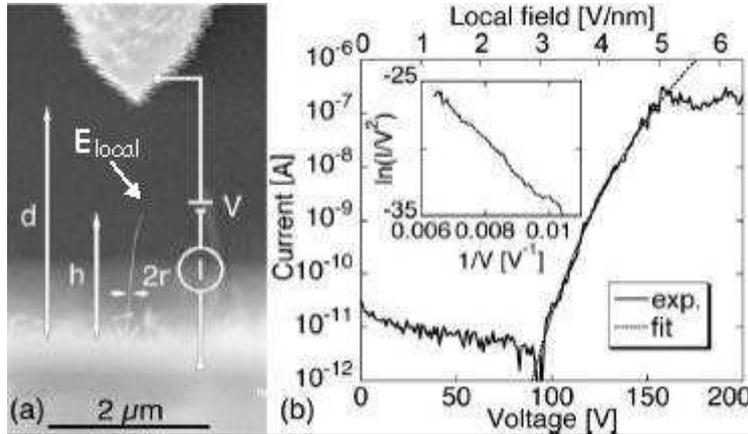


Figure 22 Courbe I-V d'une émission par effet de champ [Bonard 2002]

La figure 22 montre une courbe I-V typique d'une émission par émission de champ. La courbe a l'allure prédite par Fowler-Nordheim. En traçant  $\ln(I/V^2)=f(1/V)$ , une droite de pente  $-B\Phi^{-3/2}/\beta$  est obtenue. Le facteur d'amplification du champ ( $\beta$ ) peut ainsi être extrait Ici,  $E_{local}=(\beta.V)/(d-h)$ .

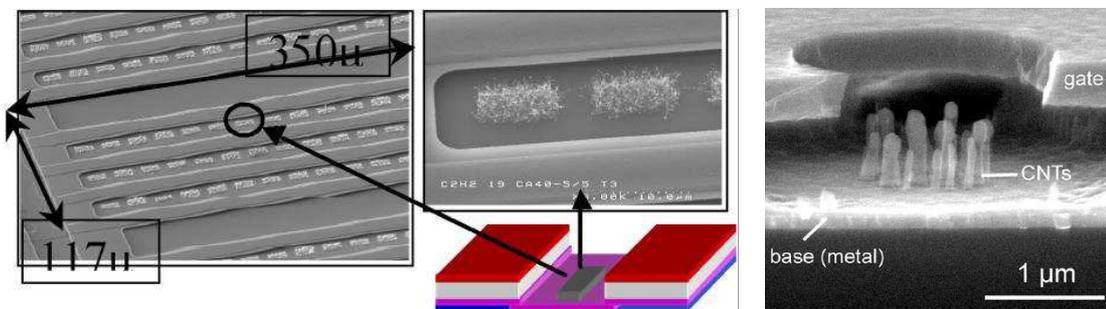
Trois paramètres principaux gouvernent l'émission à partir d'un film de NTC :

- **La morphologie des NTC** : Le rapport hauteur/rayon a une influence majeure sur  $\beta$ . Un SWNT ou DWNT possèdera un facteur de forme plus élevé qu'un MWNT. Cependant, un SWNT se dégrade beaucoup plus rapidement au cours de l'émission. Il est montré aussi que la nature de l'extrémité du NTC (ouverte, fermée, présence ou non de catalyseur), possède une influence sur la tension de seuil [Bonard 1999].
- **La densité des NTC** : Si le film est trop dense en NTC, l'effet de pointe est atténuée par « ombrage » des NTC voisins [Bonard 2003]. Il existe ainsi une densité optimale qui correspond à une distance inter-NTC est égale à 2,3 fois la hauteur du NTC [Kim, D. 2006].
- **L'alignement des NTC**. Il est difficile de quantifier expérimentalement l'influence de l'alignement sur l'émission. En pratique, il est rare d'obtenir, sans l'aide de la lithographie, un grand facteur de forme et un alignement bien contrôlé des NTC [Téo 2003 (1)].

### I.2.2.b Applications liées à l'effet de champ

L'objectif est d'intégrer des NTC sous forme d'une matrice d'émetteurs adressés dans des dispositifs de type diode ou triode (Figure 23b). Le système triode possède une grille, proche de l'émetteur, qui permet d'extraire les électrons en appliquant une faible tension, les électrons sont ensuite accélérés par une troisième électrode. Une première avancée est faite en 1998, lorsque Wang *et al.* ont présenté la première matrice de diodes adressables à base de NTC [Wang, Q.H. 1998]. C'est en 1999, que Samsung a présenté le premier dispositif de triodes adressées [Choi, W.B. 2000], nécessaire à de nombreuses applications :

- **Ecrans plats.** C'est la principale application grand public intégrant des NTC susceptibles d'être commercialisée dans les prochaines années. Il s'agit de réaliser des écrans alliant un faible coût de production et des grandes surfaces. Dans cette optique, Samsung présente ses prototypes d'écran couleur depuis 1999 [Choi, W.B. 1999] [Chung 2002]. Les nanotubes qu'ils utilisent pour l'émission sont des SWNT/DWNT dispersés dans une résine. Ce mélange est intégré dans le dispositif pour être lithographié puis traité [Choi, W.B. 1999]. Une autre approche adoptée au C.E.A/L.E.T.I. consiste à faire croître directement les NTC par CVD sur des plots micrométriques [Dijon 2004] (Figure 23a). Des films de MWNT désordonnés sont obtenus après la synthèse. Statistiquement, on retrouve certains de ces MWNT qui présentent la bonne orientation : perpendiculaire au substrat\*. Les prototypes réalisés par ces deux centres de recherche présentent une luminosité ( $>600 \text{ Cd.m}^{-1}$ ) et une durée de vie ( $>8000 \text{ h}$ ) satisfaisante pour l'application visée. Un des points qui reste critique avant d'envisager leur commercialisation reste l'uniformité de l'émission sur des grandes surfaces.



**Figure 23 a.** Plots émetteurs constitués de MWNT et constituant le pixel d'un écran [Dijon 2005]  
**b.** Microcanon d'électrons composé de quelques NTC alignés [Pirio 2002]

- **Lithographie en parallèle.** La miniaturisation des composants en micro-électronique met en avant les limites des procédés classiques de lithographie U.V. Seule l'insolation des résines par un faisceau électronique (e-beam) permet d'atteindre des résolutions bien supérieures à celle de l'U.V. en deçà de 10 nm. Cependant cette technique reste difficilement compatible avec la production de masse puisque le temps d'écriture des motifs avec un seul faisceau est très long et n'est envisageable que pour les produits à très forte valeur ajoutée. Une solution viable consiste à effectuer l'insolation à l'aide d'une matrice constituée de milliers des micro-canons à électrons adressés travaillant indépendamment. Le nanotube de carbone apparaît là encore comme un émetteur privilégié. L'application visée impose des sites d'émission d'une taille de l'ordre du micromètre. La société Thalès, l'ONERA et l'université de Cambridge qui travaille sur ce sujet utilise la méthode PECVD pour la synthèse de NTC. Un ou plusieurs MWNT orientés sont obtenus après la croissance sur des sites d'émission localisés (Figure 23b) [Pirio 2002][Teo 2003 (2)]. La faisabilité de ces dispositifs a été démontrée et les études se portent actuellement sur l'amélioration du courant d'émission et de la durée de vie des émetteurs [Minoux 2005].

\* Il a été montré qu'une très faible proportion de NTC participe significativement à l'émission lorsque l'échantillon se présente sous forme d'un film. Il s'agit essentiellement de ceux qui possèdent une bonne orientation ainsi que les plus grand facteur d'aspect [Bonard 2002].

- **Amplificateur micro-ondes.** Il est possible de moduler le courant émis par effet de champ à des fréquences de l'ordre de quelques GHz (jusqu'à 32 GHz). Il suffit pour cela d'injecter dans une cavité résonante des micro-ondes dont la polarisation est parallèle aux NTC. Ces derniers, soumis cycliquement à un champ électrique positif/négatif émettent alors un courant modulé qui est récupéré par une anode. Téó *et al.* ont réalisé avec ce type de dispositif un amplificateur pour micro-onde qui peut délivrer jusqu'à  $12 \text{ A.cm}^{-2}$  [Téó 2005]. Ce nouveau type d'amplificateur à cathode froide possède des avantages en termes de place, de poids et de simplicité de mise en marche par rapport aux amplificateurs à cathode chaude conventionnels. Actuellement, il est nécessaire d'embarquer cinquante de ces amplificateurs dans un satellite pour réaliser les transmissions. L'utilisation d'amplificateurs à base de NTC pourrait significativement réduire les coûts\*. On peut aussi imaginer l'élaboration de micro-satellites à prix réduit qui pourraient ne peser qu'une dizaine de kg.

### I.2.3 NTC pour la nano et micro électronique

En 1965, Gordon Moore, cadre chez Intel, affirmait lors d'une conférence de presse que le nombre de transistors par unité de surface allait doubler tous les 18 mois. Cette affirmation, depuis appelée « loi de Moore » n'a jamais été prise à défaut. D'un point de vue général, la réduction du volume physique des composants a permis de réduire continuellement les coûts de production et d'améliorer les performances de calcul. Cependant, la technologie actuelle sera confrontée d'ici peu à des limitations d'ordre physique. Elle atteindra bientôt le seuil où les phénomènes quantiques nuisent au bon fonctionnement des composants. Pour poursuivre la progression envisagée par Moore, il est donc nécessaire d'introduire de nouveaux concepts physiques (Single-electron transistor, Spin-tronic...) ou bien de repenser l'architecture des processeurs en intégrant de nouvelles nanostructures. Le nanotube de carbone fait partie de ces nanostructures qui répondent au mieux aux attentes de cette nano-électronique émergente.

#### I.2.3.a Transistor à base de nanotubes de carbone

##### Transistors MOSFET (Metal Oxide Silicon Field Effect Transistor) : Principe

On peut, en simplifiant, considérer le transistor comme un simple régulateur de courant. Il se compose d'un canal qui est un semi-conducteur dans lequel peut circuler un courant. Les extrémités de ce canal sont connectées chacune à une électrode métallique (appelées drain et source) entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel  $V_{DS}$ . Une troisième électrode métallique, appelée grille, est située au niveau du canal et est séparée de celui-ci par un diélectrique. En polarisant ce troisième élément ( $V_G$ ), on va modifier par effet capacitif les propriétés de conduction du canal. Un courant significatif ne pourra circuler dans un semi-conducteur de type p que si la grille est polarisée négativement (PMOS) et dans un semi-

---

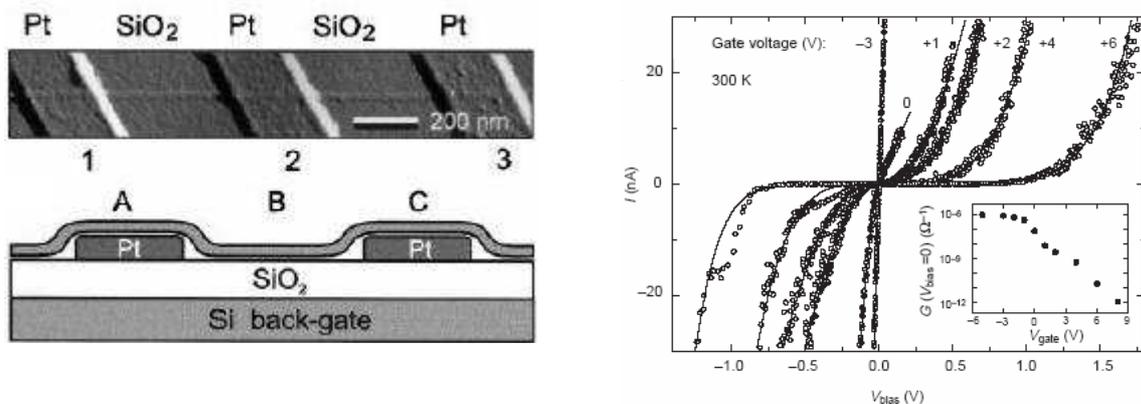
\* Le kilogramme de charge utile pour envoyer des données dans l'espace coûte actuellement autour de 15.000 euros [web8].

conducteur n si celle-ci est polarisée positivement (NMOS). Le MOSFET peut donc être représenté comme un simple interrupteur piloté par la grille.

### MOSFET à base de nanotube : CNTFET

Comme il a été montré précédemment, le nanotube de carbone mono-feuillet peut être un semi-conducteur. Il peut donc s'intégrer dans un dispositif de type FET en tant que canal : on appelle ce type de structure des CNTFET. On attend de ces dispositifs, un mode de transport balistique\* ou quasi-balistique qui permettrait d'atteindre théoriquement des fréquences de travail de l'ordre du THz.

Les premiers CNTFET, réalisés en 1998 [Tans 1998][Martel 1998], sont constitués de deux électrodes métalliques sur lesquelles est déposé un SWNT. Le substrat, du silicium fortement dopé recouvert d'une couche mince de SiO<sub>2</sub> est utilisé comme grille (Figure 24a).



**Figure 24** a. Schéma du premier CNTFET b. Caractéristiques I- V<sub>DS</sub> du CNTFET [Tans 1998]

Les mesures électriques effectuées sur ces transistors montrent qu'ils possèdent le comportement d'un PMOS (Figure 24b). Il est cependant possible d'obtenir des transistors de type NMOS en dopant le SWNT, utilisé comme canal, à l'aide de vapeur de métaux alcalins [Kong 2000 (1)]. Des structures complémentaires CMOS intégrant les deux types de transistors NMOS et PMOS ont permis d'obtenir des portes logiques « inverseur » à base de NTC [Liu 2001].

Le contact métal/nanotube est à l'origine de ce qu'on appelle une barrière Schottky. Cette barrière d'énergie limite significativement la conduction du courant lorsque le CNTFET est « ON ». La hauteur de cette barrière dépend à la fois du travail de sortie du matériau utilisé comme électrode ( $\phi_M$ ) et du gap du NTC (directement dépendant du diamètre). Pour les premiers CNTFET, la résistance de contact était de l'ordre de 1 MΩ ce qui limitait le courant à quelques dizaines de nA seulement [Tans 1998][Martel 1998]. Depuis, de bien meilleurs résultats sont obtenus en utilisant à la fois des contacts en palladium et des nanotubes possédant un diamètre compris entre 1,5 et 2 nm [Javey 2003]. Avec de tels dispositifs, des

\* Le transport dans le canal est considéré comme purement balistique lorsque les porteurs traversent le canal sans subir de collisions (élastiques ou inélastiques). La résistance intrinsèque est donc nulle. On augmente les chances d'observer un transport balistique en réduisant la longueur du canal ( $l_{\text{canal}} < \text{libre parcours moyen}$ ) ou en travaillant à des tensions V<sub>DS</sub> très basses (diminution de la section efficace d'interaction avec les phonons).

résistances de contact proche de la limite théorique\* de 6,45 k $\Omega$  sont obtenues (13k $\Omega$  mesuré par Javet *et al* [Javet 2003]). Un transport quasi-balistique peut ainsi être observé.

Avec l'amélioration continue des CNTFET (contact ohmique drain-source/NTC, grille de contrôle au-dessus du NTC [Wind 2002] [Javet 2004]...) les caractéristiques techniques présentées n'ont plus rien à envier aux MOSFET les plus performants. Le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  est souvent supérieur à  $10^6$  avec des commutations effectuée à  $S=70$  mV/décade (limite théorique : 60 mV/décade) pour des tensions de l'ordre du volt ( $V_{DS}<0,5V$ ,  $V_{GS}<1V$ ) [Javet 2005]. Le fonctionnement de CNTFET aux fréquences micro-ondes (50 GHz) a d'autre part été validé [Rosenblatt 2005]. Des CNTFET possédant un canal inférieur à 20 nm ont même été réalisés [Seidel 2005] (Figure 25).

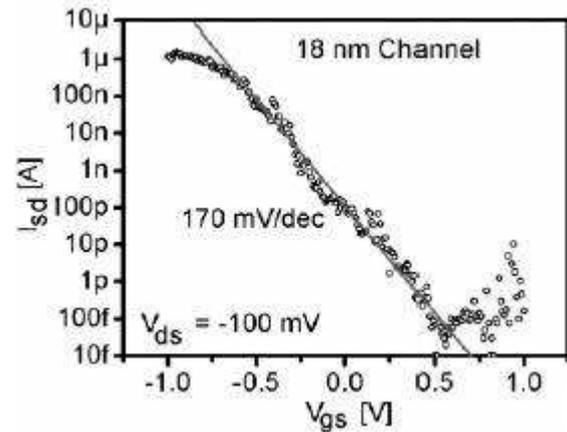


Figure 25 Caractéristiques électriques d'un CNTFET possédant un canal de 18 nm [Seidel 2005].

En résumé, en considérant le CNTFET de manière isolé, il semble posséder toutes les qualités requises (taille, caractéristiques électriques) pour remplacer l'actuelle technologie MOSFET. Il peut même être considéré comme un saut technologique par ses nouvelles caractéristiques très intéressantes même comme la flexibilité [Takenobu 2006]. Cependant, les structures drain-source-grille sont le plus souvent réalisées par lithographie e-beam à partir de NTC dispersés sur un substrat. Un défi qui se pose actuellement est l'intégration du NTC au sein des dispositifs en réalisant leur croissance de manière localisée [Tseng, Y.-C. 2004] (Figure 26a). De nombreux efforts s'y sont focalisés, mais les propriétés d'un NTC ne sont pas prévisibles. Pris individuellement, un NTC peut être métallique ou un semi-conducteur avec un gap non prédéfini. Une autre alternative consiste à assurer l'auto-assemblage sélectif des NTC sur les structures par placement chimique [Auvray 2005] ou biochimique [Keren 2003] (Figure 26b). Mais avant que ces techniques ne deviennent fiables et reproductibles, les applications comportant des CNTFET sont limitées dans un avenir proche à des applications à faible densité d'intégration (ex : capteurs - cf. I.2.3).

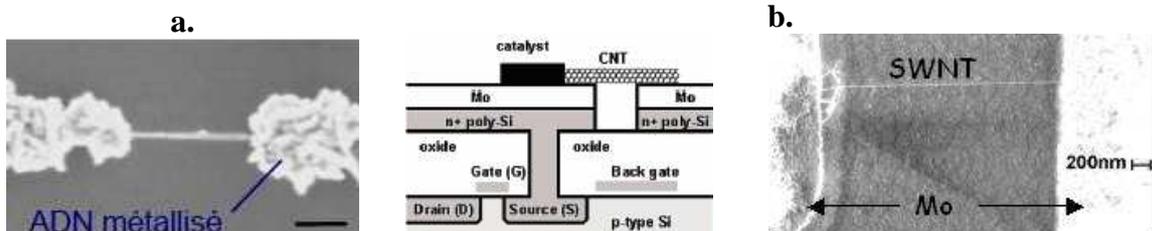
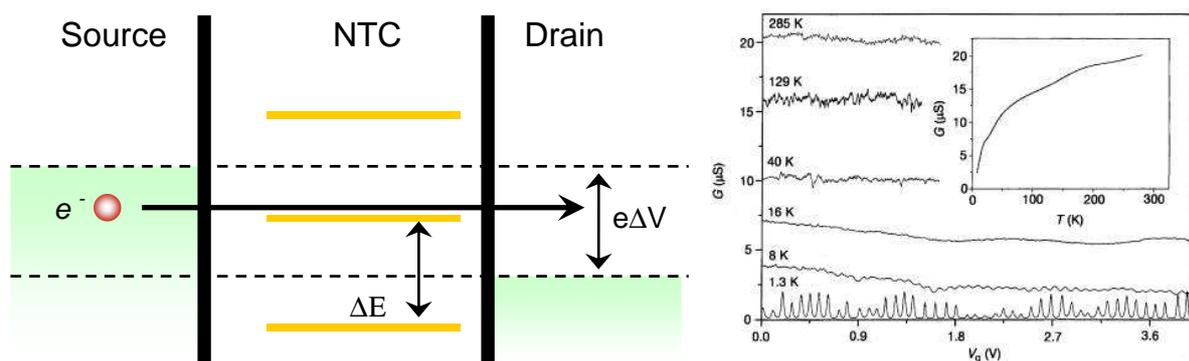


Figure 26 a. Transistor bio-assemblé sans lithographie [Keren 2003] b. Croissance de NTC dans une structure de type MOS [Tseng 2004]

\* La résistance mesurée entre deux contacts macroscopiques dépend de nombre de modes de conduction du conducteur considéré. Elle est un sous-multiple du quantum de résistance  $R=h/(2e^2)=12,9k\Omega$ . Pour le NTC qui ne possède que deux modes,  $R_{min}=6,45k\Omega$ .

## Le transistor à 1 électron : CNTSET

Le CNTSET est un dispositif de type source/NTC/drain, où des charges sont injectées (ou extraites) une à une dans le NTC. Les interactions coulombiennes électroniques dans le NTC sont à considérer pour décrire le fonctionnement du CNTSET. Le coût en énergie nécessaire pour injecter un électron au NTC est purement électrostatique et s'écrit  $\Delta E = e^2/2C_0$ , où  $C_0$  est la capacité formée entre le NTC et les électrodes (équivalent à  $\Delta V = e/2C_0$ ). Si la température est suffisamment basse, l'énergie thermique devient insuffisante pour qu'un électron puisse librement traverser la jonction ( $k_B T < e^2/2C_0$ ) c'est le « blocage de Coulomb ». Ainsi, en faisant varier la tension entre les deux électrodes (source et drain), on peut mesurer un courant qui augmente par palier (+1 palier  $\equiv$  +1 état disponible pour la conduction : cf. Figure 27a) ce qui correspond à des pics de conductance (Figure 27b) [Bockrath 1999]. On appelle ce type de dispositif qui peut contrôler le courant électron par électron Single Electron Transistor (SET). Dans le cas du CNTSET, il suffit de réduire la taille du canal (dont dépend directement  $C_0$ ) pour pouvoir observer le phénomène à plus haute température. Un canal compris entre 10 et 50 nm suffit pour le fonctionnement d'un CNTSET à température ambiante. C'est ce qui a été démontré par Cui *et al.* en 2002 [Cui 2002]. Le NTC est donc potentiellement un bon candidat pour ce type d'application.

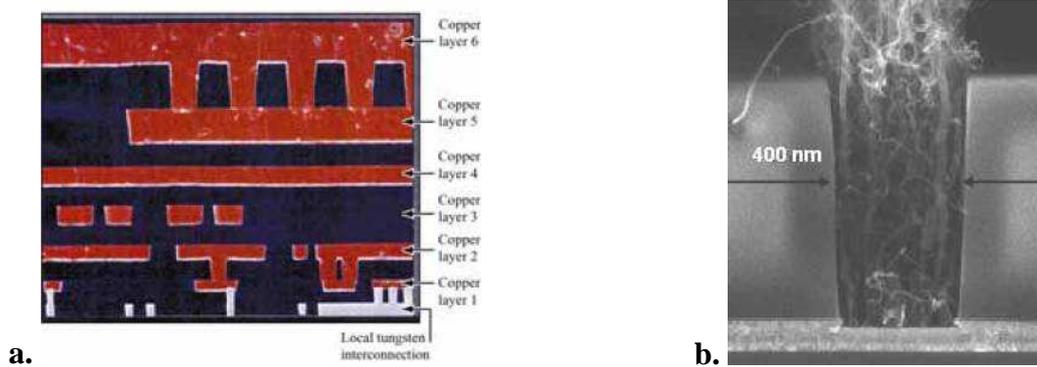


**Figure 27** a. Principe du CNTSET b. Observation expérimentale du « blocage de Coulomb » sur des NTC [Bockrath 1999]

### I.2.3.b MWNT comme connexion inter-niveaux dans les circuits intégrés

Jusqu'à présent, nous avons vu les applications des NTC dans les composants actifs de la micro-électronique, mais ils ont également un rôle à jouer dans les composants passifs. La miniaturisation des transistors impose la réduction de la taille en connectique entre les différents niveaux d'un microprocesseur, par exemple. Actuellement, les « vias » qui assurent le contact inter-niveaux sont remplis de tungstène ou de cuivre. Cependant, à partir d'une taille critique (dizaine de nm), la diffusion aux joints de grain limite fortement la conductivité de ces métaux. De plus, pour ces dimensions, le phénomène d'électro-migration lié au passage du courant est accru. Le déplacement des atomes métalliques crée alors des vides dans le conducteur ce qui pose d'importants problèmes de fiabilité [Duesberg 2003]. Dans ce contexte, l'utilisation de MWNT comme connecteur apparaît comme une très bonne alternative. En effet, le MWNT est « statistiquement » conducteur puisqu'une paroi sur trois est

théoriquement métallique\*. On attend alors du MWNT des propriétés de transport quasi-ballistique. De plus, il n'est pas concerné par le problème d'électro-migration.



**Figure 28** a. Interconnexions au sein d'un microprocesseur b. MWNT dans un via [Duesberg 2003]

Des mesures de conductivité ont montré que le MWNT est capable de supporter de très grandes densités de courant ( $10^{-9}$  A.cm<sup>-2</sup>), sur de longues périodes, sans en être affecté [Wei 2001]. D'autre part, la synthèse de MWNT (isolés ou non) dans des vias ou des nanopores a déjà été effectuée [Duesberg 2003] (Figure 28). Cependant, les difficultés pour ce type d'application sont multiples. Il s'agit de contrôler la croissance dans des « tunnel » (vias) de diamètre très proche de celui des NTC, d'abaisser la température de synthèse afin de rendre le procédé compatible avec le cahier des charges de la microélectronique ( $T < 450$  °C) et de réaliser un contact ohmique au niveau des deux extrémités du nanotubes.

## I.2.4 Autres applications

### I.2.4.a Nano-Systèmes électro-mécaniques (NEMS)

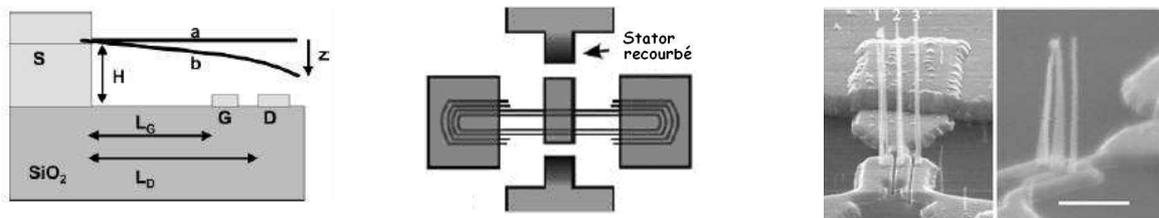
Les NEMS sont des systèmes de taille sub-micronique de type actionneurs ou capteurs qui conjuguent électronique et mécanique. Le NTC, qui présente dans ces deux domaines d'excellentes propriétés, peut s'intégrer dans de nombreux dispositifs :

- **Nanorelais électriques.** Un nanotube conducteur fixé à une de ses extrémités (source) est suspendu au dessus d'un contact métallique (drain) (Figure 29a). Une grille polarisée située sous le NTC vient fléchir le NTC (force capacitive en  $\nabla(1/C)$ ) jusqu'à ce qu'il entre en contact avec le drain [Lee, S.W. 2004]. On observe alors une augmentation brutale du courant circulant entre la source et le drain. Ce type de dispositifs peut théoriquement fonctionner à des fréquences de l'ordre du GHz [Kinaret 2003] ce qui laisse entrevoir ses potentialités comme élément de mémoire, amplificateur de courant/tension ou comme dispositif logique.
- **Nano-moteurs.** Un MWNT dont les parois extérieures sont supprimées\*\* est suspendu entre deux électrodes. Une structure de type rotor-stator est lithographiée par e-beam

\* De plus, le diamètre des parois dans un MWNT étant facilement supérieur à 10 nm, le gap est très réduit pour une paroi semi-conductrice ( $E_{\text{gap}} \propto 1/d_{\text{NTC}}$ ).

(épaisseur : 35 nm), l'arbre du rotor étant les parois restantes du MWNT (Figure 29b). On montre qu'en appliquant un champ électrique au niveau des stators, le rotor effectue une rotation autour de l'axe formé par les extrémités du MWNT [Bourlon 2004].

- **Capteur de pression.** Un SWNT métallique connecté à deux électrodes est situé sur une membrane d'alumine. S'il existe une dépression, la membrane se déforme et courbe le SWNT ce qui entraîne une modification de la résistance du système. Le dispositif peut ainsi être étalonné pour réaliser un capteur de pression. Stampfer *et al.* ont mesuré expérimentalement un facteur de jauge (équivalent à une sensibilité :  $\beta_{GF}=(\Delta R/R).\varepsilon^{-1}$ ,  $\varepsilon$  est l'élongation) du SWNT supérieur à celui du silicium dopé (210 vs 200) [Stampfer 2006].
- **Interrupteurs.** Des MWNT placés verticalement sur des électrodes peuvent former un contact entre eux lorsqu'une différence de potentiel leur est appliquée. On obtient alors un nano-switch [Jang 2005] (Figures 29c).



**Figure 29** NEMS à partir de NTC **a.** Nanorelay [Lee, S.W. 2004] **b.** Nano-moteur [Bourlon 2004] **c.** Nano-switch [Jang 2005].

#### I.2.4.b Capteur électro-chimique

Les capteurs à base de NTC, qu'ils soient chimiques ou biologiques reposent de manière générale sur une structure CNTFET. On s'attend à une très grande sensibilité vis à vis du milieu extérieur puisque l'ensemble de la structure conductrice (SWNT) est une surface. Kong *et al.* ont été les premiers en 2000 à montrer les possibilités du CNTFET comme capteur de gaz. La présence de dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), électrophile, va par exemple déplacer la tension de seuil ( $V_g$ ) vers les tensions positives alors que l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) qui est lui nucléophile déplacera au contraire cette tension vers les valeurs négatives [Kong 2000 (2)]. On montre qu'il est possible d'optimiser ces capteurs lorsque plusieurs SWNT sont utilisés comme canal (réduction du bruit) et lorsque des composés organiques spécifiques sont adsorbés en surface (augmentation de la sélectivité). On obtient alors des seuils de détection très intéressants de l'ordre du ppb [Qi 2003]. La grande difficulté pour ces dispositifs reste d'être sélectif vis à vis de molécules possédant une même activité chimique (ex :  $\text{NO}_2 \equiv \text{SO}_2 \equiv \text{O}_3$ ).

Il est possible de fonctionnaliser les parois du SWNT avec un récepteur biologique spécifique, capable de se lier sélectivement avec une autre bio-molécule, le ligand. La fixation du ligand sur le récepteur va modifier la conductance du SWNT et donc le comportement du CNTFET. On peut ainsi détecter des protéines [So 2005][Star 2003] ou bien de molécules simples, comme le glucose [Besteman 2003].

\*\* En imposant la circulation d'un fort courant dans un MWNT, on peut détruire sélectivement les parois extérieures. On effeuille donc au cours du temps, les parois du MWNT une à une. [Collins 2001].

## I.3 - Synthèse de nanotubes de carbone

Nous l'avons vu dans les sections précédentes, les potentialités offertes par les nanotubes de carbone sont nombreuses et attrayantes. Les obstacles restent néanmoins élevés et dépendent en partie du savoir faire concernant leur synthèse. Les progrès accomplis en moins de quinze ans dans ce domaine sont remarquables et reflètent bien l'importance attribuée au NTC dans l'essor des nanosciences. Cependant, on peut encore distinguer dans la synthèse de NTC quatre grands défis à relever : 1. Le contrôle du nombre de parois des NTC synthétisés 2. Le contrôle de la chiralité (et donc du diamètre dans le cas de SWNT) 3. La baisse de la température de synthèse 4. La compréhension des mécanismes de croissance.

On classe de manière générale les procédés de synthèse de nanotubes en deux grandes familles. Il s'agit des méthodes dites « haute température » (arc électriques, ablation laser) et « moyenne et basse température » (CVD et dérivés). Nous aborderons dans cette partie les possibilités et limites inhérentes à ces méthodes ainsi que les mécanismes de croissance qui leur sont associés. Une attention toute particulière sera portée sur les spécificités et les potentialités des procédés par plasma froid (PE-CVD), procédés utilisés au cours de ce travail de thèse.

### I.3.1 Procédés « haute température »

#### I.3.1.a Principe de la synthèse par arc électrique

L'arc électrique est historiquement la première méthode qui a permis la synthèse des NTC. Le principe consiste à appliquer entre deux électrodes de graphite séparées d'environ 1 mm une différence de potentiel de l'ordre de la vingtaine de volts [Ebbesen 1992] (Figure 30). L'arc électrique qui se produit (1~100 Ampères) entre les deux électrodes permet d'élever localement la température à des milliers de degrés Celsius (>3000°C) : la graphite est alors vaporisé au niveau de l'anode. Il se condense ensuite sur la cathode et sur les parois du réacteur. La synthèse a lieu en atmosphère inerte (Argon, Hélium) ou réactive (Hydrogène, Azote [Ando 2005]) sous un vide primaire (quelques centaines de mTorr).

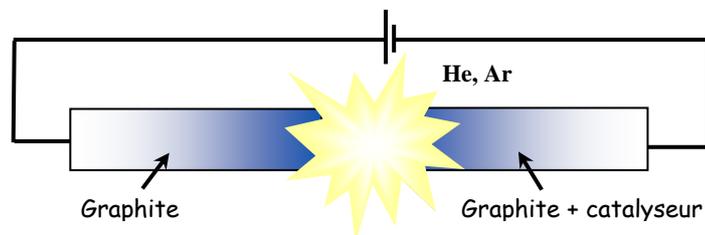
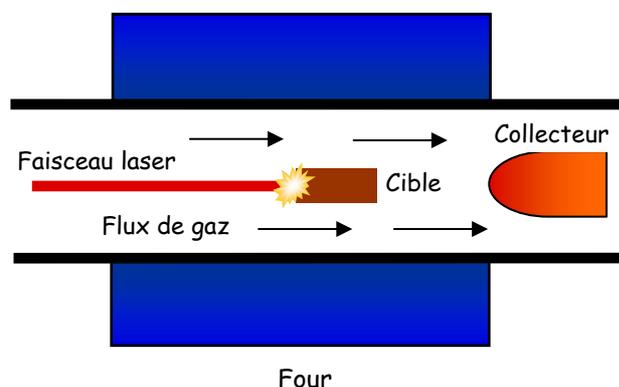


Figure 30 Schéma de principe de l'arc électrique

En utilisant des électrodes en graphite pur, seuls des MWNT sont obtenus [Iijima 1991] [Ebbesen 1992]. Pour la synthèse de SWNT, les électrodes doivent contenir quelques pour-cent d'un métal catalytique. Il peut s'agir de métaux de transition tels que le fer [Iijima 1993(1)], le

cobalt ou le nickel [Bethune 1993], des terres rares (Gadolinium [Subramoney 1993], Yttrium [Zhou 1994], Lanthane, Cérium [Saito, Y. 1995(1)]) ou bien d'éléments appartenant au groupe du platine (Rh, Pt...) [Saito, Y. 1996]. Mais c'est en utilisant des alliages (Ni-Y [Journet 1997], Pt-Ru [Saito, Y. 1998]) que les meilleurs rendements (>70%), compatibles avec une production de masse [Shi 1999], sont observés.

### I.3.1.b Principe de la synthèse par ablation laser



**Figure 31** Procédé de synthèse de NTC par ablation laser

L'ablation laser est basée -comme l'arc électrique- sur la sublimation du graphite. La méthode présentée en 1995 par Guo *et al.* [Guo, T. 1995 (1)], consiste à focaliser le faisceau d'un laser pulsé sur une cible de graphite placée dans un four à 1200°C. Des agrégats de quelques atomes sont ainsi expulsés de la cible. Un flux de gaz inerte permet d'évacuer les produits de synthèse vers un collecteur, refroidi par un circuit d'eau (Figure 31).

Depuis les travaux pionniers [Guo, T. 1995 (1)], les conditions de production de NTC par ablation laser se sont multipliées. Bien que le laser le plus communément utilisé reste le Nd :YAG (à 532 nm), des équipes ont montré la possibilité de travailler dans la gamme de l'UV (KrF : 248 nm [Brajdy 2002], XeCl : 308 nm [Kusaba 2005]) ou de l'infrarouge\* (laser CO<sub>2</sub> à 10,6µm) [Maser 1998]. Les nombreux autres paramètres mis en jeu dans la synthèse ont été largement étudiés : puissance du laser [Dillon 2000], nature du gaz [Nishide 2003], température [Yudasağa 1998(1)], pression [Yudasağa 1998(2)]. Comme pour l'arc électrique, la présence de quelques pour cent de catalyseur (CoNi principalement) dans la cible est indispensable pour l'obtention de SWNT [Guo, T. 1995 (2)]. Leur synthèse en grande quantité (rendement compris entre 70 et 90%) a été obtenue pour la première fois par Thess *et al.* en combinant les pulses d'un laser Nd :YAG avec ceux d'un laser CO<sub>2</sub> [Thess 1996].

### I.3.1.c Mécanismes de croissance

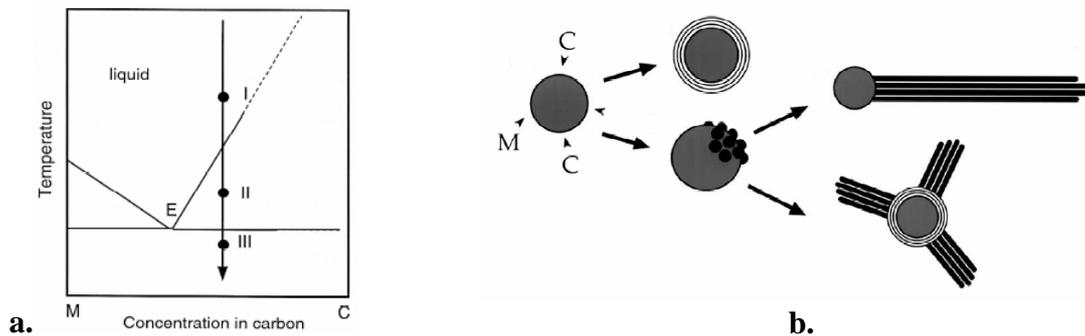
Le mécanisme de croissance des nanotubes pour les techniques haute température repose sur une adaptation du mécanisme VLS (Vapeur-Liquide-Solide). Il a été particulièrement étudié et débattu pour la croissance de nanotube mono-feuillet par la méthode « arc électrique » [Gavillet 2002][Saito, Y. 1995(2)].

Rappelons que la formation de nanotube mono-feuillet n'est possible qu'en présence d'un catalyseur métallique au niveau duquel a lieu la croissance (1.3.1.a-b). Au coeur de la décharge, les deux éléments sont à l'état gazeux. Les vapeurs sont ensuite refroidies par collisions successives avec les molécules du gaz diluant et vont se condenser pour former un

\* Dans le cas de l'infrarouge, le laser travaille en continu et l'enceinte n'est pas chauffée. Le gaz qui circule est échauffé au voisinage de la cible et joue le rôle d'un four local.

système binaire métal-carbone liquide. Les étapes suivantes du mécanisme peuvent être expliquées à l'aide d'un diagramme de phase métal-carbone (Figure 32a) [Loiseau 2000]. L'atmosphère lors de la croissance étant très riche en carbone, on considère que le système se situe à droite du point eutectique E. Lorsque les particules s'éloignent du centre de la décharge, la chute de température provoque une rapide solidification du système. Cependant, étant donné la très faible solubilité du carbone dans les métaux catalytiques qui nous intéressent (2,7% dans le nickel cfc par exemple), le carbone est exsudé du système et cristallise en surface des particules métalliques. Deux structures résultant de cette ségrégation du carbone sont observées expérimentalement: i) des fagots de SWNT en surface de particules métalliques ii) des « oignons » constitués de ces mêmes particules enrobées par des coques de carbone concentriques. Mais par quel mécanisme le carbone peut-il s'organiser de manière tubulaire ? La réponse à cette question est complexe et nécessite de s'intéresser à la phase critique de co-solidification.

Lorsque la phase de refroidissement est rapide et que la concentration en carbone est élevée, la sursaturation du carbone va conduire à de nombreux sites de croissance de graphite en surface du catalyseur. La réaction est assez violente et conduit à la nucléation de demi-fullerènes plus ou moins définis en surface du métal. C'est à partir de ces *nuclei* que le corps du SWNT va se structurer en incorporant les atomes de carbone venant soit de la particule, soit de la phase vapeur [Saito, Y.1994]. Au contraire, si la phase de refroidissement est lente et la concentration de carbone peu élevée, le carbone va s'exsuder progressivement à la surface du catalyseur et former les « oignons » (Figure 32b).



**Figure 32 a.** Diagramme de phase classique d'un système métal-carbone **b.** Modèle de croissance de SWNT par arc électrique [Loiseau 2003]

On a vu dans la section 1.3.1.a que l'ajout de quelques pourcents d'un métal rare (M.R), notamment l'yttrium au catalyseur métallique favorise largement le rendement de synthèse des SWNT. Ce phénomène est expliqué par la stabilité des carbures de M.R (contrairement aux métaux de transition). Il a été montré que ce carbure, présent à la surface de la particule métallique au cours du refroidissement, défavorise le mouillage du graphène et est un site privilégié pour la nucléation de SWNT [Loiseau 2003].

D'autres hypothèses et modèles sont encore à considérer pour la formation de SWNT par les méthodes hautes températures. Citons notamment le modèle proposé par Larouche *et al.* faisant intervenir l'hydrodynamique et l'instabilité dite de Bénard-Marangoni [Larouche 2005]. Brièvement, ce nouveau modèle met en jeu une couche liquide superficielle supersaturée en carbone en surface du catalyseur. A l'intérieur de cette couche liquide, une instabilité se développe et forme un motif de cellules de convection hexagonales, responsables de la croissance collective des nanotubes, un nanotube par cellule.

### I.3.1.d Possibilités et limites des procédés dits « haute température »

Les procédés dits « haute température » sont restés jusqu'en 1996 les seuls moyens de production de SWNT. L'arc électrique et l'ablation laser permettent de synthétiser de très grandes quantités de SWNT de manière très sélective [Eklund 2002][Ando 2005]. De par sa simplicité de mise en œuvre, l'arc électrique est d'ailleurs une des méthodes les plus efficaces pour la production de masse. Dans les deux procédés « haute température », les SWNT obtenus sont assemblés en fagots et possèdent un diamètre souvent autour de 1,4 nm [Thess 1996][Journet 1997]. De nombreuses études ont été menées pour définir les paramètres pouvant influencer leur diamètre. C'est en jouant sur la nature du catalyseur, en utilisant des alliages contenant notamment du soufre ou des métaux lourds, que les résultats les plus significatifs sont obtenus [Kataura 2003][Kiang 2004]. D'autres paramètres de synthèse (nature du gaz [Lebedev 2002], puissance du laser [Dillon 2000] peuvent être aussi ajustés pour influencer le diamètre des SWNT. Il est ainsi possible de déplacer les distributions en diamètre des SWNT (mais non de contrôler finement la chiralité des SWNT).

L'arc électrique est une technique précurseur dans de nombreux domaines de synthèse concernant les nanotubes. C'est par exemple la méthode qui a permis pour la première fois la synthèse de manière très sélective de nanotubes double-feuillet (DWNT). C'est encore cette méthode qui a présenté les premiers nanotubes multi-feuillet dopés (azote/bore) [Stéphan 1994]. La synthèse de SWNT dopés est elle aussi possible par ce moyen [Glerup 2004].

Malgré les nombreuses possibilités et réussites exposées ci-dessus, il existe un handicap majeur commun aux techniques dites « haute température ». En effet, l'utilisation de nanotubes produits par ces méthodes nécessite des phases de purification, de dispersion et de nano-manipulation. Pour ces raisons, les procédés par dépôt chimique en phase vapeur apparaissent beaucoup plus appropriés en vu de leur intégration comme composant actifs dans les nano-dispositifs.

## I.3.2 Procédés à température modérée : CVD

Si les premières études sur la croissance de nanotubes de carbone se sont focalisées dans un premier temps sur les méthodes à « haute température », les méthodes par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) se sont révélées être extrêmement prometteuses. En effet, elles semblent prêtes à relever les différents défis existants dans le domaine de la synthèse et semblent par conséquent plus adaptées pour concrétiser les espoirs portés sur les nanotubes dans le domaine applicatif.

### I.3.2.a Principe et méthodes de synthèse par CVD

Comme l'arc électrique ou l'ablation laser, la CVD est une méthode catalytique qui nécessite la présence de métaux de transitions, typiquement Ni, Fe, Co, Mo pour la croissance de NTC. Le principe de la synthèse diffère peu de celui utilisé pour la synthèse de fibres de carbone utilisé dans les années 1970-80. Il repose, en effet, sur la décomposition d'un gaz carboné à la surface d'une particule catalytique de taille nanométrique. La croissance du nanotube ayant lieu au niveau de la particule catalytique, il est par conséquent possible, en

contrôlant le positionnement du catalyseur, de contrôler la localisation des nanotubes. Ces nanotubes peuvent donc être utilisés sans passer par des phases de purification ou de manipulation. Cela constitue un avantage majeur vis-à-vis des méthodes « haute température » présentées dans la section précédente.

La figure 33 présente un schéma d'un réacteur CVD simple. L'échantillon est placée dans un four alimenté par un flux de gaz carboné ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ) généralement dilué dans un gaz porteur le plus souvent réactif ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ). Le catalyseur peut être supporté par un substrat ou peut se présenter soit sous forme de poudre dans un creuset. Le temps de croissance varie de la minute à quelques heures. La pression dans la chambre de dépôt est typiquement supérieure au Torr. Le gaz est décomposé soit par chauffage du four, soit par l'intermédiaire d'un filament chaud porté à une température comprise entre  $1500\text{-}2000^\circ\text{C}$  (on parle alors de Hot Filament-CVD) et situé 1 cm au-dessus du substrat ou bien directement par chauffage du porte substrat ( $T < 1200^\circ\text{C}$ ).

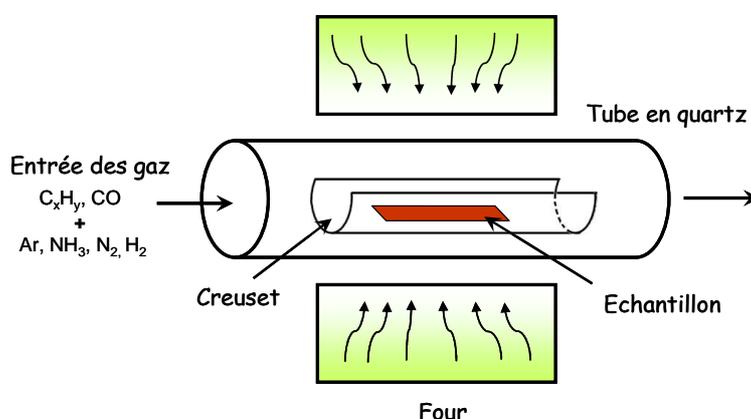


Figure 33 Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des NTC

Pour d'autres méthodes de synthèse dérivant de la CVD, le catalyseur est injecté dans une enceinte chauffée en même temps que le précurseur hydrocarboné. Ce sont des composés organo-métalliques, qui sont utilisés pour la synthèse : il s'agit des méthodes aérosols [Pinault 2005]. Sous l'effet de la température, ces précurseurs se subliment et le catalyseur qui supporte la croissance de NTC est formé *in situ*. Le procédé aérosol le plus connu est la méthode dite HiPCo [Nikolaev 1999]. Il consiste à la dismutation de  $\text{CO}$  à haute pression et à haute température ( $10\text{ atm}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ). Les produits de la décomposition thermique de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (des complexes intermédiaires  $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ,  $0 \leq n \leq 4$ ) réagissent pour former des clusters de fer en phase gazeuse. Ces derniers agissent comme des sites de nucléation pour la croissance de nanotubes mono-feuillets.

### I.3.2.b Mécanisme et mode de croissance des NTC par les méthodes CVD

#### Mécanismes de croissance

On peut distinguer trois grandes étapes dans la croissance de NTC par CVD :  
 i) l'adsorption du précurseur carboné en surface du catalyseur  
 ii) la formation de carbone atomique par déshydrogénation ou dismutation du précurseur carboné  
 iii) la diffusion du carbone atomique et la structuration de ce carbone sous une forme tubulaire. La synthèse des multiples formes carbonées dérivées des nanotubes de carbone (Nanofibres, SWNT,

MWNT...) est loin de pouvoir être expliquée par un mécanisme commun. C'est essentiellement sur la dernière étape que les différents modèles de croissance proposés divergent. Ces modèles s'appuient néanmoins, sur celui présenté par Baker [Baker 1988] pour expliquer la croissance des nanofibres de carbone. Dans ce modèle, le carbone atomique est dissout au sein du catalyseur, il diffuse ensuite à travers la particule, puis finit par être exsudé. La réaction de déshydrogénation étant exothermique, Baker postule l'existence d'un gradient de température au sein même du catalyseur. L'extrusion du carbone se fait donc au niveau de la zone la plus froide de la particule, lieu de croissance de la nanofibre.

Le modèle de Baker, souvent contredit par l'expérience, est quelque peu limité pour expliquer complètement la croissance des nanotubes de carbone. En effet, la décomposition de certains précurseurs n'est pas exothermique et conduit pourtant à la formation de nanotubes (ex : CH<sub>4</sub>). D'autre part, des études effectuées sur le catalyseur après la synthèse ont montré que c'est un gradient en concentration du carbone et non thermique qui pouvait être la force motrice de la croissance de nanofibres de carbone [Ducati 2004]. Cependant, les gradients, qu'ils soient thermiques ou en concentration peuvent difficilement expliquer la croissance des NTC à partir de particules nanométriques (<5 nm).

La croissance sur des particules nanométriques soulève par ailleurs un débat quant à l'état de la particule catalytique, considérée solide dans le modèle de Baker. En effet, pour les températures typiquement utilisés en CVD (>600°C) et au vu de la dimension du catalyseur, celui-ci peut être considéré comme liquide. Cette hypothèse est par ailleurs étayée par l'observation de nanotube dont le cœur s'est rempli de métal catalytique par capillarité. Dans le cas d'un catalyseur liquide, le mécanisme VLS (Vapeur-Liquide-Solide), développé par Wagner [Wagner 1964] pour la croissance de whiskers de silicium, peut alors être considéré pour expliquer la synthèse des NTC. Dans ce modèle le carbone dissout provoque une sursaturation du liquide qui expulse alors du carbone solide à l'interface liquide/solide, de façon à revenir à l'équilibre. La goutte de liquide s'élève petit à petit sur le carbone expulsé qui prend la forme d'un NTC de diamètre égal à celui du catalyseur. Il faut remarquer que la configuration tubulaire est favorisée car elle permet de réduire l'énergie du système en évitant les liaisons pendantes.

La nucléation des SWNT issu d'un mécanisme VLS peut elle aussi être abordée en terme d'énergie. L'énergie de surface d'une nanoparticule étant très élevée, la formation d'une hémisphère de carbone sp<sup>2</sup> -dont l'énergie de surface est en comparaison plus faible- en surface du catalyseur est favorisée thermodynamiquement. Dai *et al.* supposent alors que l'hémisphère se détache de la surface catalytique et sert de *nuclei* à la croissance d'un SWNT, il s'agit du mécanisme *yarmulke* [Dai 1996 (2)].

Dans le cas de synthèse à basse température (<600°C) il a été montré lors d'une observation *in situ* par MET que le catalyseur peut conserver son caractère cristallin tout en étant très mobile et capable de changer de morphologie (allongement, rétraction) [Helveg 2004]. La même étude montre l'absence de carbone au sein de la particule catalytique et attribue ainsi la croissance à un mécanisme de diffusion en surface. Une autre étude réalisée par PE-CVD a par ailleurs mis en évidence à travers des mesures d'énergie d'activation qu'il existe un seuil en température au-dessous duquel la croissance est gouvernée par la diffusion du carbone en surface [Hofmann 2003].

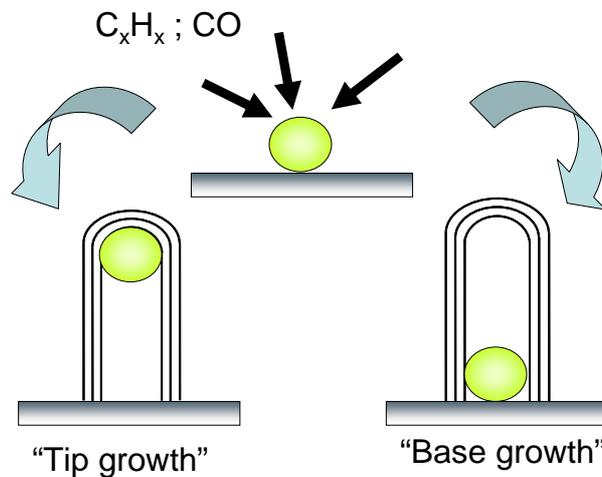
Pour résumer, suivant la taille du catalyseur et donc de la forme carbonée considérée (SWNT, MWNT) ainsi que la température de synthèse, les mécanismes microscopiques à prendre en compte, notamment de diffusion du carbone sont différents. Cela conduit à de

multiples modèles non universels mais seulement adaptés à des fenêtres étroites de conditions de synthèse.

### Mode de croissance

Au-delà des mécanismes microscopiques de croissance des NTC, on observe empiriquement deux modes de croissance, en fonction de la position du catalyseur en fin de croissance :

- « **Tip-growth** » (par le sommet). La particule se détache au cours de la croissance du substrat, on la retrouve à la fin de la synthèse au sommet du nanotube (Figure 34).
- « **Base-growth** » (par la base). La particule reste accrochée au substrat au cours de la synthèse du nanotube de carbone (Figure 34).

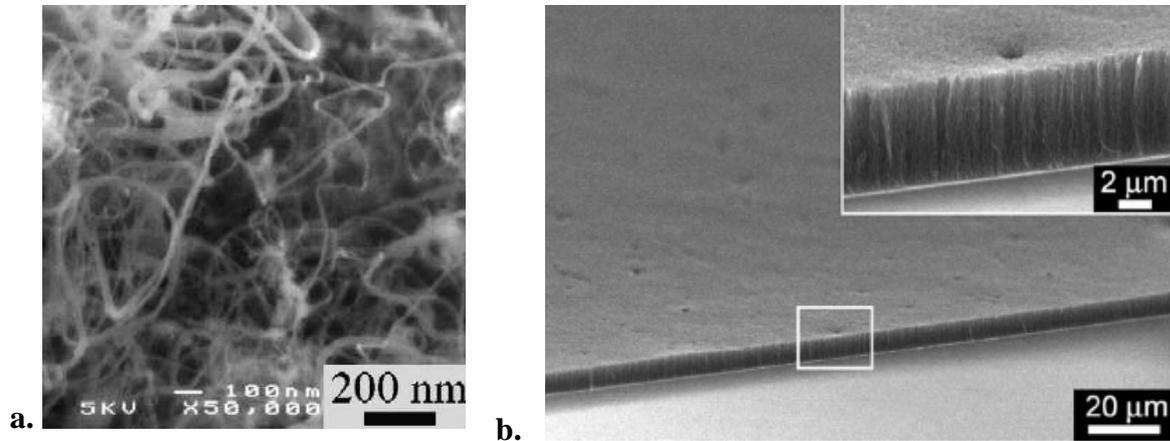


**Figure 34** Schéma de croissance « tip-growth » et « base-growth » de NTC

Dans la littérature, les deux modes sont rencontrés à la fois en CVD et en PECVD. L'apparition d'un mode ou de l'autre dépend essentiellement de l'interaction existant entre le catalyseur et le substrat. Dans le cas par exemple d'un substrat de silicium, la formation d'un siliciure favorise le mode « base-growth » [Choi, G.S. 2002][Park 2002][Bower 2000]. Au contraire, en utilisant un matériau diélectrique ou réfractaire comme substrat ( $SiO_2$ , TiN, Cr), les interactions sont faibles et le mécanisme « tip-growth » est généralement observé [Ren 1998][Choi, J.H. 2003]. Par ailleurs, la surface d'interaction entre le substrat et le catalyseur joue aussi un rôle. Il a été montré dans le cas de catalyseurs non isolés mais connectés les uns aux autres que les forces d'adhésions avec le substrat sont trop importantes pour observer le décollement du métal et ainsi observer le mécanisme « tip-growth » [Song 2004].

Intéressons nous maintenant à la croissance des SWNT. Comme il a été mentionné dans la section précédente, le diamètre des nanotubes est imposé par le diamètre du catalyseur qui supporte sa croissance. Le diamètre des SWNT étant très rarement supérieur à 3 nm seules les particules d'une taille typiquement inférieure à 5 nm sont capables de supporter la croissance de SWNT. Il faut noter que, indépendamment des critères explicités ci-dessus (interaction substrat/catalyseur), la croissance des SWNT (et plus généralement des NTC à faible diamètre) suit sauf très rares exceptions [Dai 1996 (2)] le mode « base-growth » [Wang, Y.Y. 2004][Maruyama 2005][Haça 2004].

Généralement, les nanotubes synthétisés par CVD sont désordonnés, sans orientation particulière (Figure 35a). Cependant, si la densité des NTC est importante, les nanotubes peuvent, par soutien mutuel, se présenter alignés de manière verticale sous forme d'un tapis (Figure 35b).



**Figure 35** Nanotubes synthétisés par CVD : **a.** MWNT désorientés [Emmenegger 2003] **b.** SWNT orientés verticalement par soutien mutuel [Maruyama 2005]

### I.3.2.c Paramètres gouvernant la croissance en CVD

#### Le système catalyseur/support (substrat)

Le catalyseur joue un rôle primordial dans la croissance de NTC par CVD notamment en ce qui concerne la sélectivité entre SWNT, DWNT et MWNT. Les nanoparticules catalytiques peuvent être obtenues de deux manières :

- **Voie physique.** Par recuit d'un film mince métallique préparé par PVD (physical vapor deposition). Sous l'effet de la température, le film se restructure et s'organise sous forme d'îlots. Plus le film est épais, plus les particules obtenues possèdent un grand diamètre [Chhowalla 2001].
- **Voie chimique.** Le catalyseur est préparé en solution, le plus souvent à partir de sels métalliques ou des composés métallo-organiques. Des poudres d'oxyde non réductibles ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ) peuvent être ajoutées au mélange pour servir de support au catalyseur. La solution est déposée par « spin-coating » ou « dip-coating » sur un substrat qui est ensuite recuit. Cette méthode est très versatile et reste remarquable pour le dépôt de nanoparticules de diamètre monodisperses [Cheung 2002].
- **Voie aérosol.** Le catalyseur est injecté sous forme d'un organométallique en phase vapeur (cf. méthode HiPCo). Le catalyseur, présent initialement sous forme atomique, s'organise sous forme de cluster lors de la dissociation des métallo-organiques en phase vapeur ou au niveau du substrat.

En ce qui concerne le type de catalyseur pour la croissance de NTC, les trois éléments de transitions les plus rencontrés dans la littérature pour la croissance de NTC sont le fer, le nickel ou cobalt. D'autres éléments (Cu, Cr, Mn) conduisent à de mauvais rendements et ne sont que rarement utilisés. Lorsque qu'un catalyseur non allié est déposé sur un substrat à

base de silicium, la synthèse conduit de manière générale à la formation de MWNT [Yuđasaka 1995][Fan 1999][Liu 2001] ou de nanofibres de type « bamboo » [Lee, C.J. 2001][Jung, M. 2001]. Plus rarement, des SWNT sont obtenus à partir d'un film ultra-mince (< 2 nm) de catalyseur [Iaią 2006][Jung, Y.J. 2003]. L'obtention de SWNT ou de DWNT de manière très sélective par CVD requiert en effet un strict contrôle de la taille des particules métalliques. Arriver à ce contrôle constitue un réel challenge et de nombreuses voies ont été explorées. Nous présentons ici les principaux procédés rencontrés dans la littérature:

- **Particules non-alliées.** C'est historiquement la première méthode qui a permis la production de SWNT par CVD [Dai 1996 (2)]. Les particules isolées sur substrat sont principalement obtenues par voie chimique. Ces particules catalytiques de fer [Choi, H.C. 2003][Li, Y. 2001], de nickel [Paillet 2004], voire de molybdène [Dai 1996 (2)] peuvent se présenter sous forme oxydée ou non.
- **Poudres nanocomposites.** Les nanocomposites de type métal-oxyde sont largement employés pour la croissance de SWNT ou de DWNT. Dans ces systèmes, les grains d'oxyde sont poreux et servent de support et de matrice pour les nanoparticules métalliques. Ils permettent de confiner le catalyseur métallique et lui garantissent une taille nanométrique. Citons notamment les composés à base d'oxyde de magnésium : le MgO est en effet couramment utilisé comme support pour les catalyseurs, comme le cobalt [Flahaut 2000] [Başca 2000][Li, W.Z. 2003][Colomer 2000], le fer [Ago 2004], ou des alliages binaires avec du molybdène [Kim, S.Y. 2005]. D'autres supports comme les zéolites [Maruyama 2002][Hiraoka 2003] ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Cassel 1999 (1)][Liu 2003] sont aussi des supports efficaces à la croissance des SWNT/DWNT.
- **Alliages.** Les alliages à base de molybdène sont des alliages phares, très utilisés pour la synthèse de SWNT. L'alliage Co-Mo conduit notamment à des SWNT de manière sélective quel que soit sa préparation, qu'elle soit chimique [Alvarez 2001][Hu 2004] ou physique [Nođa 2006]. L'alliage Mo-Fe est aussi utilisé avec succès pour la catalyse de SWNT/DWNT [Yu, Z. 2004][Zheng 2002][Endo 2005]. Dans ces systèmes, le métal est confiné dans une matrice de molybdène et seul celui-ci supporte la catalyse.
- **Substrat à base d'aluminium.** Il est montré que les supports à base d'aluminium favorisent notablement la formation de SWNT [Hongo 2003]. Par ailleurs, les structures à base d'empilement de couches Aluminium/Catalyseur/Aluminium qui conduisent de manière remarquable à la croissance d'un tapis dense de SWNT [Zhong 2005][Cantoro 2006 (1)].
- **Aérosol.** A l'instar du procédé HipCo, des procédés utilisant la voie par aérosol permettent d'obtenir des SWNT avec une bonne sélectivité. Notons que les précurseurs organiques utilisés pour ces synthèses sont très souvent à base de fer et peuvent comporter un agent sulfuré, comme promoteur de la croissance [Cheng 1998].

On voit à travers ces exemples qu'il est possible d'obtenir des SWNT, DWNT ou des MWNT de manière sélective en CVD. La taille des catalyseurs conditionne le type de NTC synthétisé : SWNT/DWNT vs MWNT. Cependant, les mécanismes microscopiques qui permettent la différenciation entre la croissance de SWNT vis-à-vis DWNT sont encore mal compris. De plus, la synthèse sélective de SWNT ou de DWNT, bien que possible, repose encore essentiellement sur des données empiriques.

### Les gaz précurseur

De nombreux gaz précurseurs peuvent être utilisés pour la synthèse des NTC :  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$ , éthanol, toluène, xylène. Il faut cependant noter que les gaz qui s'auto-pyrolysent à la température de synthèse sont proscrits afin d'éviter la formation de carbone de manière non contrôlée susceptible d'interférer avec la croissance des NTC. C'est la raison pour laquelle le méthane ou le monoxyde de carbone sont largement utilisés pour la synthèse de SWNT à haute température ( $>800^\circ C$ ), contrairement à l'acétylène qui est proscrit.

Il est difficile de traiter de l'influence de ces gaz sur la synthèse des NTC vu que la plupart des procédés sont optimisés pour un type de gaz donné. On trouve donc très peu d'études sur ce sujet dans la littérature. Les rares études concernant l'influence du précurseur montrent que le changement du gaz peut induire des variations aussi bien d'ordre géométrique (longueur, diamètre) [Lee 2003] que structurales (Fibre, NTC) du nanotube [Chen, P. 2000].

Le gaz précurseur est souvent injecté en présence d'un gaz qui peut être réactif ou non ( $H_2$ ,  $NH_3$ , Ar,  $N_2$ ). Le rôle de cet additif (dans le cas de composés réactifs) est de graver un éventuel surplus de carbone amorphe indésirable et potentiellement nuisible à l'activité catalytique de la nanoparticule. En effet, une accumulation de carbone non structuré au voisinage du catalyseur peut conduire à son empoisonnement. Il faut cependant maintenir une certaine sélectivité entre la gravure du nanotube et du carbone amorphe. L'objectif est d'obtenir des rendements de croissance le plus important possible. On remarque dans la littérature que les synthèses de nanotubes ayant de très bon rendement sont souvent réalisées à l'aide de composés oxygénés. C'est le cas des croissances réalisées avec quelques ppm d' $H_2O$  [Hata 2004], celles obtenues à partir d'éthanol [Maruyama 2005] ou bien de monoxyde de carbone [Zhang 2006]. Dans les trois références citées au-dessus, la synthèse conduit à un film très dense de SWNT.

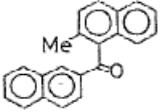
### La température

Le paramètre température est primordial dans la croissance et reste très étroitement corrélé avec les autres paramètres gouvernant la synthèse. Il joue un rôle majeur sur la structuration et l'ordre local de carbone au sein de la structure nanotube. Dans le cas de SWNT et MWNT, il est clair que le degré de graphitisation des parois est amélioré avec l'augmentation en température [Lee, C.J. 2001][Bae 2005]. Pour les nano-fibres de type « bamboo » il a été montré que la température pouvait favoriser la formation des compartiments [Lee, Y.T. 2002]. Notons que la température de synthèse minimale des NTC par CVD dépend à la fois des conditions de synthèses utilisées et du type de nanotube synthétisé (MWNT, nano-fibres, SWNT).

Concernant la vitesse de croissance des NTC/NFC, elle peut suivre la loi d'Arrhenius sur de grandes plages de température [Ducati 2002]. L'énergie d'activation qui peut être extraite peut ensuite être comparée avec l'énergie d'activation de diffusion du carbone en surface ou en volume [Baker 1988][Hofmann 2003].

### Etat de l'art

Les résultats les plus marquants dans la synthèse de nanotubes de carbone réalisées par CVD sont résumés dans le tableau ci-dessous :

<i>Référence</i>	<i>Catalyseur/Support</i>	<i>Température</i>	<i>Gaz</i>	<i>Produit</i>
[Yudaşaka 1995]	Ni (1-100 nm)	700°C		MWNT
[Dai 1996 (2)]	Mo	1200°C	CO	SWNT
[Kong 1998]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	1000°C	CH <sub>4</sub>	SWNT
[Fan 1999]	Fe (5 nm)/Si	700°C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	MWNT
[Cassel 1999 (1)]	Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	900°C	CH <sub>4</sub>	SWNT
[Nikolaïev 1999]	Fe(CO) <sub>5</sub>	800-1200°C	CO	SWNT
[Jung, M. 2001]	Ni (2-7 nm)	800°C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	Nano-fibres « bamboo »
[Hongo 2003]	Fe (2 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650°C	CH <sub>4</sub>	SWNT
[Flahaut 2003]	Mg <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> Mo <sub>z</sub> O	1000°C	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	DWNT
[Hu 2004]	Co-Mo	800°C	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/Ar/H <sub>2</sub>	SWNT
[Haça 2004]	Fe (1 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750°C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + ~100ppm (H <sub>2</sub> O)	SWNT
[Zhang 2004]	Co-Mo	750°C	CO	SWNT
[Maruyama 2005]	Co-Mo	800°C	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	SWNT
[Kim 2006]	MgO:Fe:Mo	850°C	CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> /Ar	DWNT
[Cantoro 2006 (1)]	Al/Fe (0,3 nm)/Al (0,2 nm)	350°C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	SWNT

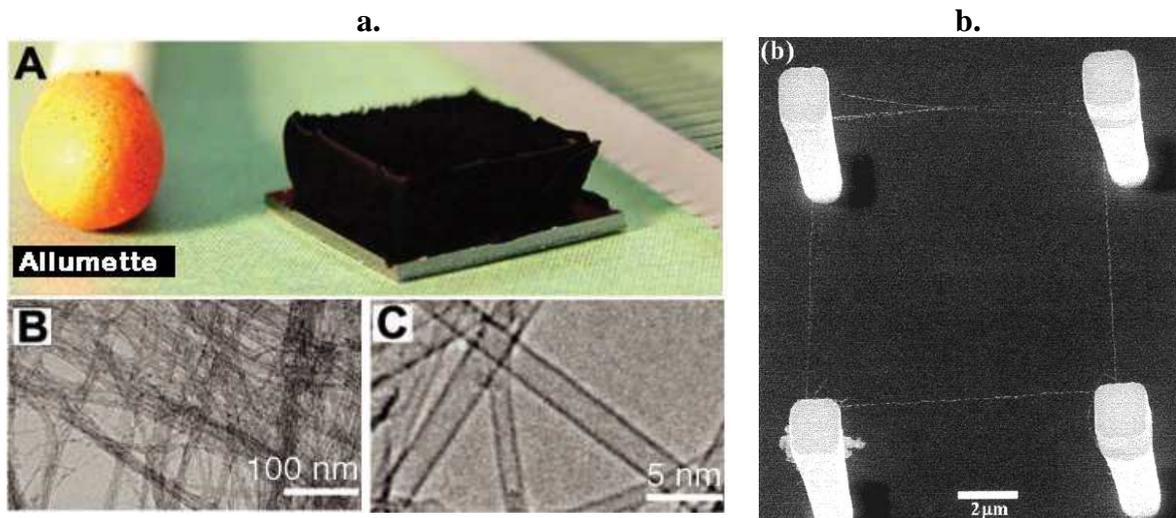
### I.3.2.d Possibilités de la CVD pour la synthèse de NTC

A travers l'état de l'art présenté dans la section précédente transparait la grande versatilité de la CVD pour la croissance de NTC. En effet, les potentialités de cette méthode sont nombreuses et répondent partiellement aux défis posés dans ce domaine. Nous montrons dans les cinq thèmes ci-dessous les possibilités offertes par la CVD pour la synthèse des NTC :

- **Production de masse.** De nombreuses méthodes CVD permettent actuellement la production de masse de NTC qu'ils soient mono ou multi-feuillets. La première d'entre elles est la méthode HiPCo qui dérive de la méthode dite aérosol (cf. 1.3.2.a). Certaines méthodes aérosols permettent par ailleurs d'obtenir directement des fibres centimétriques composés uniquement de SWNT [Zhu 2002]. Les méthodes CVD traditionnelles sur substrat proposent elles aussi des résultats spectaculaires. Des SWNT de quelques millimètres peuvent ainsi être déposés sous forme d'un film compact constitué de SWNT alignés verticalement par soutien mutuel (Figure 36a) [Haça 2004].

- **Sélectivité.** Grâce à un contrôle précis de la composition et du support du catalyseur, il est actuellement possible par CVD de synthétiser de manière très sélective des SWNT et DWNT [Endo 2006]. La compréhension des mécanismes menant à cette sélectivité reste très limitée. C'est pour cela qu'il est impossible d'utiliser actuellement une procédure « recette » qui permettrait d'être sélectif pour des nanotubes possédant un nombre de parois supérieur à deux.
- **Synthèse localisée.** La CVD étant une méthode catalytique, il est possible, en contrôlant la position de la particule catalytique, de réaliser la croissance de manière localisée. Des micro patterns de MWNT ou SWNT en faisceau peuvent ainsi être obtenus sur des substrats ayant subi au préalable une opération de lithographie [Haḡa 2004][Fan 1999]. Cependant, pour la synthèse de SWNT uniques, localisés, et bien isolés entre eux, la lithographie pose des problèmes en terme de taille des motifs (>10 nm). Ce problème a été contourné en utilisant par exemple des résines contenant quelques pourcents de catalyseur. Après la calcination des motifs, des nanoparticules catalytiques sont formées par agglomération des atomes métalliques présents dans la résine. Par cette méthode, des SWNT peuvent être synthétisées individuellement de manière localisée ( $\pm 10$  nm) en suivant des motifs lithographiques [Ishida 2004].

La synthèse peut être aussi localisée au niveau de micro-piliers à base de silicium. Le catalyseur est déposé au dessus [Cassel 1999 (2)][Liḡa 2006] ou bien sur le coté des piliers [Jung, Y.J. 2003] (en inclinant l'échantillon au cours du dépôt). Des SWNT forment alors un réseau suspendu plus ou moins dense entre les colonnes (Figure 36b).



**Figure 36 a.** SWNT millimétriques produits sur substrat [Haḡa 2004] **b.** SWNT suspendu entre des piliers en silicium [Cassel 1999 (2)]

- **Synthèse basse température.** La synthèse de nanotubes par CVD a lieu de manière générale à des températures supérieures à 600°C. Cependant, depuis quelques années, la recherche s'est concentrée sur la baisse de la température de synthèse, notamment sur celle des SWNT. Un premier résultat important a été obtenu en 2004 avec une croissance de SWNT à 550°C [Liḡo 2004]. A travers ce résultat, il a été montré que la synthèse à une température de SWNT dépend du flux de carbone apporté (pression). Depuis, la croissance de tapis de SWNT à 350°C a été obtenue à partir d'une structure sandwich aluminium/catalyseur/aluminium soumise à un flux d'acétylène. Ce résultat

étonnant est une preuve de la possibilité d'une croissance à partir d'un catalyseur solide [Cantoro 2006 (1)].

- **Chiralité.** Très récemment, il a été démontré que les paramètres CVD (température, précurseur, catalyseur) pouvait influencer la chiralité des SWNT synthétisés. Certaines chiralités semblent favorisées lorsque ces paramètres sont fixés. Une très bonne sélectivité en chiralité (5,6) peut être ainsi obtenue et contrôlée par photoluminescence [Lolli 2006].
- **Alignement.** Si, intrinsèquement, la croissance des NTC suit une orientation aléatoire, il est tout de même possible de contrôler leur alignement sous certaines conditions. L'utilisation d'un substrat en saphir permet par exemple de réaliser une croissance horizontale qui suit l'alignement cristallin de surface [Ago 2005]. D'autre part la croissance entre deux électrodes polarisées permet aussi une croissance orientée, les NTC suivant le champ électrique [Zhang, A. 2001]. Toutefois, la croissance de nanotubes isolés et alignés verticalement n'est pas reportée en CVD. Cette possibilité peut-être observée lorsque la CVD est assistée par plasma (PE-CVD). Ce point sera discuté dans la partie suivante concernant la PECVD.

Si, pris un à un, les différents challenges abordés ci-dessus semblent plus ou moins relevés avec la CVD, les progrès réalisés sont indépendants les uns par rapport aux autres. Il reste actuellement très difficile de combiner toutes ces avancées dans une seule et même croissance. La synthèse de NTC par CVD reste encore le résultat d'une statistique qu'il est nécessaire de faire converger et de contrôler. Ce contrôle passera obligatoirement par une meilleure compréhension des mécanismes microscopiques qui gouverne la croissance.

### I.3.3 La PECVD – une méthode CVD particulière

La croissance de NTC utilisant les méthodes CVD assistées par plasma (PECVD) est rapportée pour la première fois en 1998 [Ren 1998]. Elles se sont depuis imposées comme étant des méthodes à fort potentiel applicatif. Nous discuterons dans cette section des spécificités de la PECVD vis-à-vis de la CVD et de ses potentialités dans la synthèse de NTC.

#### I.3.3.a Rappels sur la PECVD

##### Les plasmas froids

Les plasmas froids se distinguent d'un simple gaz par la présence d'une fraction d'ions (< 0,1 %), d'électrons, de radicaux, d'espèces excitées et de photons (rayonnement ultra violet, visible et infra rouge). Ces espèces sont principalement créées par collisions inélastiques des précurseurs gazeux avec les électrons du plasma. Les taux de collisions électron/neutre ou neutre/neutre dépendent de la pression, les collisions entre neutres étant ainsi favorisées avec l'augmentation de celle-ci.

Les plasmas de laboratoire, donc les plasmas PECVD, sont globalement neutres. Cependant, les électrons sont beaucoup plus énergétiques (quelques eV, on rappelle que 1eV

correspond à 11600 °K) que les neutres (< 1000 K), d'où un milieu hors équilibre thermodynamique.

Lorsque que le plasma est en contact avec une surface, il se crée à l'interface une région dominée par la charge d'espace (elle est non nulle). Dans cette zone, appelée « gaine », règne un champ électrique au travers duquel les espèces chargées sont accélérées ou décélérées. Ce champ freine les électrons dans leur chemin vers la surface et accélère les ions. L'énergie des ions qui arrivent à la surface d'un substrat dépend donc directement de la différence de potentiel entre le plasma (qui dépend de la densité électronique) et du potentiel appliqué au substrat, en absence de collisions dans la gaine.

### Les différentes techniques PECVD

Pratiquement tous les plasmas hors équilibres, indépendamment de la source d'excitation peuvent être utilisés pour la croissance de NTC :

- **Décharge Continue** (Direct Current - DC). Le substrat, utilisé comme cathode, est polarisé négativement à quelques centaines de volts. La pression de travail est de l'ordre du Torr ou de la dizaine de Torr.
- **Radio Fréquence** (RF : 13,56 MHz). Dans ce procédé, la RF appliquée sur le porte-substrat, initie le plasma par couplage capacitif à travers une capacité de blocage. Une tension d'auto-polarisation négative, dont l'amplitude dépend de la puissance RF, s'établit alors au niveau du porte-substrat. La pression de travail varie du dixième de Torr à quelques Torr.
- **ICP** (Inductive Coupled Plasma). Le plasma est créé par couplage inductif à l'aide d'un spire alimentée en RF. Le substrat peut être lui aussi polarisé en DC ou RF. Les pressions utilisées pour les dépôts de NTC sont variables : de quelques dizaines de mTorr à quelques Torr.
- **Micro-ondes** (2,45 GHz). En M-PECVD le plasma peut être généré par une cavité résonnante, un surfatron (onde de surface) ou une fente dans un guide d'ondes. Le couplage entre le champ électrique et les électrons du plasma est optimum pour un plasma collisionnel (fréquence de collision électron/neutre > fréquence micro-onde), donc pour une pression de l'ordre de la dizaine de Torr (plus élevée qu'en plasma RF). Pour la croissance de NTC, le substrat peut être ou non polarisé en DC ou en RF.
- **ECR** (Resonance Cyclotronique Electronique). C'est ce type de décharge qui a été utilisé au cours de ce travail de thèse (cf. Chapitre II). Les plasmas ECR sont excités par une onde électromagnétique micro-onde à proximité d'un champ magnétique statique relativement intense. Les électrons sont chauffés très efficacement par absorption résonnante dans la zone où la condition de résonance cyclotronique électronique est remplie :  $\omega_{EM} = eB/m_e$  avec  $\omega_{EM}$  la fréquence de l'onde électromagnétique et B l'intensité du champ magnétique (875 Gauss pour 2,45 GHz). Pour permettre un fonctionnement optimal du réacteur et assurer cette résonance, la pression de fonctionnement d'un réacteur ECR est de l'ordre du mTorr, soit deux à trois ordres de grandeur plus faible que les autres procédés PECVD. Notons que c'est dans ce type de réacteur qu'un taux de dissociation des espèces des plus élevés est obtenu. Comme pour la croissance en M-PECVD, le substrat peut être ou non polarisé en DC ou en RF.

### I.3.3.b Les spécificités des méthodes PECVD pour la croissance de NTC

Si la PECVD repose sur le même principe catalytique que la CVD, elle n'en reste pas moins une méthode singulière. Deux aspects principaux la différencient et lui confèrent ses particularités et de son originalité :

- (i) la présence d'électrons libres dans la phase gazeuse qui favorise une chimie différente de celle présente en CVD.
- (ii) le champ électrique au niveau du porte-substrat (imposé ou résiduel), qui influence la croissance des NTC.

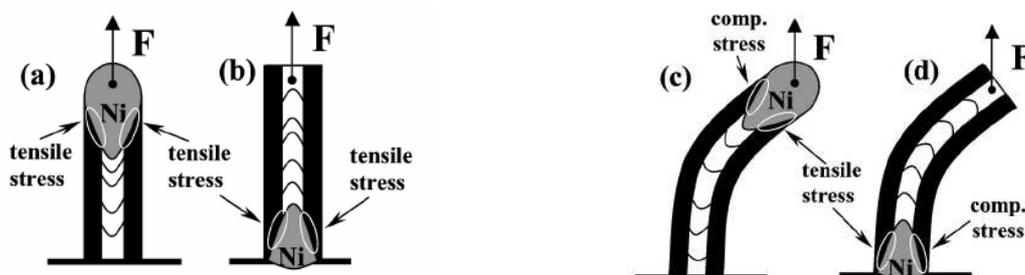
#### Une croissance hors équilibre thermodynamique

En PECVD, la décomposition des hydrocarbures par les électrons du plasma est pratiquement indépendante de la température du gaz. Cela laisse entrevoir la possibilité d'une décomposition efficace du gaz précurseur en phase gazeuse au sein d'un plasma, même à basse température (température ambiante). Ainsi, le plasma ébauche en amont le travail catalytique effectué par les particules métalliques. Le substrat est de plus constamment soumis à un flux d'ions énergétiques accélérés à travers la gaine. Cette énergie mise en jeu peut aussi activer localement le catalyseur et aider à la structuration des nanotubes.

Ainsi, l'ajout d'un plasma dans un réacteur CVD ne peut pas être considéré seulement comme une simple juxtaposition de deux procédés. En effet, une synergie peut avoir lieu entre les aspects thermiques et plasma du procédé ce qui a pour effet d'exalter la croissance de NTC [Cojocaru 2003].

#### Une croissance orientée

Une des particularités de la PECVD est sa capacité à faire croître des NTC isolés et orientés perpendiculairement au substrat. Ce phénomène, non observé en CVD, est dû à la présence d'un champ électrique dans le cas de la PECVD. La croissance suit en effet les lignes de champ électrique au niveau de la gaine présente entre le substrat et le plasma. Notons cependant que cette croissance orientée, si elle est généralement observée pour le mode « tip-growth », semble parfois s'opérer de manière aléatoire pour la synthèse de nanofibres suivant le mécanisme « base-growth » [Merkulov 2001 (1)].



**Figure 37** Mécanisme de croissance en PECVD expliquant les différences d'alignement entre les modes « base-growth » et « tip-growth » [Merkulov 2001 (1)]

Un modèle proposé par Merkulov *et al.* tente d'expliquer les différences observées entre les deux mécanismes par des contraintes créées lors de la croissance sur l'interface

particule/NFC. Les forces de tension au niveau de cette interface favoriseraient la précipitation du carbone. Au contraire, les forces de compression s'opposeraient à cette précipitation (Figure 37). Le nanotube pourrait ainsi auto-corriger son orientation de croissance par rapport à une éventuelle déviation dans le mécanisme « tip-growth » et uniquement pour celui-ci [Merkulov 2001 (1)].

### I.3.3.c Paramètres gouvernant la synthèse de NTC en PECVD

#### Le catalyseur

Les préparations catalytiques utilisées en PECVD sont les mêmes qu'en CVD. On note cependant que la majorité des procédés PECVD utilise pour la formation des nanoparticules une voie physique, *i.e.* recuit d'un film métallique d'épaisseur nanométrique. Par ailleurs, certaines équipes utilisent au cours du recuit un prétraitement qui consiste en un plasma ou juste un flux de gaz au cours du recuit. En effet, l'ajout d'un gaz comme l'ammoniac pendant le recuit semble favoriser l'organisation du film sous forme d'îlots denses et distincts [Cantoro 2006 (2)]. Les gaz azotés peuvent aussi conduire à la formation d'un nitrure, notamment dans le cas du nickel, dont l'activité catalytique est exaltée [Yang 2003]. L'utilisation pour le prétraitement d'un plasma provoque, outre les effets chimiques, une repulvérisation physique du catalyseur. Il est ainsi possible par ce biais de contrôler la densité des îlots et ainsi contrôler la densité des nanotubes [Choi, J.H. 2003].

#### Précurseur gazeux/Polarisation

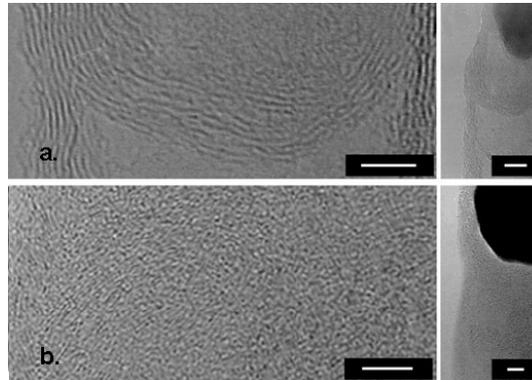
A l'instar de la CVD, la croissance de NTC par PECVD requiert l'utilisation d'un mélange gaz hydrocarboné/agent gravant. En effet, en PECVD, et notamment en ECR-PECVD [Hong 1999], des films minces de carbone amorphes peuvent être obtenus sans catalyseur à température ambiante. Ainsi, pour que la synthèse soit sélective entre la croissance de nanotubes et de carbone amorphe, le gaz carboné ( $C_2H_2$ ,  $CH_4...$ ) est dilué, le plus fréquemment dans l'hydrogène ou l'ammoniac, plus rarement dans l'argon. Le plasma offre alors une gravure physique par bombardement ionique qui est contrôlée par la polarisation du substrat, mais aussi une gravure d'ordre chimique grâce à la présence des radicaux (H,  $NH_3$ ,  $NH_2...$ ).

Au-delà d'une certaine proportion en gaz carboné, il n'est plus possible d'obtenir des NTC. En DC-PECVD, les précurseurs carbonés neutres et ioniques créent un dépôt de carbone amorphe sur les parois extérieures des NTC ce qui conduit à la formation de nanocônes [Chhowalla 2001] [Merkulov 2001 (2)]. En ECR-PECVD, une trop faible dilution du gaz carboné conduit à un film de carbone amorphe [Point 2005].

En ce qui concerne l'influence de la polarisation du substrat, elle agit dans le cas des méthodes DC-PECVD sur l'alignement des NTC. Lorsque celle-ci est augmentée, une amélioration significative de l'orientation perpendiculaire des NTC est observée [Chhowalla 2001]. En ECR-PECVD, une diminution de la polarisation favorise la formation d'un film de carbone amorphe au pied des NTC [Point 2005].

## Température

La température de synthèse pour la croissance des NTC est, comme en CVD, un paramètre critique car elle doit être suffisamment élevée pour permettre la décomposition du gaz (plus précisément la déshydrogénation du précurseur) carboné et la diffusion du carbone au niveau de la nanoparticule (en volume ou en surface). En CVD, une température trop faible ne permet qu'une décomposition partielle du gaz carboné. En revanche, en PECVD, comme la décomposition des hydrocarbures par les électrons du plasma est indépendante de la température du gaz, on peut espérer abaisser la température de synthèse. Il est en effet possible de réaliser des synthèses à plus basse température par PECVD mais l'ordre local des structures synthétisées à ces températures reste faible. Ainsi la diminution de la température de synthèse en dessous d'une température limite (typiquement 500°C), se solde par la formation de NFC, moins bien graphitisées [Hofmann 2003][Boskovic 2002] (Figure 38), voire la disparition des NFC au profit d'un film de carbone amorphe.



**Figure 38** Structure des nanofibres synthétisées **a.** à 500°C (échelle : 5nm à gauche 10 nm à droite) **b.** à 270°C (échelle : 10nm à gauche 15 nm à droite). On remarque que l'on passe d'une structure de type graphitique (a) à une structure amorphe (b) [Hofmann 2003]

## Quid de la croissance de SWNT en PECVD ?

Comme pour la CVD, la croissance de SWNT par PECVD requiert des particules au diamètre nanométrique bien contrôlé. Les mêmes préparations qui conduisent avec succès à la synthèse de SWNT en CVD sont alors utilisées en PECVD : films ultra-minces recuits [Wang, Y.Y. 2004][Li, Y. 2005], catalyseurs supportés sur des MgO [Wang, W.L. 2006][Maschmann 2006 (1)] ou sur des nanoparticules d'alumine [Bae 2005], support zéolitique [Kato 2003], ou structure à base d'aluminium [Zhong 2005].

On constate que malgré ces méthodes de préparation très bien connues, tous les procédés PECVD ne permettent pas la synthèse de SWNT. Les plus rapportés dans la littérature sont la M-PECVD, ou les dispositifs RF spécifiques de type « remote-plasma » (post-décharge). Dans ces derniers, le plasma est initié par radiofréquence, au niveau d'une électrode et diffuse jusqu'au substrat [Bae 2005][Li, Y. 2005]. On note que le substrat est très rarement polarisé au cours de la synthèse, ce qui conduit à la croissance de SWNT qui n'offrent pas d'orientation particulière (sauf lorsque la densité des SWNT est très importante, *i.e.* par effet stérique [Zhong 2005]).

La croissance de SWNT n'est rapportée ni en RF-PECVD standard (Porte-substrat polarisé en RF) ni en ECR-PECVD. Quant à la DC-PECVD, il a été montré, même pour des

conditions de préparation optimales du catalyseur, que seules des nanofibres à faible diamètre pouvaient être obtenues [Hofmann 2005][Cantoro 2006]. Les conditions de synthèse assez particulières, nécessaires à la croissance de SWNT, expliquent peut-être pourquoi la première synthèse par PECVD n'a été rapportée qu'en 2003 [Kato 2003], soit 7 ans après la première croissance de SWNT en CVD [Dai 1996 (2)].

### Etat de l'art sur la croissance de NTC par PECVD

Les synthèses de nanotubes de carbone les plus marquantes réalisées par PECVD sont résumées dans le tableau ci-dessous :

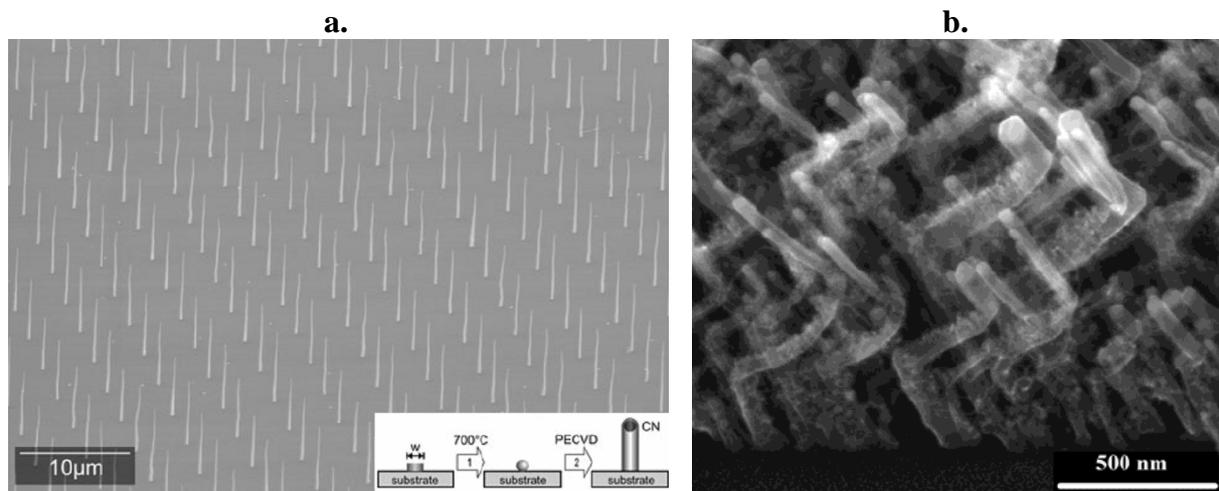
<i>Référence</i>	<i>Catalyseur/ Support</i>	<i>Méthode</i>	<i>Polarisation (V)</i>	<i>T°C</i>	<i>Pression (Torr)</i>	<i>Gaz</i>	<i>Produit</i>
[Ren 1998]	Ni(<40 nm)/ Si	HF-DC- PECVD	~ -600	666°C	1-20	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> 1:2~1:10	NFC
[Bower 2000]	Co/Si	M-PECVD	-	825°C	20	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> 1:3	MWNT
[Choi, Y.C. 2000]	Ni/Si	M-PECVD	?	700°C	10	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> 1 :4	MWNT
[Merkulov 2001 (1)]	Ni(10 nm)/ Ti	DC-PECVD	-550	600°C	2-5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> 1:2	NFC
[Chhowalla 2001]	Co, Ni / SiO <sub>2</sub>	DC-PECVD	-600	700°C	>1	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> 1:2	MWNT
[Boskovic 2002]	Ni/Graphite	RF-PECVD	?	30°C	0,75	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> 3:5	NFC
[Delzeit 2002]	Fe/Al/Si	ICP-CVD	?	800°C	20	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> 1:4	MWNT/ NFC
[Hsu 2002]	Co/Si	ECR-PECVD	-200	600°C	1,9.10 <sup>-3</sup>	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> 1:1	MWNT
[Valentini 2003]	Ni(5 nm)/Si	RF-PECVD	-150	650°C	0,1	CH <sub>4</sub> /Ar 1:99	MWNT
[Yabe 2004]	Fe(10 nm)/ SiO <sub>2</sub>	RF-PECVD	?	600°C	30.10 <sup>-3</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> 1 :9	MWNT
[Kato 2003]	Fe, Co/ zéolite	RF-PECVD (diffusif)	-30	550°C	0,5	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> 3 :7	SWNT
[Wang, Y.Y. 2004]	Fe(0,3 nm)/ SiO <sub>2</sub>	M-PECVD	-	850°C	20	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> 1:4	SWNT/ DWNT
[Li, Y. 2005]	Fe(0,1 nm)/ SiO <sub>2</sub>	RF-PECVD (diffusif)	-	600°C	0,5	CH <sub>4</sub> /Ar 4:1	SWNT
[Hofmann 2005]	Co, Ni, Fe/ SiO <sub>2</sub>	DC-PECVD	-600	550°C	0,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> 1:4	NFC
[Bae 2005]	Fe-Mo / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RF-PECVD (diffusif)	-	450°C	0,4	CH <sub>4</sub> /Ar 4 :1	SWNT/ DWNT
[Wang, W.L. 2006]	Fe-Mo/ MgO	M-PECVD	-	590°C	11	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> 1:40	SWNT
[Maschmann 2006 (1)]	Co-Mo/ MgO	M-PECVD	-	700°C	10	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> 1:5	SWNT

### I.3.3.d Potentialités de la PECVD

La PECVD se démarque donc de la CVD sur deux aspects de la croissance : l'orientation des NTC et la température de synthèse. Concernant la synthèse à basse température, les résultats sont très convaincants et des nanofibres peuvent être obtenues jusqu'à la température ambiante [Minéa 2004][Boskovic 2002]. Cela confère un avantage certain à cette technique qui devient compatible avec les procédés de la microélectronique (<450°C pour des opérations back-end). Les possibilités de la PECVD pour la synthèse à basse température ont aussi été mises à profit pour la croissance de SWNT. Bae *et al.* ont montré pour la première fois en 2005 la possibilité de faire croître des SWNT en deçà de 400°C [Bae 2005]. Notons que les températures de synthèse rapportées en PECVD sont de manière générale au-dessous de 600°C, ce qui est remarquablement plus bas qu'en CVD (cf. I.3.2.b).

La possibilité d'obtenir une croissance orientée ouvre un grand champ d'applications notamment en ce qui concerne l'émission électronique par effet de champ. Des nanotubes isolés et orientés peuvent être synthétisés à partir de motifs prédéfinis par lithographie « e-beam ». On peut alors obtenir une matrice d'émetteurs disposés de manière optimale afin d'éviter des problèmes d'écrantage (Figure 39a).

L'orientation des nanotubes peut par ailleurs être modulée de manière brutale en réalisant une croissance en plusieurs étapes. L'échantillon est placé d'une façon telle que l'orientation du champ électrique soit différente de l'étape précédente (ici perpendiculaire). On peut alors obtenir des NTC possédant des coudes (Figure 39b) [AuBuchon 2004].



**Figure 39 a.** Matrice de NTC isolés et orientés [Téo 2003 (1)] **b.** Structure Zig-zag obtenue par un procédé multi-étape [AuBuchon 2004]

Malgré ces réalisations spectaculaires, il faut souligner que, si l'orientation des MWNT en PECVD est une chose parfaitement maîtrisée, la croissance de SWNT isolés et orientés perpendiculairement reste encore actuellement un défi technologique. C'est ce challenge que nous souhaiterions relever lors de ce travail de thèse.

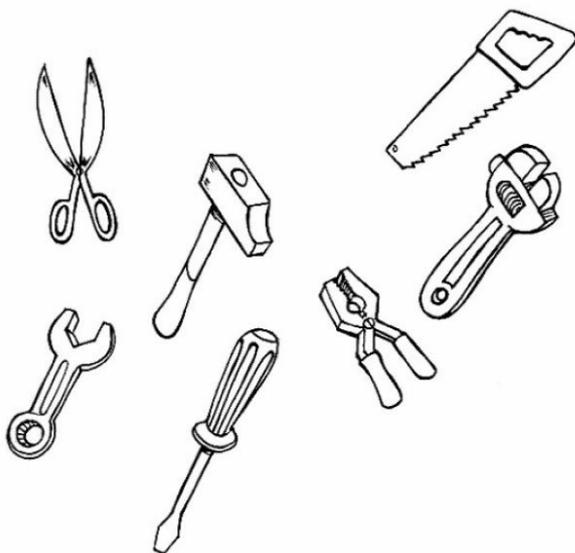
## Conclusion

A travers ce premier chapitre, on comprend mieux pourquoi les nanotubes de carbone jouent un rôle de premier plan dans le domaine des nano-sciences. Au vu de leurs dimensions et de leurs propriétés remarquables (mécaniques, électroniques...), ces macro-molécules semblent trouver leur utilité dans de vastes domaines d'applications. Ils font en effet parti des briques élémentaires les plus polyvalentes dont la nanotechnologie a besoin.

Parmi les méthodes employées pour la synthèse des NTC, la PECVD connaît un grand succès. L'apport d'un plasma pour la croissance des NTC est en effet plutôt étonnant. Il permet de réaliser la croissance des NTC de manière localisée et orientée perpendiculaire au substrat. Il semble par ailleurs favoriser la croissance de ces derniers à basse température. Cependant, malgré ces dispositions, la PECVD apparaît quelque peu limitée en ce qui concerne la croissance de NTC mono-paroi. En effet, lorsque j'ai commencé ce travail de thèse, seules trois équipes rapportaient la croissance de SWNT (non-orientés) par PECVD. Pourtant, s'ils peuvent être obtenus de manière isolée et orientée, les SWNT, et plus généralement les nanotubes à faible diamètre, sont particulièrement adaptés pour des applications de type effet champ. Le présent travail s'inscrit notamment dans cette problématique. Nous nous intéresserons à la croissance de SWNT orientés par ECR-PECVD, en mettant l'accent sur la compréhension des mécanismes de croissance.

# *Chapitre II*

## *Dispositifs expérimentaux et procédure de synthèse des nanotubes*





Ce chapitre décrit les différents dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ce travail de thèse tant au niveau de la synthèse de NTC qu'à leur caractérisation physico-chimique et structurale. Il débute par une description détaillée du réacteur ECR-PECVD dans lequel la synthèse de NTC a été réalisée ainsi que des caractérisations électriques et optiques du plasma ECR. Les procédures de synthèse et de dépôt du catalyseur seront détaillées par la suite. Un nombre important de moyens de caractérisation ont été utilisés lors de ce travail (Raman, MEB, MET, EELS, XPS, UPS), la plus originale quant à son application au NTC étant l'analyse par détection des atomes de reculs (ERDA).

## II.1 - Réacteur ECR-PECVD pour la synthèse des NTC

### II.1.1 Principe de l'ECR

La résonance cyclotronique électronique (RCE ou ECR pour les anglo-saxons) repose sur le couplage résonnant entre une onde électromagnétique, dans la gamme des micro-ondes, et des électrons guidés à l'aide d'un champ magnétique statique. L'électron confiné autour d'une ligne de champ magnétique possède une orbite à une fréquence cyclotronique  $f_{ce}$  qui s'écrit :  $f_{ce} = e \cdot B / m_e$ . Si un champ électrique  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j\omega t}$  perpendiculaire à  $\vec{B}$  est appliqué tel que  $\omega = \omega_{ce}$  ( $\omega_{ce} = 2\pi f_{ce}$ ), l'électron est en phase avec ce champ. La puissance absorbée est alors maximale. L'électron est continuellement accéléré et son rayon de giration s'élargit en permanence (Figure 1).

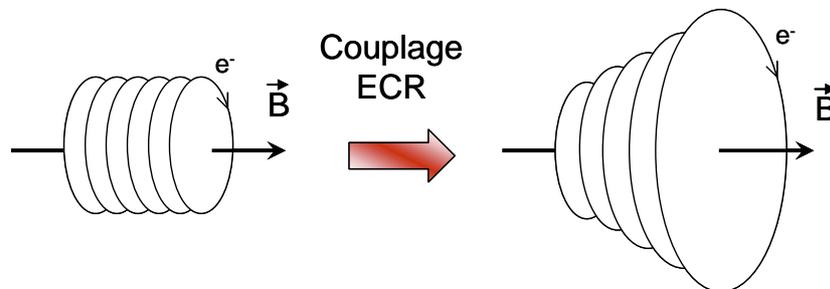


Figure 1 Représentation du mouvement spiral de l'électron avec et sans couplage RCE

La fréquence d'excitation du champ électrique est standard en micro-ondes (2,45 GHz). Cette valeur étant fixe, le phénomène RCE ne peut avoir lieu que pour une fréquence de giration de l'électron donnée, à savoir au niveau des lignes isomagnétiques pour lesquelles  $B = 875$  Gauss (condition de résonance  $B = m_e f / e$ ).

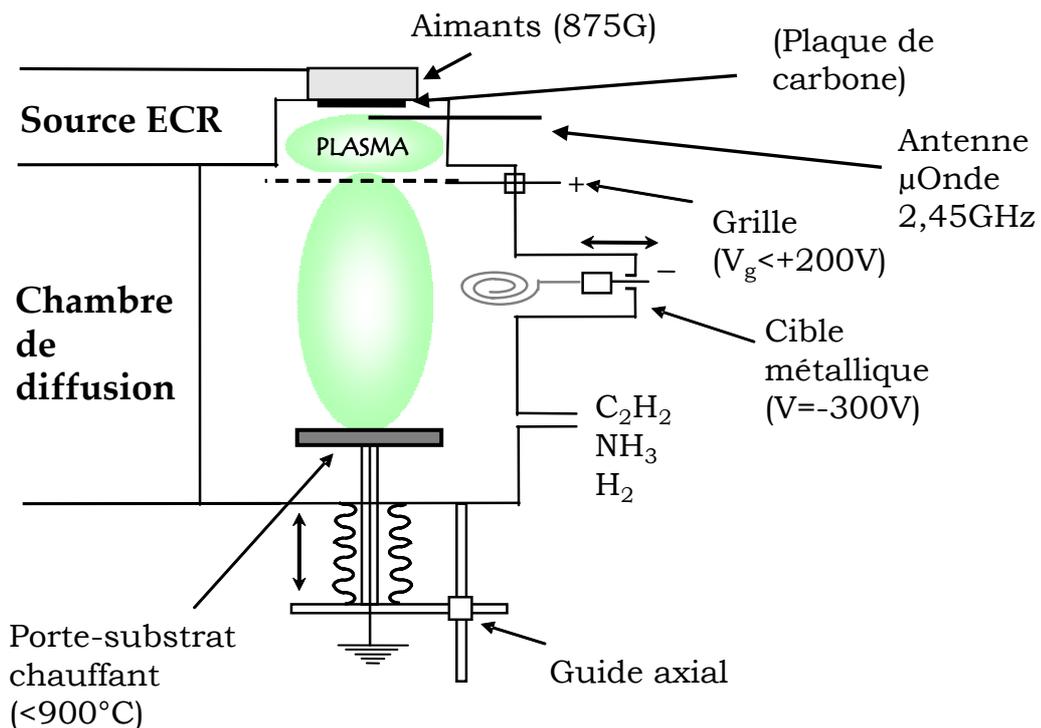
La RCE n'assure le couplage de puissance qu'à basse pression. En effet, les électrons doivent pouvoir effectuer plusieurs girations entre deux collisions afin d'acquérir suffisamment d'énergie pour ioniser le gaz et ainsi initier un plasma. Ainsi, la pression de travail ne doit pas dépasser 3 mTorr. Les plasmas RCE sont dits « haute densité » car la densité électronique peut y être très élevée, de l'ordre  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Le taux de dissociation peut en effet atteindre 10 % à proximité de la région de résonance. La densité de plasma décroît cependant rapidement en fonction de la distance à la source. Ce type de source plasma permet

d'ajuster l'énergie des ions accélérés vers le substrat indépendamment des paramètres d'excitation. Dans la configuration utilisée dans ce travail, c'est une grille extractrice qui permet de contrôler le potentiel plasma et ainsi, l'énergie des ions bombardant le substrat.

## II.1.2 Montage expérimental

Le réacteur ECR PECVD est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable de 35 cm de diamètre et de 22,5 cm de hauteur. Cette enceinte est composée de deux zones distinctes (Figure 2) à savoir : i) la source ECR, dans laquelle est généré le plasma ii) la chambre de diffusion où a lieu la synthèse au niveau du porte-substrat.

La source ECR est constituée d'une antenne micro-onde, refroidie à l'eau, et de neuf aimants permanents (Néodyme/Fer/Bore) induisant un champ magnétique suffisant pour assurer les conditions de résonance cyclotronique électronique (875 Gauss pour 2,45 GHz). Les neuf aimants permanents sont disposés de manière à créer un piège magnétique (principe du magnétron). Les lignes de champ magnétique d'un aimant central sont fermées par les huit autres qui l'entourent. Ces derniers permettent de confiner les électrons afin de limiter leur diffusion vers les parois du réacteur. On parle d'ECR distribuée (DECR) puisqu'il y a plusieurs lignes de champ magnétique autour desquelles le plasma peut être généré.



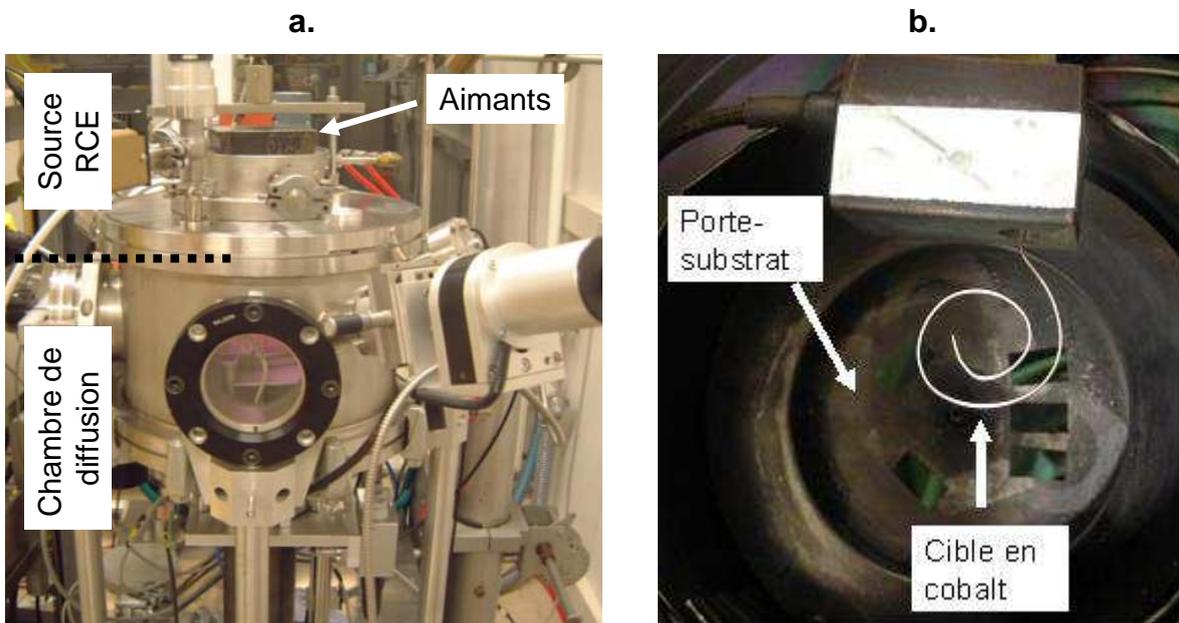
**Figure 2** Schéma du réacteur ECR-PECVD

Une antenne est alimentée par un générateur micro-onde fonctionnant à 2,45 GHz (SAIREM 03 KE/D), refroidi à l'air, pouvant délivrer une puissance maximum de 300 W. Le générateur est relié à un coupleur bidirectionnel Bonn Electronik modèle BDC-020430. La sortie du coupleur est reliée à un adaptateur d'impédance (tuner) qui permet de minimiser la puissance réfléchie, qui est généralement inférieure à 5 % de la puissance incidente. Des câbles coaxiaux, d'impédance 50  $\Omega$ , relient les différents composants.

Entre la source ECR et la chambre de diffusion se trouve une grille en acier inoxydable de 15 cm de diamètre, disposant de 400 trous de 5 mm de diamètre, soit une transparence de l'ordre de 50 %. Cette grille peut être polarisée de manière indépendante à l'aide d'une alimentation de tension continue (-200 V à +200 V). Dans la chambre de diffusion se trouve un porte-substrat chauffant (PSC) de 72 mm de diamètre entouré de deux boucliers thermiques. Ce porte-substrat peut être chauffé à une température maximum de 800°C et peut être déplacé axialement de 4 à 20 cm par rapport à la grille polarisable. Il peut être aussi polarisé en continu ou en RF, indépendamment de la tension de la grille ou de la puissance micro-onde appliquée sur l'antenne. Précisons que le PSC a été relié à la masse pour l'ensemble des dépôts effectués au cours de ce travail de thèse. La température du porte-substrat a été étalonnée à l'aide d'un substrat en silicium instrumenté au cours du travail de thèse de S. Point [Point 2005].

Une électrode métallique, fixée sur un bras rétractable est située entre le porte-substrat et la grille de contrôle. Cette électrode filiforme peut être polarisée en continu et ainsi être pulvérisée par les ions du plasma. Elle sert de cible pour les dépôts PVD de catalyseur. Au cours de ce travail de thèse, plusieurs métaux catalytiques ont été utilisés: le cobalt, le fer, le nickel.

Lors de certains dépôts, une plaque en graphite est ajoutée en haut de la source afin d'éviter toute pollution en fer des échantillons par repulvérisation des parois de la source. Cet élément n'est pas présent dans le réacteur par défaut. On précisera donc dans ce manuscrit à chaque fois où cette plaque sera ajoutée au niveau de la source.



**Figure 3 a.** Vue d'ensemble du réacteur ECR-PECVD **b.** Cible filiforme rétractable utilisée pour la pulvérisation in situ

Trois lignes de gaz servent à l'injection des gaz purs ou des mélanges. Elles sont contrôlées par des débitmètres électroniques (*Millipore* modèle Tylan 2900), pour des débits maximum de 10, 30 et 80 sccm. Les gaz employés sont l'acétylène (99,95 %), l'ammoniac (99,9995 %) et l'hydrogène (99,95 %). Le pompage primaire (P.P.) du réacteur est assuré par une pompe à palettes *Alcatel* 2033-C (Série chimique) ayant une vitesse de pompage de 35 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, qui permet d'atteindre un vide primaire de 10<sup>-3</sup> Torr. Le pompage secondaire est

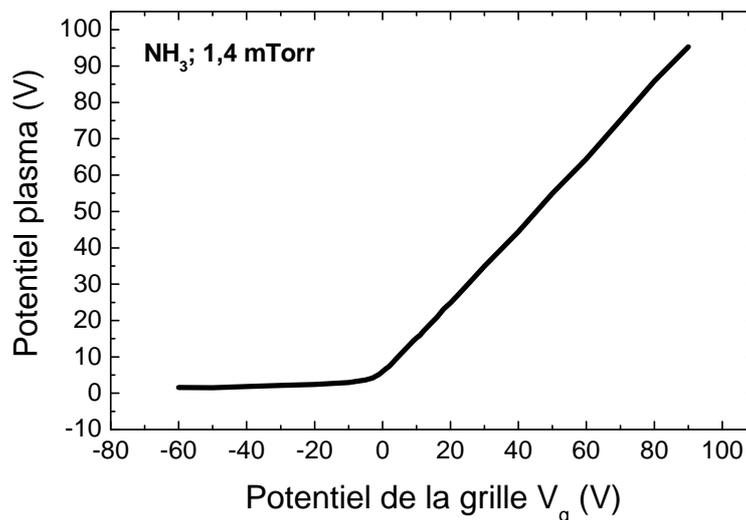
réalisé par une pompe turbo moléculaire (P.T.M.) *Pfeiffer-Balzers* TPH 330 avec une vitesse de pompage maximale de  $330 \text{ l.s}^{-1}$ . Le vide résiduel est inférieur à  $10^{-5}$  Torr. La pression peut être régulée par deux vannes papillon *Vaccum General* MDV-040 (P.T.M.) et MDV-015 (P.P.). La pression dans l'enceinte est mesurée par une jauge à Pirani et Peening (*Pfeiffer Vacuum* modèle Single Gauge) pour la pression résiduelle et une jauge capacitive (*Leybold Vakuum* modèle Center One) pour la pression du plasma.

## II. 2 - Caractérisation du plasma ECR

Dans cette partie, des mesures électriques et optiques du plasma ECR PECVD sont présentées. Elles ont été effectuées dans le but de déterminer les principales caractéristiques du plasma (température électronique, densité électronique, potentiel plasma) et les espèces présentes (ions, radicaux) entrant en jeu dans la croissance des NTC. Les mesures électriques, permettent par ailleurs de mieux comprendre le rôle de la grille située entre la source ECR et la chambre de diffusion.

### II.2.1 Mesures par sonde de Langmuir

Les paramètres électriques du plasma ont été mesurés avec une sonde de Langmuir Smart Probe ® *Scientific System* constituée d'un fil de tungstène de  $100 \mu\text{m}$  de diamètre et 5 mm de longueur. La sonde est positionnée à la place du PSC, avec une possibilité de déplacement vertical depuis la source ECR (au dessus de la grille) jusqu'à une distance de 120 mm en dessous de la grille polarisable, suivant l'axe de symétrie du réacteur.



**Figure 4** Evolution du potentiel plasma en fonction de la polarisation de la grille pour un plasma de  $\text{NH}_3$  et une puissance micro ondes de 200 W

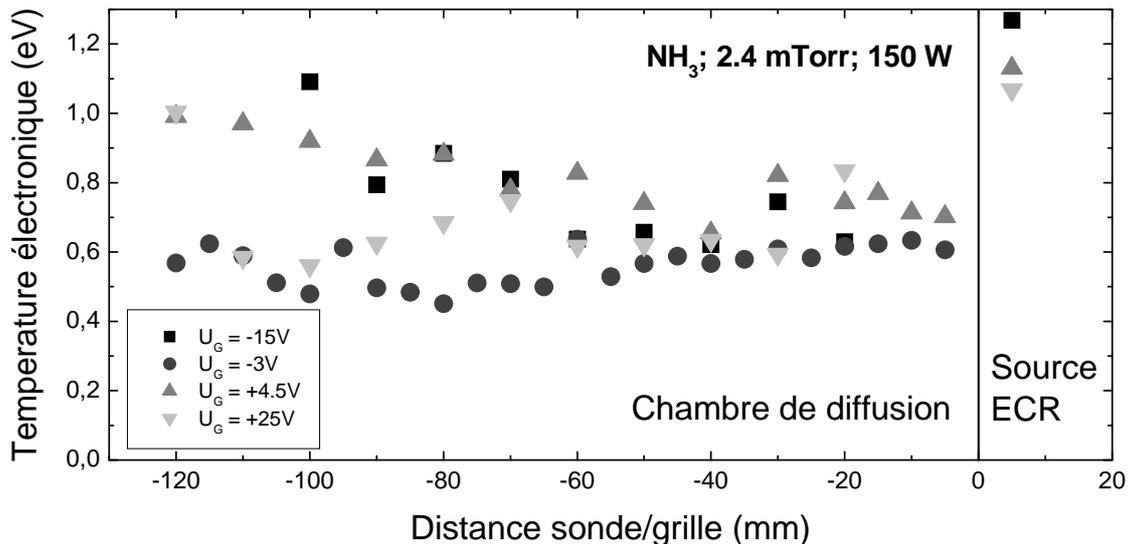
Un plasma d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) est utilisé pour les caractérisations électriques. L'acétylène, employé pour la synthèse des NTC, n'a pas été utilisé pour l'étude car il crée un dépôt sur la sonde de Langmuir. La figure 4 présente l'évolution du potentiel d'un plasma d'ammoniac généré à 1,4 mTorr pour une puissance micro-onde de 200 W en fonction de la polarisation de

la grille ( $V_g$ ). La sonde est positionnée juste au-dessous de la grille, au même niveau que le porte substrat au cours de la synthèse des NTC. Le potentiel plasma mesuré reste toujours positif et est fortement corrélé avec celui appliqué sur la grille.

- $V_g < 0$  V. Le potentiel plasma est proche de 0, le courant mesuré correspond au courant de saturation ionique. Les ions sont collectés sur la grille alors que les électrons sont repoussés vers la source ECR.
- $V_g > 0$  V. Le potentiel plasma suit le potentiel de la grille. La différence de potentiel entre la grille et le plasma est quasiment constante, positive et faible (quelques Volts). Le courant mesuré est de nature électronique sur la grille et de nature ionique vers la paroi de la source. C'est ce flux ionique qui, en bombardant les parois, peut induire, comme effet secondaire, la pulvérisation des parois (acier) de la source ECR.

Pour une grille polarisée positivement, le potentiel plasma peut être assimilé au potentiel de la grille. La configuration du réacteur est donc équivalente à une configuration où le porte-substrat serait polarisé négativement. La grille permet ainsi de contrôler de manière efficace l'énergie des ions arrivant sur le substrat à travers la gaine.

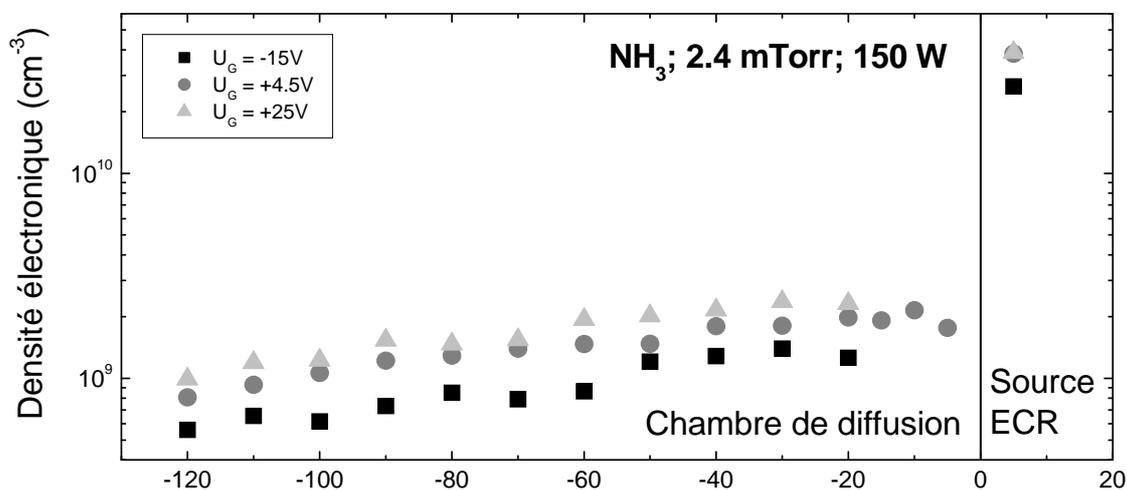
Sur la figure 5, la température électronique ( $T_e$ ) d'un plasma d'ammoniac (150 W, 2,4 mTorr) est reportée en fonction de la distance axiale à la grille, pour différentes valeurs de polarisation  $V_g$ . Les valeurs de température mesurées dans la chambre de diffusion sont comprises entre 0,5 et 1 eV, aux erreurs de mesure près. Aucune évolution notable de l'énergie des électrons ne peut être observée. L'impact de la polarisation de la grille sur  $T_e$  est elle aussi très faible. On note cependant que la température électronique est significativement plus faible dans la chambre de diffusion que dans la source ECR (1,2 eV).



**Figure 5** Température électronique mesurée en fonction de la distance axiale à la grille pour différentes polarisations  $V_g$

La densité électronique ( $n_e$ ) d'un plasma d'ammoniac (150 W, 2,4 mTorr) est reporté sur la figure 6 en fonction de la distance axiale à la grille, pour différentes valeurs de polarisation  $V_g$ . Contrairement à la température électronique, la densité électronique est sensible à la

position de la sonde par rapport à la grille, et cela, quelle que soit la valeur de  $V_g$ . On observe en effet une décroissance de la densité électronique en s'éloignant de la grille (divisée par trois entre 0 et 120 mm). La densité électronique augmente par ailleurs avec  $V_g$  dans la chambre de diffusion. Notons finalement que la densité électronique perd un ordre de grandeur entre la source ECR ( $\sim 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) et la chambre de diffusion ( $\sim 2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ).



**Figure 6** Densité électronique mesurée en fonction de la distance axiale à la grille pour différentes polarisations  $V_g$

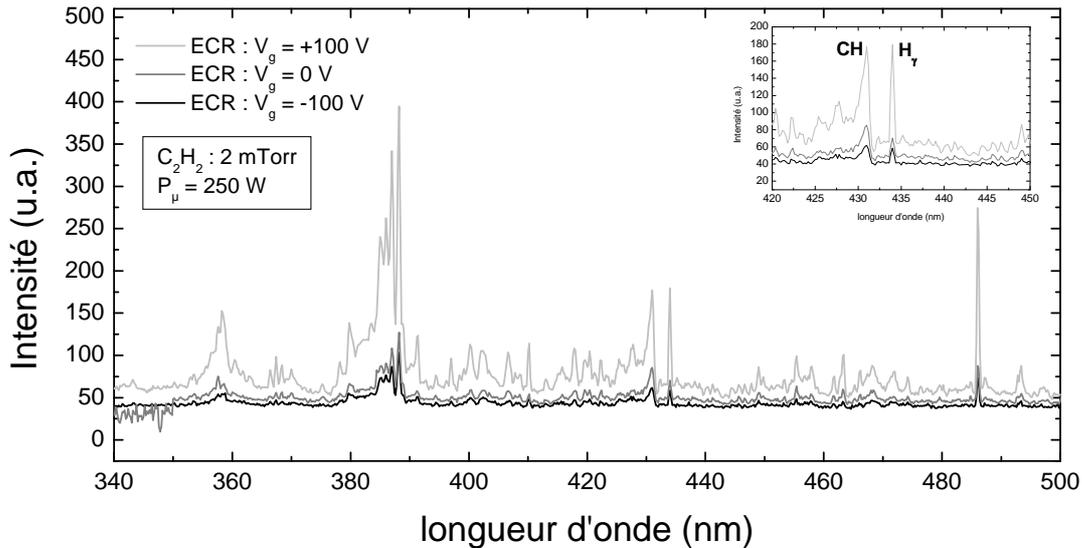
Les mesures électriques effectuées sur le plasma permettent de dégager quelques éléments de compréhension quant au rôle de la grille. Lorsque celle-ci est polarisée négativement, les ions sont extraits de la source ECR avec une énergie gouvernée par la différence entre le potentiel plasma ( $< 6 \text{ eV}$ ) et le potentiel du substrat (à la masse). Une polarisation positive de la grille entraîne au contraire l'extraction d'électrons qui créent une décharge secondaire de type Townsend (non auto-entrenue) dans la chambre de diffusion. Le potentiel plasma dans cette configuration est proche du potentiel de la grille. La pression de travail étant très basse, l'énergie des ions bombardant le substrat est donc directement proportionnelle à la polarisation de la grille.

La caractérisation électrique du plasma a permis de mettre en évidence les différents régimes de fonctionnement de la décharge. Il est maintenant intéressant d'étudier le rôle de ces divers régimes sur la création des espèces chimiques entrant en jeu dans la croissance des NTC.

## II.2.2 Spectroscopie d'émission optique

Les caractérisations optiques ont été réalisées par spectroscopie d'émission optique (OES) avec un spectromètre Jobin Yvon modèle HR 460, muni d'un réseau de 1200 traits par mm avec une ouverture des fentes de  $40 \mu\text{m}$ . La lumière du plasma a été prélevée dans la chambre de diffusion à 2 cm au dessus du porte-substrat par une fibre optique. L'étude a été menée en faisant varier la polarisation de la grille ( $V_g$ ) dans le cas d'un plasma d'acétylène pur. On rappelle que c'est ce gaz qui est utilisé au cours de ce travail de thèse comme précurseur carboné pour la croissance des NTC. Les spectres sont enregistrés de 340 à 500 nm avec la grille polarisée à -100, 0 et +100 V.

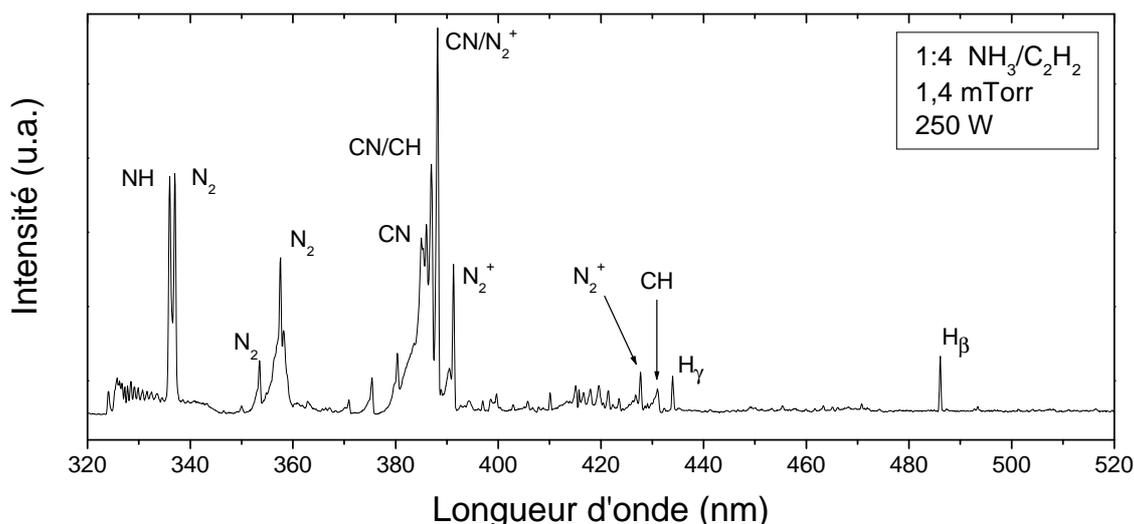
Dans le cas d'une polarisation négative ou nulle de la grille, les spectres dans la chambre de diffusion sont très semblables, avec une faible émission (Figure 7). On rappelle que la polarisation négative fait chuter le potentiel plasma dans la chambre de diffusion vers zéro. Ainsi le champ électrique qui régit le plasma dans la chambre de diffusion est très faible et les ions positifs extraits de la source initient une cinétique de volume pauvre. La situation est un peu différente lorsque la grille est reliée à la masse. Dans ce cas, la décharge ECR est générée dans une enceinte à potentiel zéro et les espèces qui traversent la grille sont gouvernées par l'équilibre de la gaine proche des parois. Plusieurs raies sont alors visibles, mais leur intensité reste faible.



**Figure 7** Spectres du plasma de diffusion de  $C_2H_2$  sous l'effet de polarisation de grille

La situation change radicalement quand un potentiel positif est appliqué sur la grille (Figure 7). Dans ce cas, la source ECR devient un générateur d'électrons pour le plasma de diffusion et une décharge entravée (non auto-entretenu) apparaît entre la grille et le porte substrat. Ainsi, les espèces gazeuses sont re-excitées dans cette zone et une nouvelle cinétique est possible. On remarque sur le détail (Figure 7 –insert) que l'émission du radical CH augmente fortement (plus d'un facteur 4), signe d'une dissociation bien plus efficace du  $C_2H_2$ .

La figure 8 présente le spectre d'un plasma 1:4  $C_2H_2/NH_3$  à 1,4 mTorr et à 250 W. Cette condition constitue un point standard de fonctionnement pour la croissance de NTC [Point 2005]. Le spectre est dominé par les raies du CN, du  $N_2$  et du  $N_2^+$  (Figure 8). Le massif le plus significatif du spectre correspond au CN. Ce massif coïncide avec l'émission du CH, qui est observé aussi de manière isolée à 431,2 nm. L'hydrogène atomique est détecté à travers les raies  $H_\beta$  et  $H_\gamma$ . De nombreuses espèces de nature radicalaire ou ionique (H, CN, CH,  $N_2^+$ ) à caractère gravant (pour le carbone) sont présentes dans le mélange plasmagène. Leur influence sur la croissance de NTC sera discutée dans les chapitres suivants.



**Figure 8** Spectres du plasma de diffusion de  $C_2H_2/NH_3$ , mélange standard utilisé pour la croissance de NTC

### II.2.3 Conclusion sur les caractérisations du plasma

De ces caractérisations électriques et optiques du plasma, on peut déduire que la grille polarisable disposée entre la source d'excitation ECR et la chambre de diffusion permet de contrôler le flux d'ions et d'électrons dans la chambre de diffusion. Elle est aussi responsable, par l'intermédiaire du potentiel plasma, de la cinétique réactionnelle dans le plasma de dépôt. En effet, lorsque la grille est polarisée positivement ( $V_g > 0$ ), les ions créés par la source ECR sont confinés dans la région ECR alors que les électrons sont accélérés vers la grille. Le potentiel plasma augmente par ailleurs avec la polarisation de la grille. Les électrons, lorsqu'ils sont accélérés à travers la grille vers la chambre de diffusion, possèdent alors suffisamment d'énergie pour créer un second plasma intense, non auto-entretenu (de type Townsend), entre la grille et le porte-substrat. Cette ré-excitation du plasma permet de créer à proximité du porte-substrat de nombreuses espèces réactives ioniques ou neutres, visibles en OES (H, CN, CH,  $N_2$ ...). *A contrario*, si la grille est polarisée négativement, ou non polarisée, ce sont les ions qui sont accélérés vers la chambre de diffusion et les électrons qui sont repoussés dans la source ECR. Le potentiel plasma est alors proche de zéro, ce qui entraîne un plasma de très faible densité entre la grille et le porte-substrat.

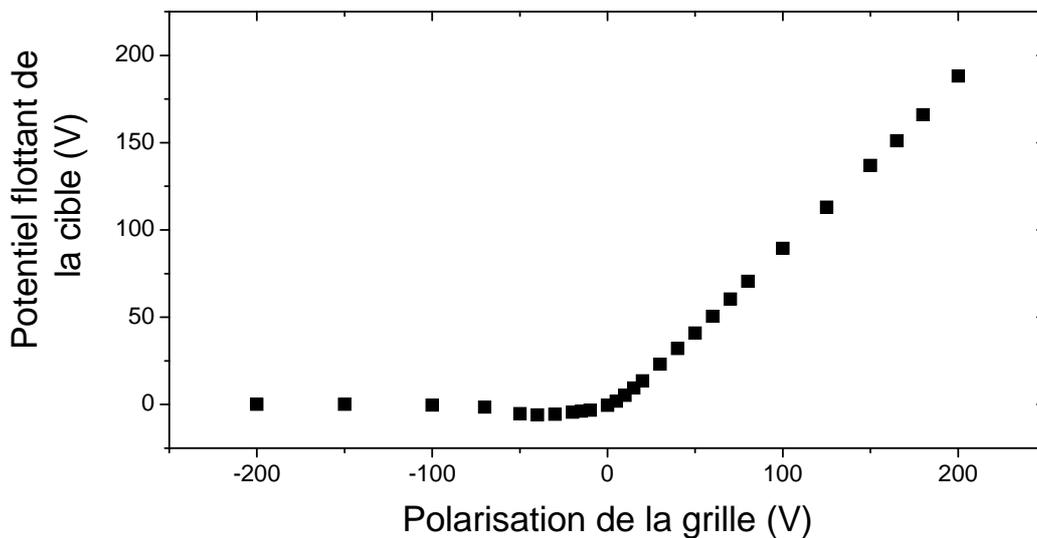
## II. 3 - Procédure de synthèse des nanotubes de carbone

### II.3.1 Dépôt de catalyseur par PVD

Comme décrit dans la partie II.1.2, une cible rétractable, constituée d'un métal catalytique est installée sur un bras amovible dans le réacteur PECVD. La cible, localisée au dessus du porte-substrat et enroulée en spirale, permet de réaliser des dépôts métalliques *in situ*. Elle est isolée de l'enceinte et peut être polarisée de manière indépendante de -300 à +300 V. La cible, polarisée négativement, est pulvérisée par les ions provenant d'un plasma ECR d'ammoniac lors de l'étape de dépôt PVD [Minéa 2005]. On parle de pulvérisation assistée par plasma. En effet, la différence de potentiel entre la cible et la masse ne serait pas suffisante pour entretenir, à elle seule, un plasma de pulvérisation à une si basse pression (0,2 Pa). Ce sont les électrons de la source ECR qui alimentent (« assistent ») le plasma de pulvérisation.

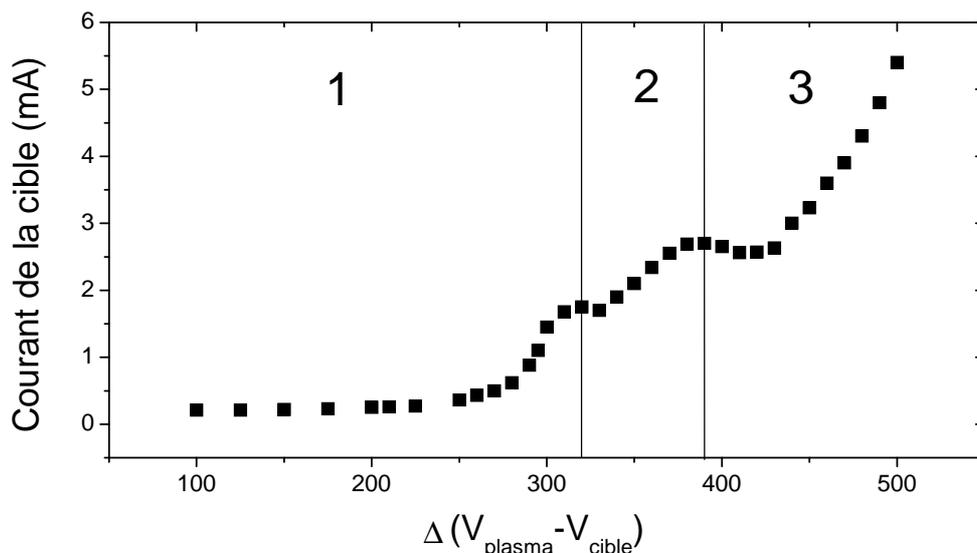
Différents métaux ont pu être étudiés pour la croissance de NTC grâce à ce procédé : le palladium, le cobalt, le fer et le nickel. Nous présentons dans cette partie les résultats les plus représentatifs obtenus avec une cible de palladium.

Les études présentées ici sont réalisées avec un plasma de  $\text{NH}_3$  généré à 1,4 mTorr et à 200 W. La cible est tout d'abord utilisée comme une sonde et son potentiel (noté  $V_c$ ) est mesuré en fonction du potentiel de la grille ( $V_g$ ) (Figure 9). Les résultats obtenus sont similaires à ceux observés avec la sonde de Langmuir (Figure 4). En effet, la cible suit de manière linéaire le potentiel du plasma imposé par la grille. Ces résultats montrent donc que la présence de la cible métallique ne modifie pas le fonctionnement de la décharge ECR-PECVD.



**Figure 9** Potentiel flottant de la cible en fonction de la polarisation de la grille

Le courant collecté par la cible a été reporté en fonction de la différence de potentiel entre le plasma et la cible sur la figure 10. La courbe  $I-\Delta V$  permet d'identifier trois régimes de fonctionnement de la pulvérisation plasma assistée décrits ci-après :



**Figure 10** Courant de la cible en palladium en fonction de la différence de potentiel entre le plasma et la cible métallique

1. Le premier régime est observé pour une différence de potentiel inférieure à 300 V. Le courant collecté dans ce régime est faible, la cible métallique se comporte comme une sonde de Langmuir. Elle collecte les ions provenant de la gaine qui correspondent à un courant de saturation ionique.
2. Le deuxième régime observé pour une différence de potentiel ( $V_p - V_c$ ) comprise entre 320 et 380 V présente un courant plus important qui croît quasi-linéairement avec  $V_p - V_c$ . Cette plage correspond à un régime de pulvérisation ionique de la cible. Dans cette fenêtre, l'augmentation du courant et par conséquent la pulvérisation de la cible, peut être finement contrôlée par la différence de potentiel entre le plasma et la cible.
3. Le troisième régime s'installe lorsque le potentiel ( $V_p - V_c$ ) est supérieure à  $\sim 400$  V, le courant devient alors très important et sa variation n'est plus linéaire avec  $V_p - V_c$ . Ceci correspond à l'installation d'une décharge continue auxiliaire (de type Townsend) entre la cible, qui joue le rôle de cathode, et les parois du réacteur maintenues à la masse. Ce dernier régime de fonctionnement provoque des instabilités marquées par l'apparition de canaux conducteurs (ou micro-arc) visibles dans le réacteur et qui introduisent des variations importantes de courant et de tension.

La plage de tension adéquate pour réaliser une pulvérisation de la cible stable et efficace est donc celle qui correspond au deuxième régime. Lorsque la tension de la cible est fixée à -300 Volt, la polarisation de la grille  $V_g$  doit par conséquent être comprise entre 20 et 100 V environ (Tableau 1).

**Tableau 1** Plage de fonctionnement de PVD utilisée pour le dépôt de couches minces catalytiques

Métal de la cible	$P_{\mu\text{-onde}}$	$V_c$	$V_g$	Pression
<b>Cobalt</b>	200 W	-300 V	50-100 V	1,4 mTorr
<b>Nickel</b>	200 W	-300 V	50-70 V	1,4 mTorr
<b>Fer</b>	200 W	-300 V	30-60 V	1,4 mTorr

## II.3.2 Procédure de croissance des nanotubes par plasma ECR

La procédure de synthèse des NTC comprend trois phases distinctes. Elle commence par le dépôt du catalyseur réalisé *in situ* par ECR-PVD dont les conditions ont déjà été décrites précédemment. Le film mince obtenu est ensuite recuit jusqu'à la température de croissance des NTC. Ce recuit, d'une durée totale de 20 minutes, comprend deux étapes : i) une montée en température de 10 minutes jusqu'à 400°C ii) une deuxième montée en température de 10 minutes jusqu'à la température de croissance (450-800°C). Ce recuit est suffisamment long pour promouvoir la restructuration du film de catalyseur sous forme d'îlots nanométriques distincts. On rappelle que la formation de ces nano-particules est indispensable à la synthèse de NTC par PECVD. Après les 20 minutes de recuit, la température est maintenue et un plasma carboné est généré pour la croissance de NTC. Les principaux paramètres qui seront étudiés au cours de ce travail de thèse sont les suivants :

- Mélange de gaz :  $C_2H_2/NH_3$  ou  $C_2H_2/H_2$  dans un rapport de 1:1 à 1:37
- Polarisation de la grille :  $0 < V_g < 200$  V
- Température de synthèse :  $450 < T < 800$  °C
- Catalyseur : nature, épaisseur du film
- Durée de synthèse :  $2,5 < t < 120$  minutes
- Puissance micro-onde :  $0 < P_{\mu\text{-onde}} < 250$  W
- Pression :  $1,4 < p < 1,6$  mTorr
- Substrat :  $SiO_2$ , Si, TiN, Al

## II.4 - Outils de caractérisations des NTC

### II.4.1. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est un outil indispensable pour la caractérisation structurale des nanotubes. C'est la seule technique qui permet de caractériser leur morphologie (nombres de feuillet, défauts...). Outre l'observation à l'échelle atomique des nano-structures, elle permet d'analyser de manière locale l'environnement chimique des éléments qui les constituent (EELS). Nous décrirons donc brièvement dans cette partie les principes de l'imagerie par MET et de l'analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

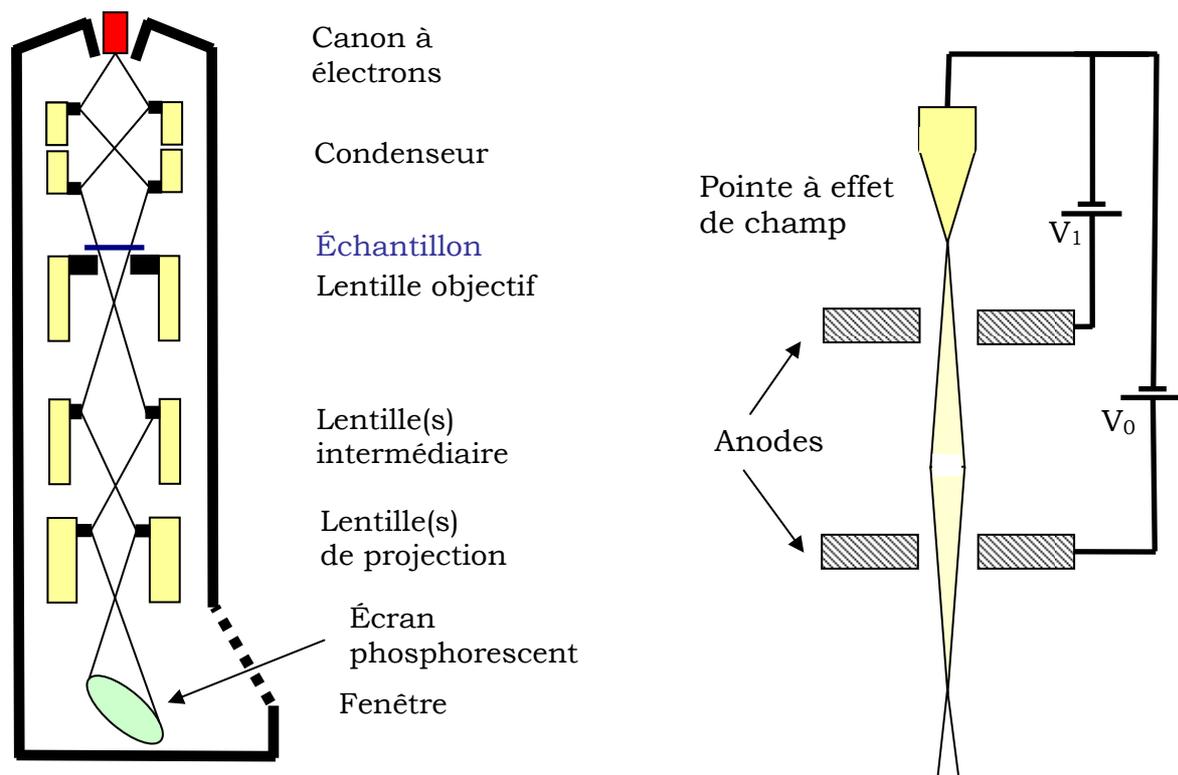
#### II.4.1.a Imagerie haute résolution

Les limites ultimes de résolution d'une microscopie sont données approximativement par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Le MET fonctionne d'une manière similaire à un microscope optique traditionnel. Les différences essentielles proviennent de la nature du faisceau. En effet, l'observation d'objets de dimensions nanométriques et subnanométriques nécessite l'utilisation d'un faisceau « sonde » de taille égale ou inférieure. Le principe du MET est donc de tirer parti du comportement ondulatoire des électrons qui possèdent une longueur d'onde  $\lambda = h/mv \sim 0,03$  Å, inférieure aux distances interatomiques  $\sim 1$  Å.

Quand un électron pénètre dans la matière, il interagit avec le noyau et le cortège électronique. Le rayonnement électronique peut être caractérisé par sa longueur d'onde  $\lambda$ , son énergie  $E$  et son vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Suivant le type d'interaction avec la matière, trois types d'ondes électroniques, caractérisées par  $(\lambda, E', \vec{k}')$ , peuvent être recueillies :

- Ondes transmises : Les électrons traversent l'échantillon sans interagir avec celui-ci. Dans ce cas,  $E' = E$  et  $\vec{k} = \vec{k}'$ . La distribution angulaire des ondes transmises est la même que celle de ondes incidentes.
- Ondes diffusées élastiquement : les électrons interagissent avec les noyaux atomiques et leur nuage électronique sans perdre leur énergie. Seule la direction du vecteur d'onde  $\vec{k}$  est modifiée ( $\vec{k} \neq \vec{k}'$  et  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ ).
- Ondes diffusées inélastiquement : au cours de leur interaction avec le nuage électronique, les électrons incidents cèdent une partie  $\Delta E$  de leur énergie. Dans ce cas, à la fois la direction et le module de  $\vec{k}$  sont modifiés ( $E' \neq E$  et  $\vec{k} \neq \vec{k}'$ ).

Seules les deux premières interactions présentées ci-dessus entrent en jeu dans la formation d'une image à haute résolution. Avant d'expliquer en détail le principe de fonctionnement de l'imagerie par MET, les différents éléments qui le constituent sont présentés sur la figure 11.



**Figure 11** Schéma en coupe d'un microscope électronique à transmission (à gauche). Détail d'un canon à effet de champ (à droite)

Le microscope utilisé (Hitachi HF2000) dispose d'un canon à effet de champ (FEG : Field Emission Gun). Ce dernier est constitué d'un fil en tungstène monocristallin avec un pointe

aiguë (rayon <100 nm). L'émission électronique, qui a lieu à température ambiante, est dite « froide ». La dispersion de l'énergie du faisceau incident est de 0,7 eV. L'intérêt de ces canons est qu'ils procurent une grande brillance, autrement dit, une grande densité de courant, à partir d'un faible angle d'ouverture. Un système d'anode, équivalent à un ensemble de deux lentilles respectivement convergentes et divergentes, transforme le rayonnement électronique en un faisceau dont l'énergie est déterminée par la tension de polarisation délivrée par un générateur de haute tension (200 kV). Une fois les électrons accélérés, ils sont focalisés par un ensemble de lentilles condenseurs. Le faisceau électronique, traverse ensuite l'échantillon, situé à proximité du plan focal de la lentille objectif. Diverses lentilles électromagnétiques sont situées en amont afin d'observer une image agrandie au niveau d'un écran fluorescent. Sous l'écran qui est rétractable, une caméra CCD permet d'enregistrer les images sous un format numérique.

Décrivons maintenant le principe de formation d'une image haute résolution par microscopie électronique. On appelle l'image haute résolution, une « image à N faisceaux » car le diaphragme objectif est assez ouvert pour inclure le faisceau incident et des électrons diffusés à des angles importants. Le schéma présenté sur la figure 12 donne une vision simplifiée en considérant la diffusion des électrons au niveau d'une seule famille de plan (hkl). Les rayons électroniques issus de la réflexion sont parallèles entre eux. Ils vont se focaliser au niveau du plan focal arrière de la lentille objectif et former ainsi des points de diffraction  $P_{hkl}$ . Si  $\Psi(x,y)$  décrit la fonction d'onde à la sortie de l'échantillon, c'est la transformée de Fourier  $\Psi^*(q_x,q_y)$  qui est à considérer au niveau du plan focal arrière. L'image est obtenue en amont en faisant interférer le faisceau transmis et des faisceaux diffractés correspondant à plusieurs familles de plans (hkl). Le contraste de l'image vient donc du déphasage entre les faisceaux transmis et diffractés, on parle de « contraste de phase ». L'image est ensuite reprise à l'aide de la lentille intermédiaire et agrandie (jusqu'à 1200000 fois) grâce aux deux lentilles de projection.

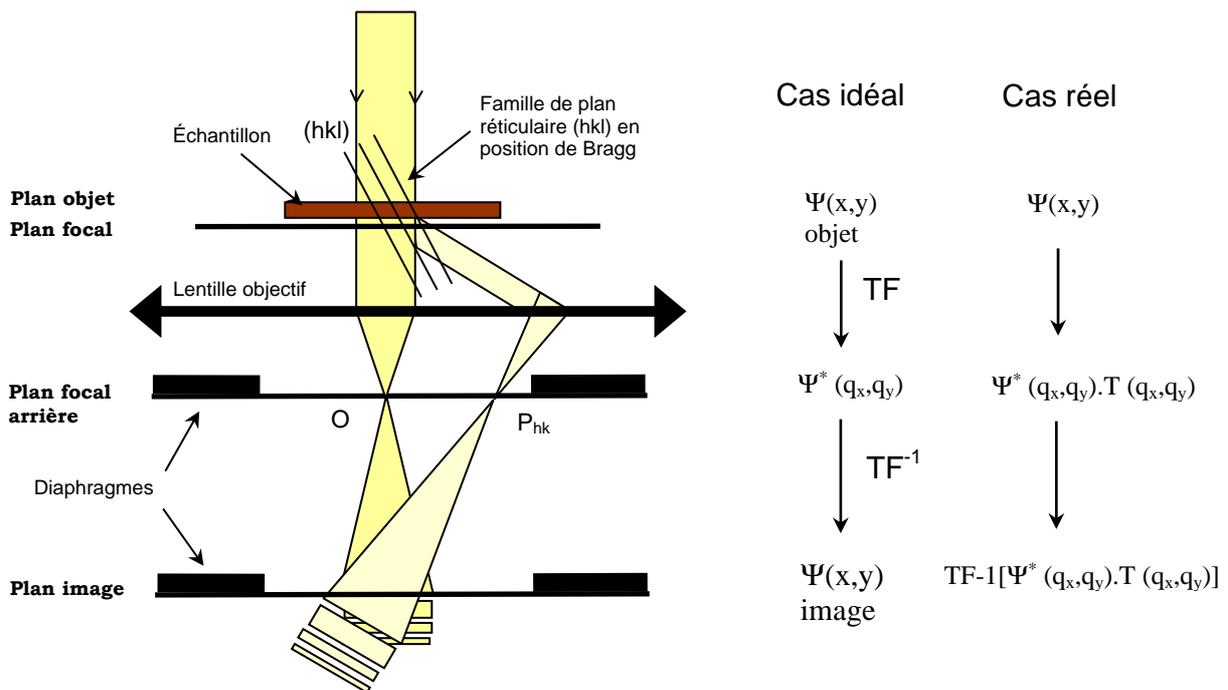
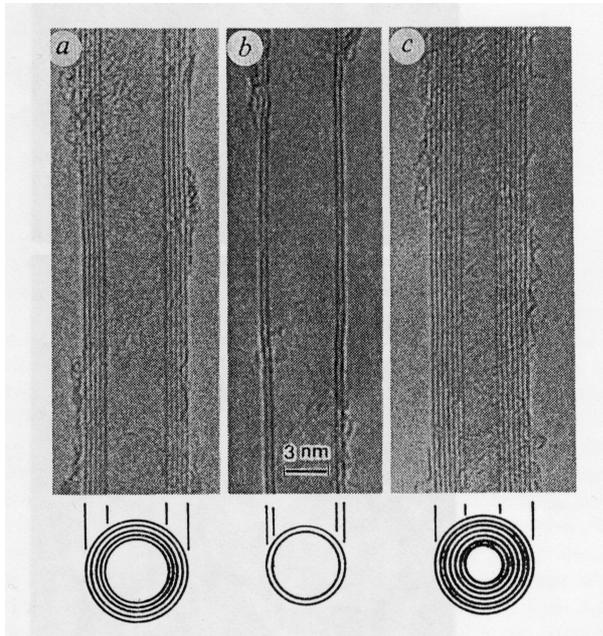


Figure 12 Schéma de principe de formation d'une image par microscopie électronique à transmission

La fonction d'onde image est affectée par une fonction de transfert  $T(q_x, q_y)$  qui, en modifiant les phases et les amplitudes des faisceaux diffractés, va perturber l'image de l'objet. Cette fonction comporte un terme qui prend en compte les aberrations géométriques et un deuxième terme qui reflète les aberrations chromatiques.



**Figure 13** Observation de NTC par MET [Iijima 1991]

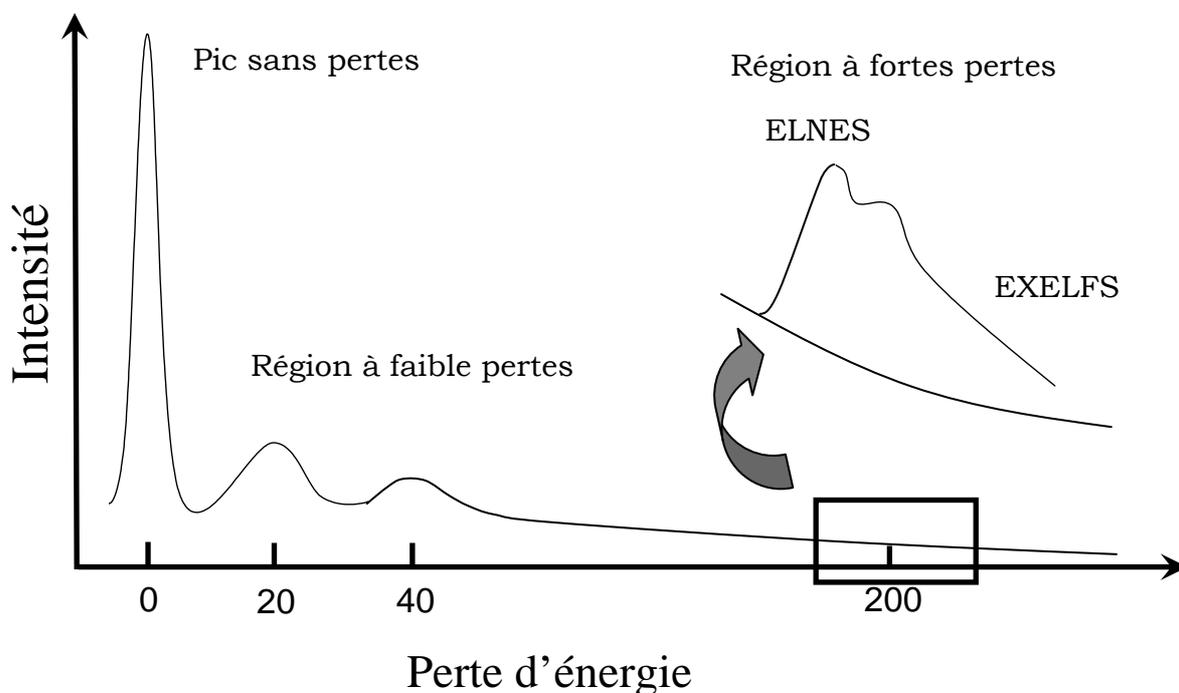
Sur les images MET, on observe une projection des parois des NTC. En effet, celles qui se présentent parallèlement au faisceau électronique sont en condition de Bragg. Elles donnent donc naissance à des rayons diffractés qui, en se superposant au faisceau incident, créent une figure d'interférence. Cette projection, visualisée par les franges noires, correspond donc à la trace d'un plan de graphène enroulé (Figure 13). Si celle-ci est bien rectiligne, on peut en déduire une bonne graphitisation des parois. Pour effectuer une analyse plus précise de la graphitisation, une étude de la densité électronique par EELS peut s'avérer nécessaire.

#### II.4.1.b Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS)

Nous avons vu dans la partie II.4.1a, qu'une partie des électrons qui pénètrent un matériau sont diffusés inélastiquement et perdent ainsi une part de leur énergie. La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons consiste à mesurer cette énergie  $\Delta E$  perdue à travers l'échantillon. Le spectre EELS comporte trois régions distinctes présentées sur la figure 14 et détaillées ci-après :

- Le pic « sans perte ». Il correspond aux électrons ayant traversé l'échantillon sans interagir avec celui-ci. Sont aussi incluses dans ce pic les faibles interactions (mode de phonon, excitations inter ou intrabande) dont l'énergie est inférieure à la résolution du détecteur ( $< 0,7$  eV).
- La région à faible perte  $\Delta E < 50$  eV. Cette plage qui s'étend de 0 à 50 eV correspond aux pertes d'énergie dues aux excitations des électrons des états de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans le cas d'atome lourds, elle correspond également aux excitations des électrons de cœur les plus périphériques.
- Les régions à pertes élevées correspondent aux énergies dues à l'excitation des électrons de cœur vers les niveaux inoccupés au dessus du niveau de Fermi ou dans le continuum. Cette région est composée de deux parties : i) La zone de structure fine près du seuil (ELNES) qui s'étend sur  $\sim 50$  eV après le seuil (de niveau de cœur). Ces structures fines, tout comme l'énergie du seuil sont caractéristiques de la nature chimique de l'échantillon mais aussi de l'environnement chimique des atomes

concernés. ii) la zone de structure fine loin du seuil (EXELFS) est située de 50 à 100 eV au-delà du seuil. Des modulations de faible intensité peuvent donner des informations sur les premières sphères de coordination. Au cours de ce travail de thèse, seule la région ELNES sera interprétée.



**Figure 14** Spectre général obtenu par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS)

#### II.4.1.c Préparation des échantillons

Les échantillons sont micro-dé laminés à l'aide d'une pointe diamant, au-dessus d'une grille MET. Une goutte d'éthanol est ensuite déposée sur la grille afin de disperser les agrégats. Pour les NTC longs ( $> 300$  nm), des amas de NTC sont directement déposés sur la membrane et peuvent être observés à travers les trous. Pour les NTC très courts ( $< 300$  nm) ou les particules catalytiques seules, les structures sont analysées en étant solidaires du substrat. Il faut dans ce cas, que les morceaux de substrat soient orientés de manière perpendiculaire au faisceau électronique (Figure 15).

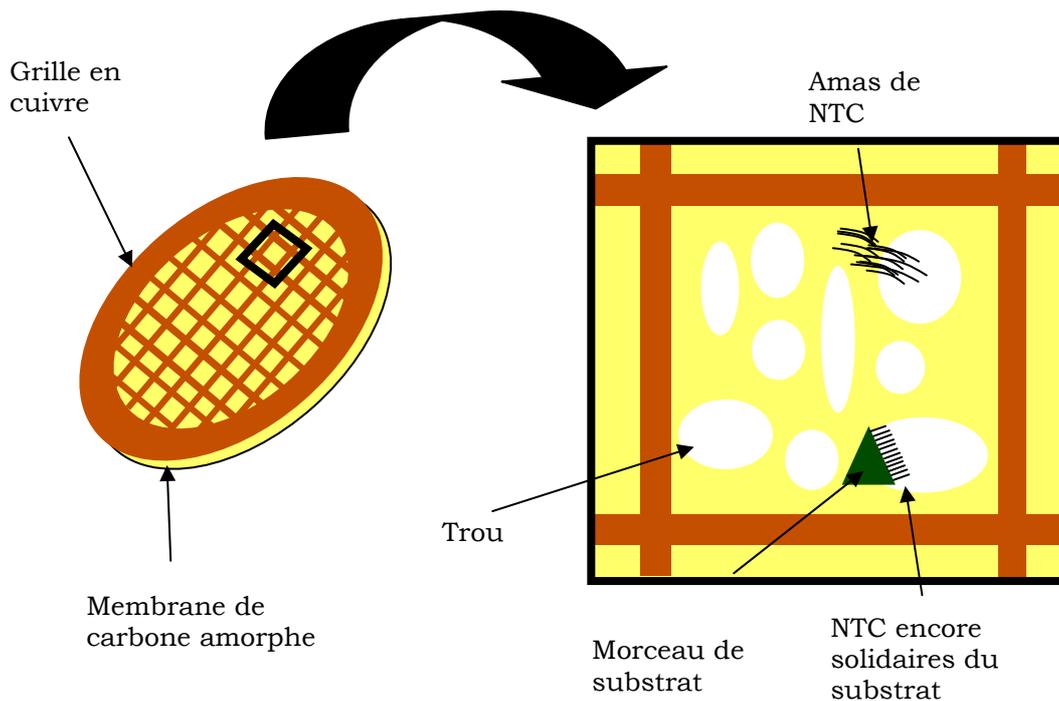


Figure 15 Schéma d'une grille MET et d'une zone d'observation

## II.4.2. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X, (XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy ou ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique non destructive d'analyse de surface. Lorsqu'un matériau est soumis à une radiation électromagnétique X ou UV, il émet des électrons appelés photoélectrons. L'analyse en énergie de ces électrons éjectés permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de la surface : identification des atomes et détermination de l'environnement chimique.

### II.4.2.a Principe de l'XPS

Les sources X utilisées, comme le magnésium ou l'aluminium, émettent à partir de leur couche interne K, à 1253,6 et à 1486,6 eV respectivement. L'absorption par un matériau d'un rayonnement d'une telle énergie, peut provoquer l'éjection d'un électron provenant des couches profondes (niveau de cœur). Ce dernier est éjecté de l'atome vers la surface du matériau avec une énergie cinétique  $E_c$ . Lors de la traversée du matériau du photoélectron, trois cas de figure sont à envisager : i) le photoélectron atteint la surface avec son énergie initiale  $E_c$  ii) le photoélectron interagit de manière inélastique avec le solide et arrive à la surface avec une énergie inférieure à  $E_c$  iii) le photoélectron est absorbé et n'atteint jamais la surface.

La conservation de l'énergie lors de l'absorption d'un photon X, d'énergie  $h\nu$ , par les électrons de cœur est représentée sur la figure 16. Elle se traduit par :

$$h\nu = E_{\text{liaison}} + E_c \quad (\text{II-1})$$

$E_c$  : Energie cinétique acquise par le photoélectron.

$E_{\text{liaison}}$  : Energie de liaison de l'électron avant absorption.

Les énergies étant référencées par rapport au niveau de Fermi du matériau, un photoélectron qui atteint la surface sans perte d'énergie est émis dans le vide avec une énergie cinétique  $E_c'$  :

$$E_c' = E_c - \Phi_{\text{éch}} \quad (\text{II-2})$$

$\Phi_{\text{éch}}$  : Travail de sortie de l'échantillon

Le spectromètre est en équilibre thermodynamique avec l'échantillon, leurs niveaux de Fermi sont donc égaux (cas des métaux). Le travail de sortie du spectromètre  $\Phi_{\text{spectro}}$  est différent de celui de l'échantillon. Il est déterminé par étalonnage, et constitue une constante de l'appareillage.

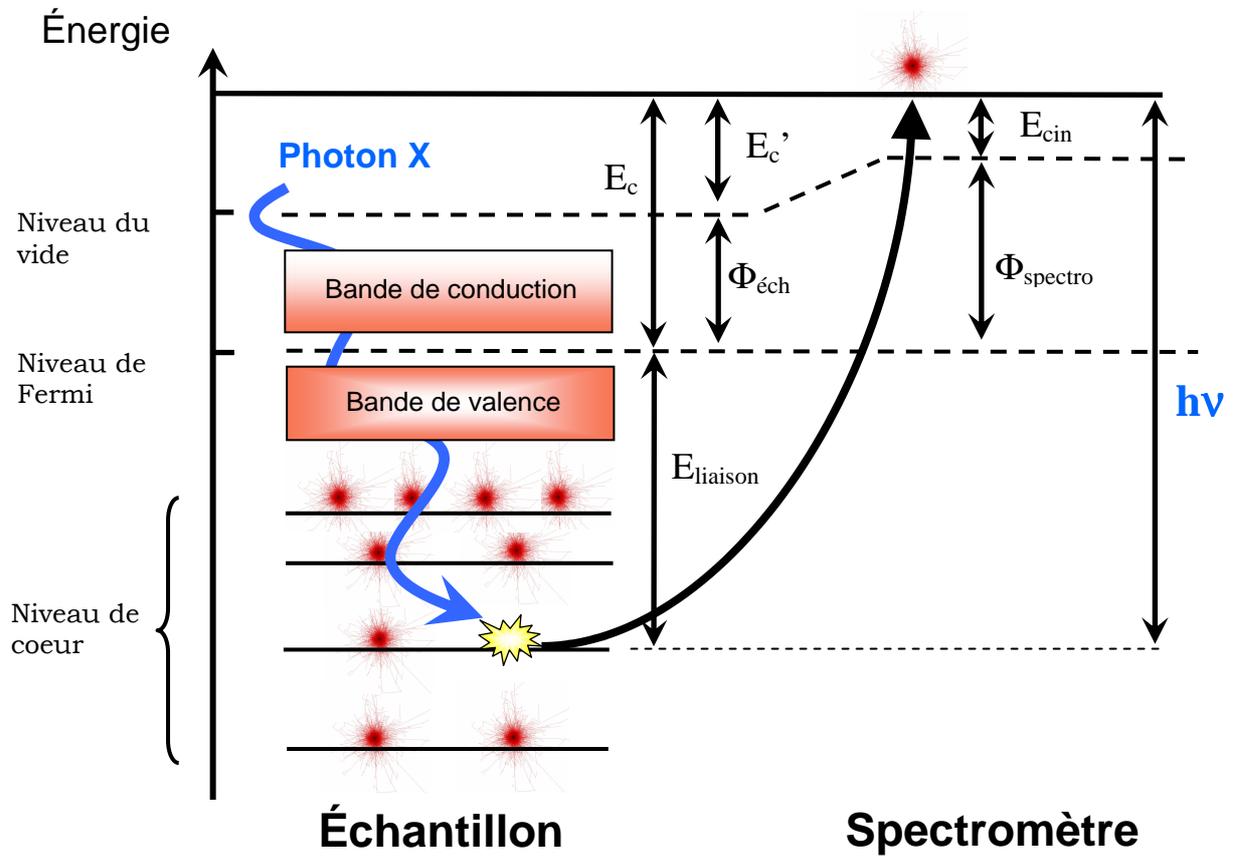


Figure 16 Diagramme énergétique des photoélectrons mesurés en XPS

L'équation de conservation de l'énergie s'écrit alors :

$$h\nu = E_{\text{liaison}} + E_c = E_c' + \Phi_{\text{éch}} + E_{\text{liaison}} = E_{\text{cin}} + \Phi_{\text{spectro}} + E_{\text{liaison}} \quad (\text{II-3})$$

$E_{\text{cin}}$  : Energie cinétique mesurée par le spectromètre.

La mesure de  $E_{\text{cin}}$  par le spectromètre permet donc d'accéder à l'énergie de liaison du niveau de cœur :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cin}} + \Phi_{\text{spectro}} \quad (\text{II-4})$$

### II.4.2.b Dispositif expérimental

Le dispositif d'analyse employé est un équipement de type commercial *Leybold LHS 11*. (Figure 17). Le spectromètre comporte une source d'excitation X (Mg ou Al) et un analyseur hémisphérique qui permet de discriminer en énergie les photoélectrons. L'analyseur est précédé d'une optique électronique de guidage et de sélection. La détection à la sortie de l'analyseur est réalisée grâce à un multi détecteur (multiplicateur d'électrons) à 8 canaux

La source utilisée pour cette étude est un tube à rayon X à anode en Aluminium (Al). Le faisceau X est obtenu par émission sous bombardement électronique de l'anode Al : les électrons émis par un filament chauffé sont accélérés sous une tension de 10 keV. En bombardant l'anode métallique, ils produisent le spectre X du métal considéré, superposé au rayonnement de freinage. La raie la plus intense Al  $K\alpha$  (1486,6 eV) est utilisée pour la spectroscopie. Comme la source utilisée est une source non monochromatique, la raie principale est accompagnée de raies satellites moins intenses dont il est possible de retirer la contribution spectrale par traitement informatique (SpecsLab).

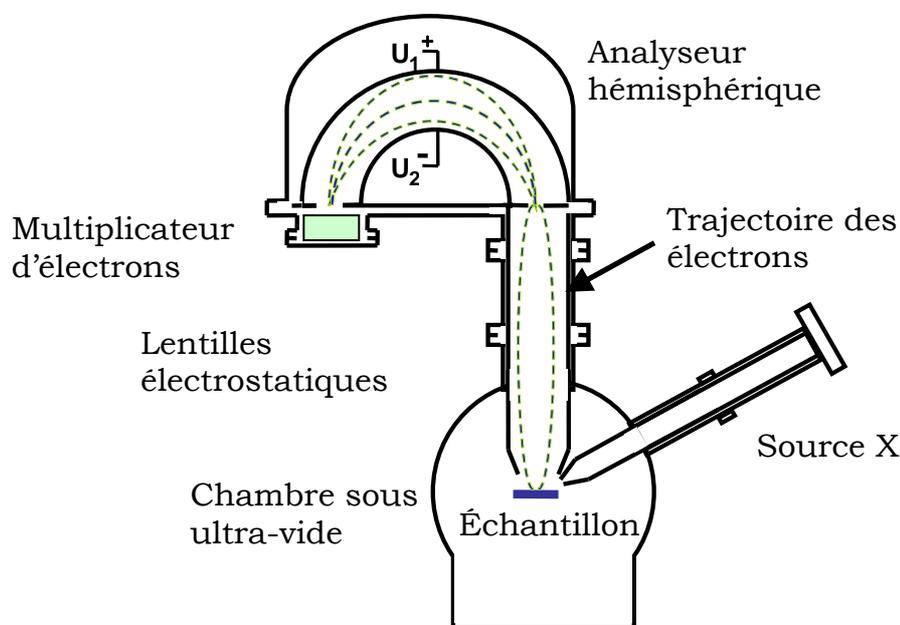


Figure 17 Schéma du spectromètre XPS Leybold LHS 11

L'analyseur est du type condensateur hémisphérique. Les analyses sont effectuées en modes énergie constante ou mode PE ("pass energy"). Ce mode d'analyse permet d'avoir une résolution absolue  $\Delta E$  constante sur l'ensemble du spectre. L'énergie de passage ("pass energy") est fixée à 126 eV pour l'obtention d'un spectre large et à 50 eV pour un spectre détaillé (ou de zone). Dans ce dernier cas, la résolution spectrale est estimée à 1 eV.

### II.4.2.c Analyse des spectres XPS

Chaque spectre XPS est constitué de pics spécifiques des photoélectrons, de pics satellites, de pics caractéristiques des transitions Auger, et d'un fond continu. Les pics photoélectroniques sont dénommés selon le niveau électronique dont ils sont issus. L'énergie de liaison de ces pics permet l'identification des éléments, excepté l'hydrogène et l'hélium.

Le fond continu des spectres peut être retranché grâce à un traitement informatique. Plusieurs méthodes sont à considérer pour cette opération : soustraction d'une droite, méthode de Shirley [Shirley 1972], méthode de Tougaard. Nous avons utilisé la méthode de Shirley, qui suppose qu'en chaque point du spectre, la contribution au fond est proportionnelle au nombre d'électrons d'énergie cinétique supérieure.

L'XPS est une technique qui donne des informations sur l'environnement chimique des éléments analysés. En effet, l'énergie de liaison d'un électron de cœur dépend directement du potentiel du noyau. Ce potentiel est plus ou moins écranté en fonction des liaisons engagées par les électrons périphériques. Ainsi, plus l'environnement d'un atome sera électronégatif, plus les énergies de liaisons des niveaux de cœur seront élevées. Le déplacement « chimique » d'un pic XPS traduira une modification de l'environnement chimique de l'élément considéré dans le matériau analysé.

Le nombre de photoélectrons émis étant proportionnel au nombre d'atomes émetteurs, la mesure de l'intensité des raies spectrales permet de quantifier la composition du matériau. L'intensité du courant de photoélectrons, pour un élément et un niveau électronique, provenant d'une épaisseur  $dz$ , à la profondeur  $z$ , s'écrit :

$$dI = F\Omega_p \frac{d\sigma}{d\Omega} n(z) T \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos \vartheta}\right) \frac{dz}{\cos \vartheta} \quad (\text{II-5})$$

**F** : Facteur caractéristique de l'angle solide d'acceptance de l'analyseur et du flux de photons X

**$d\sigma/d\Omega$**  : Section efficace différentielle de photo ionisation,

**$n(z)$**  : Distribution en profondeur de la concentration atomique de l'élément considéré.

**T** : Facteur de transmission

**$\theta$**  : Angle d'analyse défini par rapport à la normale à la surface de l'échantillon,

**$\lambda$**  : Libre parcours moyen inélastique ou longueur d'atténuation du photoélectron dépendant de l'énergie cinétique du photoélectron  $t$  et de la nature du matériau.

Cette relation permet de montrer que 95% du signal provient d'une profondeur inférieure ou égale à  $3\lambda \cos \theta$ . La valeur du libre parcours moyen  $\lambda$  dépend de l'énergie cinétique du photoélectron ainsi que de la nature du matériau. Toutes nos analyses ont été effectuées sous détection normale ( $\theta \sim 0$ ). La profondeur sondée (d'où provient 95% du signal) est estimée à environ 10 nm pour un matériau dense.

### II.4.3. Analyse par détection des atomes de recul (ERDA)

L'analyse par détection des atomes de recul (Elastic Recoil Detection Analysis) est une technique qui permet d'établir un profil en concentration atomique des éléments d'un film mince (typiquement  $<1 \mu\text{m}$ ). Un grand nombre d'éléments peut être analysé par ERDA ; ses potentialités dépendent du faisceau sonde et des détecteurs utilisés. Notons que l'ERDA est une des rares méthodes qui permet de détecter et de quantifier les éléments légers, *e.g.* l'hydrogène.

## II.4.3.a Principe de l'ERDA

Le principe de l'ERDA repose sur la collision élastique entre une particule projectile d'énergie  $E_p$  et les atomes de l'échantillon (Figure 18). Les atomes de la cible sont éjectés avec une énergie ( $E_r$ ) déterminée à partir du facteur cinématique :

$$E_r = kE_p \quad (\text{II-6})$$

Avec le facteur cinématique  $k$  donné par :

$$k = \frac{4m_p m_r \cos^2(\Phi)}{(m_p + m_r)^2} \quad (\text{II-7})$$

La masse de la particule incidente, son énergie et l'angle de recul restent fixées par les conditions expérimentales. Ainsi, des atomes de masses différentes issus de l'échantillon sont éjectés avec une énergie distincte donnée par II-6.

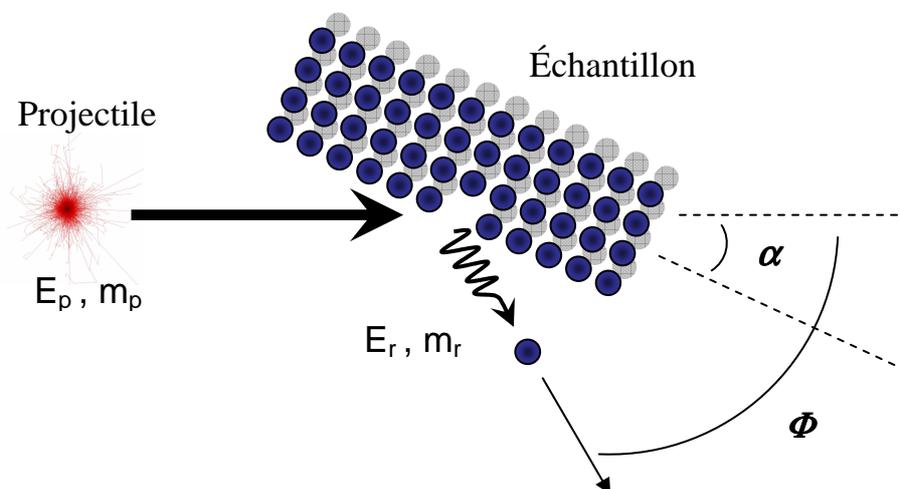


Figure 18 Collision élastique entre une particule incidente et un atome de l'échantillon

La concentration atomique  $N_r$  ( $\text{at.cm}^{-2}$ ) de l'échantillon peut être déterminée par l'expression suivante :

$$N_r = \frac{Y \sin \alpha}{N_p \Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}} \quad (\text{II-8})$$

$Y$  : Nombre d'atomes éjectés détectés à travers un angle solide  $\Omega$

$\alpha$  : Angle formée entre l'échantillon et le faisceau incident

$N_p$  : Nombre d'ions incident

$\Omega$  : Angle formée entre le détecteur et la surface analysée

$d\sigma/d\Omega$  : Section efficace différentielle d'éjection explicitée ci-dessous :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z_p Z_r e^2 (m_p + m_r)^2}{4E_p^2 m_r^2 \cos^3 \Phi} \quad (\text{II-9})$$

L'énergie  $E_s$  d'un atome éjecté provenant d'une profondeur  $d$  et arrivant à la surface de l'échantillon dépend des paramètres suivants :

- Le facteur cinématique donné en II-6
- L'énergie perdue par l'ion incident à travers le film jusqu'à une certaine profondeur  $d$
- L'énergie perdue par l'atome éjecté à travers le film à partir de la profondeur  $d$  d'où il provient.

Il vient donc :

$$E_s = E_r - \frac{d}{\sin(\Phi - \alpha)} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{out} \quad (\text{II-10})$$

Avec  $(dE/dx)_{out}$ , l'énergie perdue par l'atome éjecté à travers le film par unité de longueur.

En remplaçant  $E_r$  par sa valeur tout en prenant en compte la perte d'énergie de l'ion incident à travers le film, l'énergie de l'atome éjecté arrivant à la surface de l'échantillon s'écrit:

$$E_s = k \left[ E_p - \frac{d}{\sin(\Phi - \alpha)} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} \right] - \frac{d}{\sin(\Phi - \alpha)} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{out} \quad (\text{II-11})$$

Avec  $(dE/dx)_{in}$ , l'énergie perdue par l'ion incident à travers le film par unité de longueur. L'énergie mesurée des atomes éjectés peut donc être convertie en profondeur. Ainsi, des profils de concentration des éléments peuvent être obtenus [Spaeth 1998].

### II.4.3.b Dispositif expérimental

L'analyse par détection des atomes de recul a été effectuée à l'*Institute of Ion beam Physics and Materials Research* situé à Rossendorf (Allemagne). Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 19 [Kreissig 1998]. Le faisceau sonde est obtenu en accélérant des ions  $\text{Cl}^{7+}$  à une énergie de 35 MeV. Les ions arrivent avec un angle d'incidence de  $15^\circ$  par rapport à la surface de la cible. L'énergie des atomes de reculs est discriminée à l'aide d'une chambre à ionisation de Bragg placée à  $30^\circ$  par rapport à l'échantillon. Les atomes d'hydrogène éjectés sont détectés à l'aide d'un détecteur en silicium à barrière de surface situé à  $38^\circ$ . Un écran en aluminium épais de  $17 \mu\text{m}$  est placé devant le détecteur comme filtre pour les éléments les plus lourds.

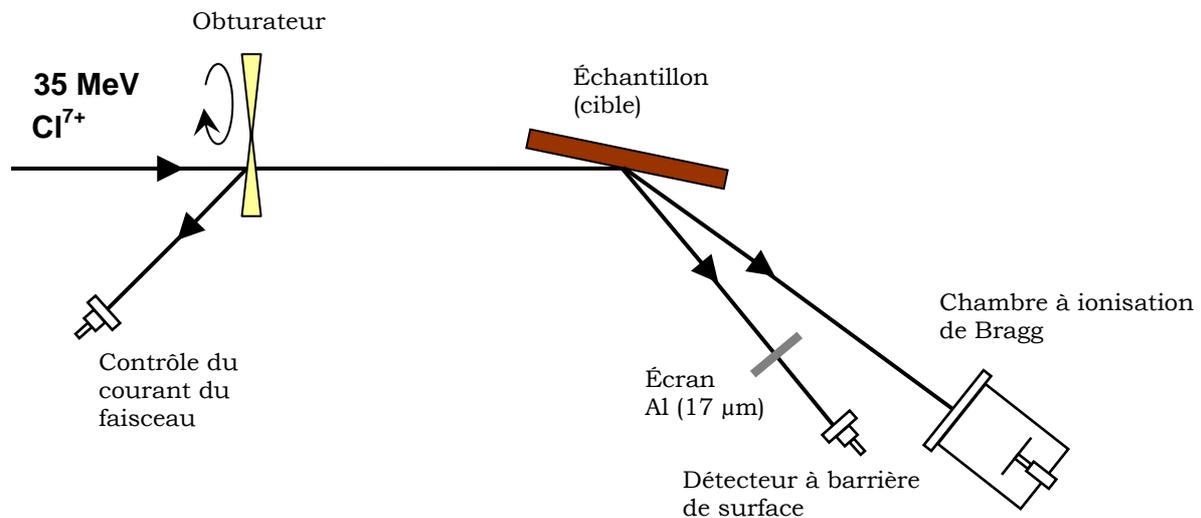


Figure 19 Principe du dispositif expérimental utilisé pour l'ERDA

La technique ERDA, utilisée pour l'analyse des films de nanotubes, nous a permis d'obtenir les profils en concentration des éléments contenus dans les NTC, à savoir le carbone, l'azote et l'hydrogène.

## Conclusion

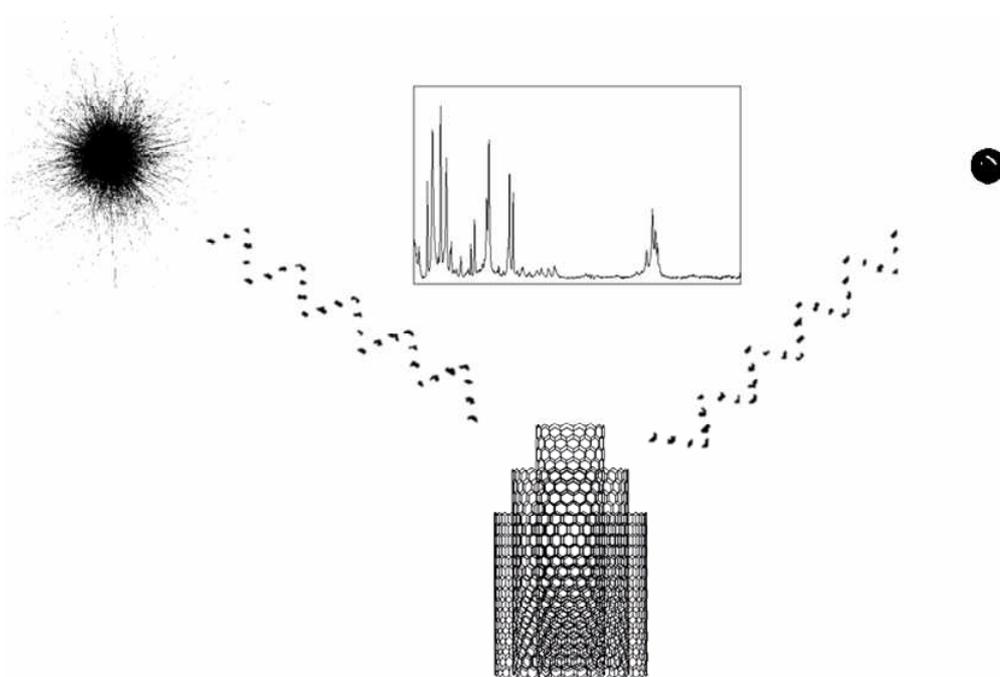
Nous avons présenté dans ce chapitre le réacteur ECR-PECVD utilisé au cours de ce travail de thèse et mis en évidence les principaux paramètres de synthèse qui seront étudiés pour la croissance de NTC. Par différentes techniques du plasma (sonde de Langmuir, spectroscopie d'émission optique) nous avons évalué le rôle de contrôle assuré par la grille sur les propriétés du plasma. La grille permet, par la création d'un plasma secondaire dans la chambre de diffusion, de fixer l'énergie des ions arrivant au niveau du porte-substrat. Les principaux paramètres de synthèse qui seront étudiés pour la croissance de NTC ont ainsi été mis en évidence.

Nous avons également présenté les principales méthodes de caractérisation employées pour l'analyse des NTC, à savoir la microscopie électronique à transmission, l'XPS et l'ERDA.

Le chapitre suivant porte tout d'abord sur la caractérisation chimique et morphologique des catalyseurs employés pour la croissance de nanotube. Nous nous intéresserons ensuite à la synthèse de nanotubes de carbone multi-feuillets puis à l'étude de leur structure à l'aide des diverses techniques présentées dans le présent chapitre.

# *Chapitre III*

## *Synthèse et étude spectroscopique de nanotubes de carbone multi parois*





*Le présent chapitre s'intéresse à la synthèse et à l'étude spectroscopique de nanotubes de carbone multi-parois. Nous nous attacherons dans un premier temps à caractériser les différents catalyseurs utilisés pour la croissance des nanotubes. La morphologie et la structure des MWNT synthétisés à partir de ces catalyseurs seront ensuite analysées par MEB et MET. Les MWNT seront finalement étudiés par diverses techniques spectroscopiques (XPS, l'UPS, l'EELS et l'ERDA).*

## III.1 - Préparation du catalyseur

### III.1.1 Caractérisation XPS des catalyseurs préparés *in situ*

Trois catalyseurs différents, à savoir le fer, le nickel et le cobalt ont été employés pour la synthèse de NTC au cours de ce travail de thèse. Dans cette première partie, les films catalytiques ont été analysés par XPS afin d'en dégager des informations importantes comme leur composition chimique et leur épaisseur.

#### III.1.1.a Analyse des dépôts de cobalt

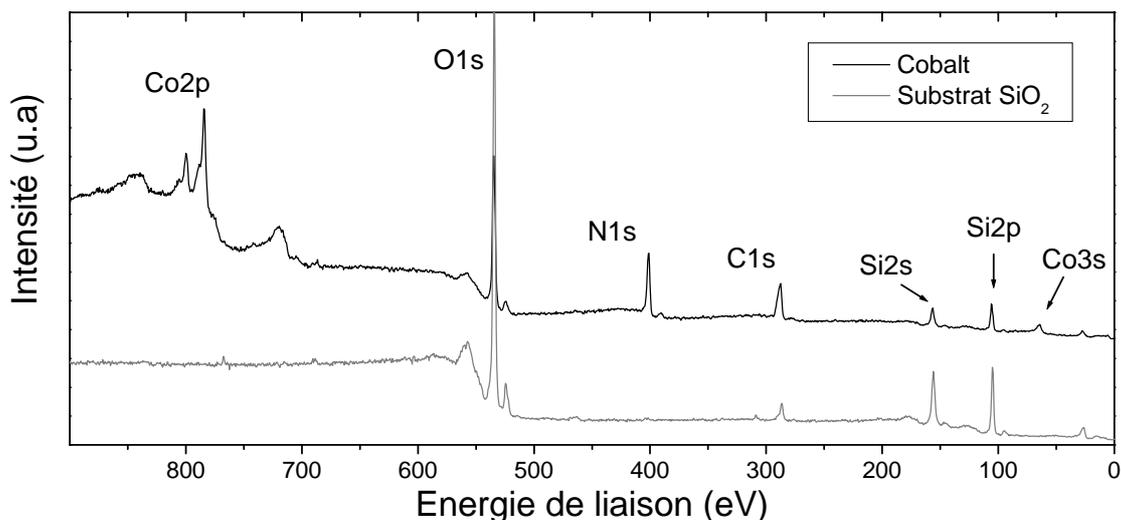
Un film mince de cobalt a été déposé à température ambiante sur un substrat d'oxyde de silicium thermique (Si+SiO<sub>2</sub> (500 nm)). Les conditions standard de dépôt *in situ* du film mince sont les suivantes :

- Puissance micro-onde : 200 W
- Tension de grille : 100 V
- Tension de la cible en cobalt : -300 V
- Courant de collection de la cible : 1 mA
- Pression d'ammoniac : 1,4 mTorr

Des spectres XPS du substrat et du dépôt de cobalt, sur une large gamme d'énergies (spectre large) sont présentés sur la figure 1. Le spectre du substrat montre un écart caractéristique de 429,4 eV entre les pics de l'oxygène (O 2s) et du silicium (Si 2p), ce qui traduit la présence de l'oxyde de silicium [Wagner 1979][Moulder 1995]. Aucune différence de composition chimique n'a été observée entre des substrats analysés avant et après recuit à 700°C, ce qui confirme leur bonne stabilité chimique. On note finalement sur le substrat la présence de carbone (C 1s) qui est attribué à une faible pollution de surface.

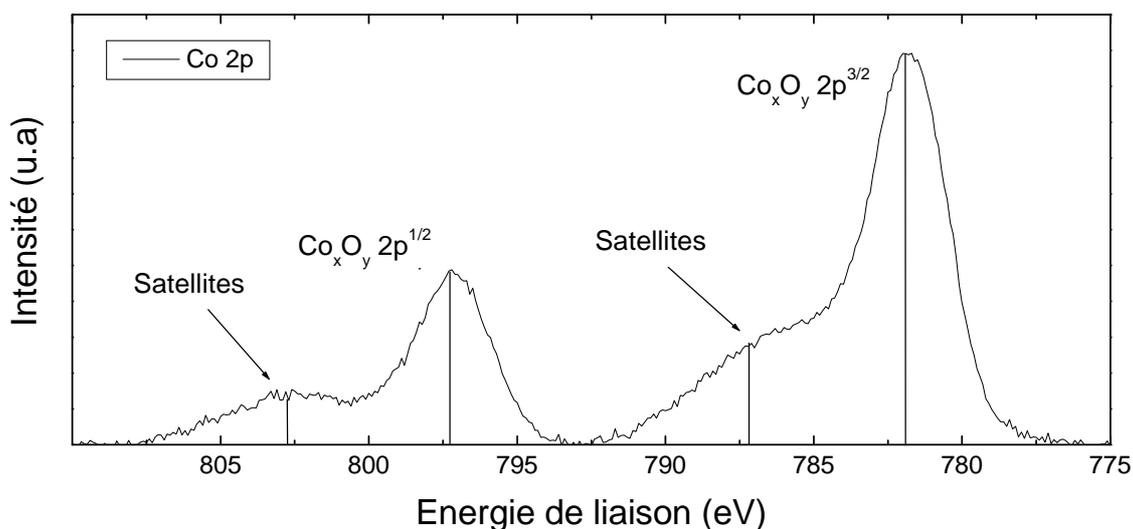
Le spectre large du dépôt de cobalt est superposé à celui du substrat sur la figure 1. Outre la présence des pics du cobalt (Co 2p (780-810 eV)), les pics du silicium (Si 2s (150-154 eV) et Si 2p (100-105 eV)), de l'oxygène (O 1s : 534-528 eV), du carbone (C 1s : 282-290 eV) et de l'azote (N 1s : 396-402 eV) sont observés. Comparé au substrat seul, la contribution du carbone augmente fortement dans la composition de la couche mince de cobalt. Cela signifie que du carbone issu des parois du réacteur a été pulvérisé ou gravé au cours de la phase PVD et s'est ainsi déposé au niveau du substrat. L'apparition du pic de l'azote montre que cet élément s'est aussi incorporé dans la couche de cobalt à travers l'ammoniac, utilisé comme gaz plasmagène pour la pulvérisation. L'intensité des pics 2s et 2p du silicium ainsi que du

pic 1s de l'oxygène sont eux atténués par la présence de la couche mince qui recouvre le substrat SiO<sub>2</sub>/Si.



**Figure 1** Spectres larges du substrat SiO<sub>2</sub>/Si et d'un film ultra-mince de cobalt

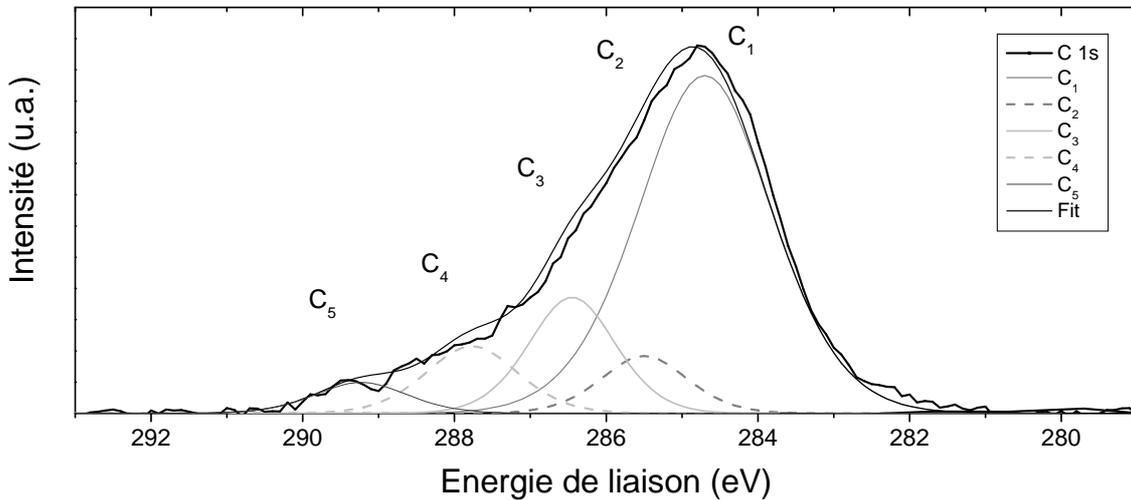
Les principaux pics XPS observés sur la couche mince de cobalt sont détaillés sur les figures 2, 3 et 4. Les pics  $2p^{1/2}$  et  $2p^{3/2}$  du cobalt, qui apparaissent à 797,2 et 782 eV, présentent un déplacement chimique (environ 3,8 eV) par rapport au cobalt métallique ( $2p^{1/2}$  : 793,3 et  $2p^{3/2}$  : 778,3 eV [Moulder 1995]), ce qui traduit un environnement oxydant des atomes de cobalt dans le film (Figure 2). L'analyse étant réalisée *ex situ*, le film mince de cobalt s'est probablement oxydé à l'air. Des pics satellites sont aussi observés avec un déplacement d'environ 5,5 eV par rapport aux pics 2p principaux. Ces satellites sont caractéristiques des oxydes des éléments de transitions et s'expliquent par un transfert de charge sur les orbitales d des éléments considérés [Lee, G. 1991].



**Figure 2** Spectres de niveau de coeur du cobalt 2p

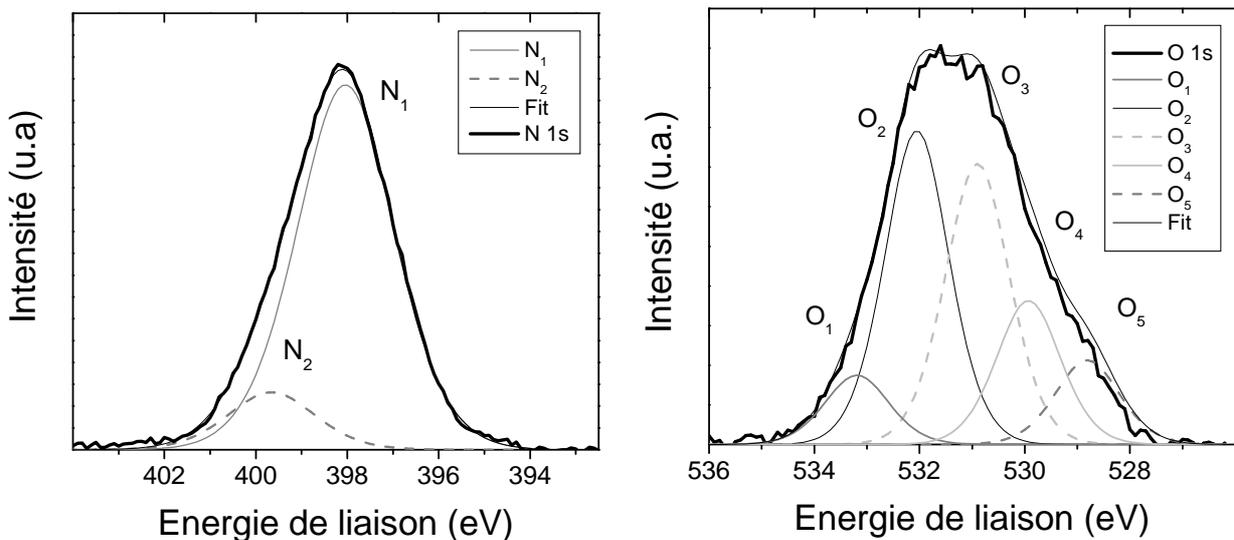
Le spectre du carbone C 1s a été décomposé en cinq composantes (Figure 3). Les deux premières, localisées à 284,7 et 285,5 eV correspondent aux atomes de carbone liés avec un autre atome de carbone et possédant une hybridation de type  $sp^2$  (C<sub>1</sub>) et  $sp^3$  (C<sub>2</sub>)

respectivement. Précisons que la composante  $C_1$  à 284,7 eV (graphite) a été utilisée comme référence pour l'ensemble des spectres XPS présentés dans ce manuscrit. Les composantes  $C_3$  et  $C_4$ , centrées à 286,5 à 287,8 eV, sont attribuées aux liaisons simples et doubles de type C-N [Point 2006]. La dernière composante à 289,2 eV ( $C_5$ ), relative aux liaisons C-O, est due au carbone qui jouxte les particules de cobalt oxydées ainsi qu'au carbone de pollution provenant de la remise à l'air de l'échantillon.



**Figure 3** Spectre XPS du carbone 1s d'une couche de cobalt déposée dans le réacteur de croissance de NTC par pulvérisation. Le carbone provient vraisemblablement des parois du réacteur.

Le spectre de l'azote (Figure 4) présente deux composantes : une principale à 398 eV ( $N_1$ ) qui contribue à 87 % du signal et une deuxième beaucoup plus faible, à 399,6 eV ( $N_2$ ).  $N_1$  est attribué à un nitrure de cobalt. Même s'il n'existe que très peu de données sur ce composé, la signature des nitrures métalliques est de manière générale située entre 396 et 399 eV. Un groupe a par ailleurs reporté l'observation du pic N 1s d'un nitrure de cobalt à la même énergie que celle mesurée ici (exactement 398 eV) [Tsujiimura 2004]. La deuxième composante du pic N 1s est localisé à 399,6 eV et correspond aux liaisons C-N d'un carbo-nitrure [Mubumbila 2002].



**Figure 4** Spectres XPS de l'azote 1s et de l'oxygène 1s présents sur la couche de cobalt

Le pic O 1s (Figure 4) se décompose en cinq composantes (O<sub>1</sub>-O<sub>5</sub>). O<sub>1</sub>, situé à 533,2 eV, est attribué aux liaisons avec le carbone. O<sub>2</sub>, présent à 532,1 eV correspond aux liaisons O-Si de la couche SiO<sub>2</sub> du substrat. Les trois dernières composantes O<sub>3</sub>, O<sub>4</sub>, O<sub>5</sub> sont attribuées aux différents types de liaisons avec le cobalt.

Les pourcentages atomiques relatifs des différents éléments qui constituent le film déposé *in situ* sont reportés dans le Tableau 1. Le carbone et l'azote sont présents majoritairement dans le film, à hauteur de 35 et 21 %at. respectivement. La quantité de cobalt est donc deux fois plus faible par rapport aux nombres d'atomes d'azote et trois fois plus faible vis-à-vis du carbone. La gravure du carbone issu des parois du réacteur est donc significative. Notons que le carbone n'est pas le seul élément pulvérisé des parois. En effet, des traces de fer, sont détectées (5% par rapport au cobalt) ; elles sont issues de l'acier constitutif de la chambre de dépôt. Quant à l'azote, sa forte concentration confirme que les atomes de cobalt sont majoritairement nitrurés par le plasma d'ammoniac, qui sert de source d'ions lors de l'étape de PVD.

L'évolution chimique du film de cobalt soumis à un recuit de 700°C a été étudiée. Les pourcentages atomiques sont reportés dans le tableau 1 et comparés avec les pourcentages estimés avant l'opération. Notons que l'oxygène n'est pas pris en compte car il est à la fois issu du substrat, et de la couche mince (par contamination lors de la remise à l'air –analyse *ex situ*). Son pourcentage atomique ne donne donc aucune information significative sur l'évolution de la couche.

Le recuit à 700°C a pour premier effet de libérer de manière quasi-totale l'azote présent dans le film. Le taux d'azote passe en effet de 20,7 à 0,2 %at. Le nitrure de cobalt n'est donc pas un composé stable et se décompose facilement avec la température. Cela est en bon accord avec les travaux de Maya *et al.* qui observent la formation de cobalt métallique à partir de CoN pour des températures inférieures à 500°C [Maya 1996].

Notons qu'après le recuit, le pourcentage relatif du silicium augmente de 71%. Ce résultat traduit la transformation du film mince de cobalt en îlots isolés. La formation des nanoparticules de cobalt laisse en effet apparaître en surface le substrat en SiO<sub>2</sub>/Si qui participe alors beaucoup plus au signal photoélectrique collecté.

**Tableau 1** Pourcentages atomiques du film de cobalt avant et après recuit à 700°C

	Co	Fe	C	N	Si
Dépôt Co	11,5	0,5	35,3	20,7	32
Dépôt Co + recuit	10,5	0,4	33,9	0,2	55

### III.1.1.b Dépôt de catalyseur sans pollution de fer

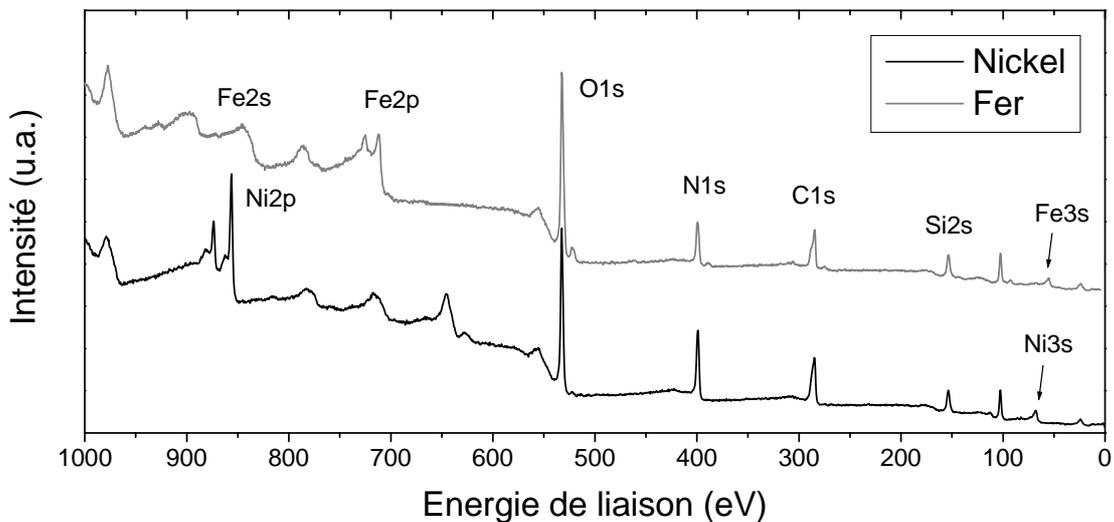
L'XPS a détectée une pollution de fer de l'ordre de 5 % (par rapport au pourcentage atomique de cobalt). Cette dernière est causée par une pulvérisation des parois du réacteur, inhérente au procédé. Afin d'éviter toute trace de fer lors des phases de PVD ou/et de PECVD (on rappelle que le fer possède des propriétés catalytiques), une plaque de carbone (graphite) peut être installée au niveau des parois de la source ECR, lieu privilégié de la pulvérisation de l'enceinte (la source ECR étant la zone où le plasma est le plus dense). Des dépôts catalytiques de cobalt, de nickel et de fer ont été réalisés à partir des cibles correspondantes

dans cette configuration, avec les mêmes conditions de PVD (pression, gaz, puissance micro-onde, polarisation de grille et de la cible) que celle décrites dans la section II.3.1.

Les films minces de cobalt et de nickel, analysés par XPS ne révèlent aucune trace de fer. La pollution de fer peut donc être supprimée lorsque la plaque de graphite est disposée. Il faut noter que cette modification apportée au réacteur remplace la pulvérisation de l'acier par une pulvérisation de carbone, la plaque en graphite étant toujours soumise à un flux intense d'espèces provenant du plasma. Dans la suite de ce travail de thèse, il sera toujours précisé lorsque les dépôts seront effectués dans cette configuration particulière.

Les spectres larges des dépôts de nickel et de fer avant recuit présentés sur la figure 5. Ils révèlent la présence de l'azote (N1s) ainsi que du carbone (C1s) de manière très significative. Les pourcentages atomiques relatifs des différents éléments sur les trois échantillons analysés sont reportés dans le Tableau 2.

Il apparaît que le carbone et l'azote sont présents pour des raisons similaires, expliquées précédemment pour les dépôts de cobalt : i) le carbone est majoritairement issu de la plaque en graphite installée au niveau de la source ECR qui est pulvérisée par le plasma d'ammoniac ii) le dépôt de catalyseur obtenus sous plasma d'ammoniac conduit également à la formation d'un nitrure métallique. Le comportement de ces films après un recuit à 700°C, notamment celui de fer, a été étudié dans le cadre du travail de thèse de S. Point. Il est similaire à celui démontré précédemment pour la couche de cobalt. En effet, les nitrures métalliques de nickel et de fer se décomposent avec la température et conduisent à la formation d'îlots métalliques purs [Point 2005].



**Figure 5** Spectres larges XPS des dépôts PVD de nickel et de fer réalisés in situ

**Tableau 2** Pourcentages atomiques des films de cobalt, de nickel et de fer réalisés in situ avec la plaque de carbone au niveau de la source ECR

	Co, Ni, Fe	C	N	Si
Dépôt Co	7,7	53,1	28,0	11,2
Dépôt Ni	6,2	45,9	29,9	18,0
Dépôt Fe	6,5	46,7	23,9	23,9

### III.1.1.c Epaisseur des films de catalyseurs déposés

Outre l'analyse chimique, l'XPS est une technique qui permet d'estimer l'épaisseur de films minces. Le principe de la mesure est détaillé ici dans le cas des couches de cobalt, présentées dans la section III.1.1.a.

Pour estimer l'épaisseur des films de cobalt (mais aussi ceux de nickel et fer), le pic d'un élément du substrat, à savoir celui des électrons 2p ou 2s du silicium est considéré. L'intensité de ces pics sera d'autant plus atténuée que la couche mince déposée par PVD sera épaisse. L'épaisseur du film peut ainsi être évaluée à partir de l'expression de l'intensité des pics Si 2p ou 2s. La couche analysée est considérée comme dense, homogène et possédant une interface abrupte avec le substrat.

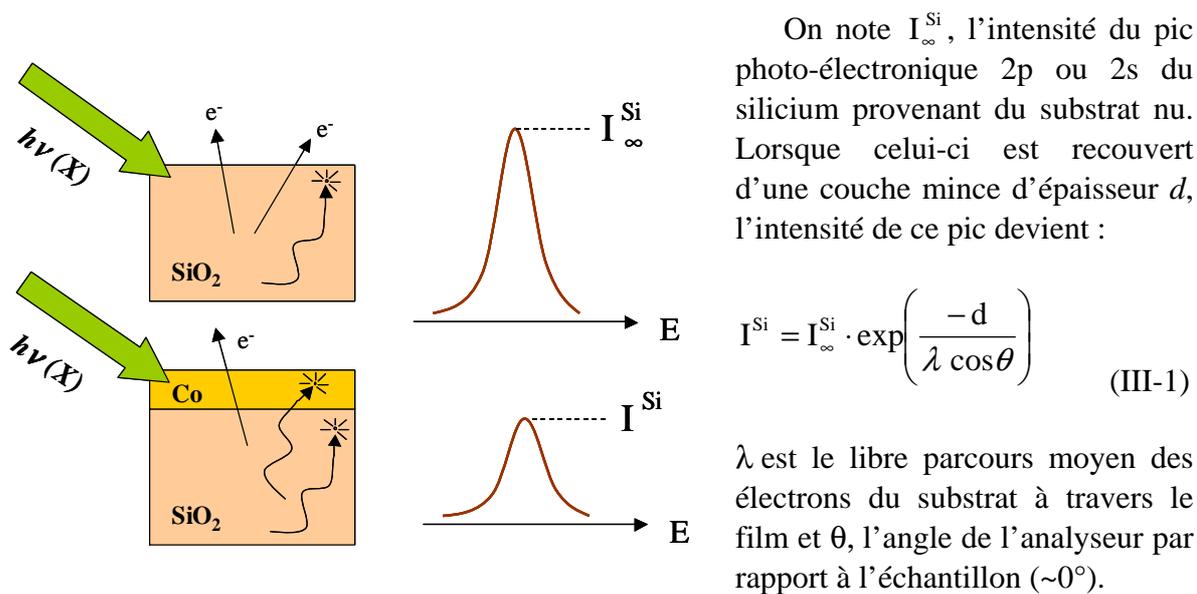
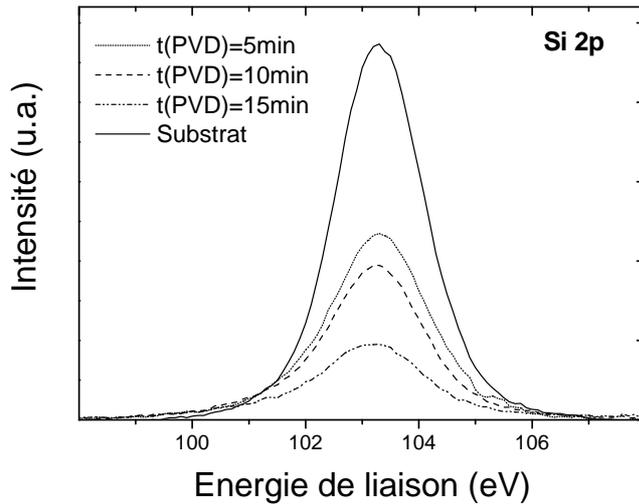


Figure 6 Principe de l'estimation de l'épaisseur des couches minces par XPS

L'épaisseur de la couche mince  $d$  peut ainsi être calculée à partir de l'expression :

$$d = \lambda \cos\theta \ln\left(\frac{I_{\infty}^{\text{Si}}}{I^{\text{Si}}}\right) \quad (\text{III-2})$$

L'épaisseur des couches étant proportionnelle au temps de dépôt pour des conditions de PVD données, il est possible d'étalonner le procédé et d'estimer la vitesse de dépôt. Pour cela, trois échantillons ont été réalisés dans les conditions explicitées dans la section III.1.1.a avec des temps de pulvérisation de 5, 10 et 15 minutes. L'évolution du pic 2p du silicium est suivie en fonction du temps de dépôt.

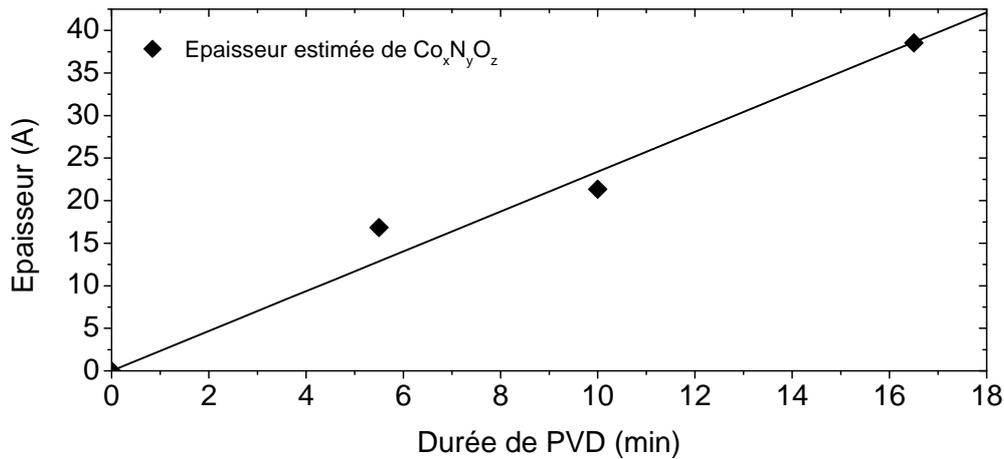


Les pics Si 2p des trois films de cobalt et du substrat (référence) sont présentés sur la figure 7. La décroissance du pic 2p du silicium est bien observée en augmentant la durée de la pulvérisation :

t(PVD) (min)	Intensité du pic Si 2p (u.a.)
0	2367
5	1174
10	972
15	475

**Figure 7** Atténuation du pic 2p du silicium en fonction du temps de dépôt

L'analyse chimique XPS a montré que les couches déposées étaient composées de nitrure et d'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_x\text{N}_y\text{O}_z$ ) ainsi que de traces de carbone de pollution. Les données concernant ce type de composé n'étant pas connues, c'est le libre parcours moyen à travers un oxyde de cobalt qui est pris en compte en première approximation ( $\lambda_{\text{CoO}} = 23 \text{ \AA}$ ). Le carbone de pollution présent dans la couche mince n'est, quant à lui, pas considéré pour le calcul.



**Figure 8** Epaisseur de la couche mince de cobalt estimée en fonction du temps de dépôt

La vitesse de dépôt de la couche catalytique, extraite à partir des points expérimentaux (Figure 8) est estimée à  $2 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ . Cette vitesse de dépôt, relativement faible, permet de réaliser des couches ultra-minces de catalyseur. Il faut noter que la valeur calculée n'est pas à considérer comme une valeur absolue, mais plus comme un indicateur. En effet, les approximations utilisées pour le calcul de l'épaisseur conduisent inévitablement à une surestimation importante de l'épaisseur nominale de cobalt métallique. D'une part, la mesure est effectuée sur une couche de  $\text{Co}_x\text{N}_y\text{O}_z$  et non de  $\text{Co}_x\text{O}_y$ , d'autre part, le carbone de pollution est négligé. Cette surestimation sera évaluée et discutée dans la partie III.1.2 suivante. Par soucis de commodité, les épaisseurs de cobalt annoncées dans la suite de ce manuscrit seront assimilées aux épaisseurs de  $\text{Co}_x\text{N}_y\text{O}_z$  estimées ici.

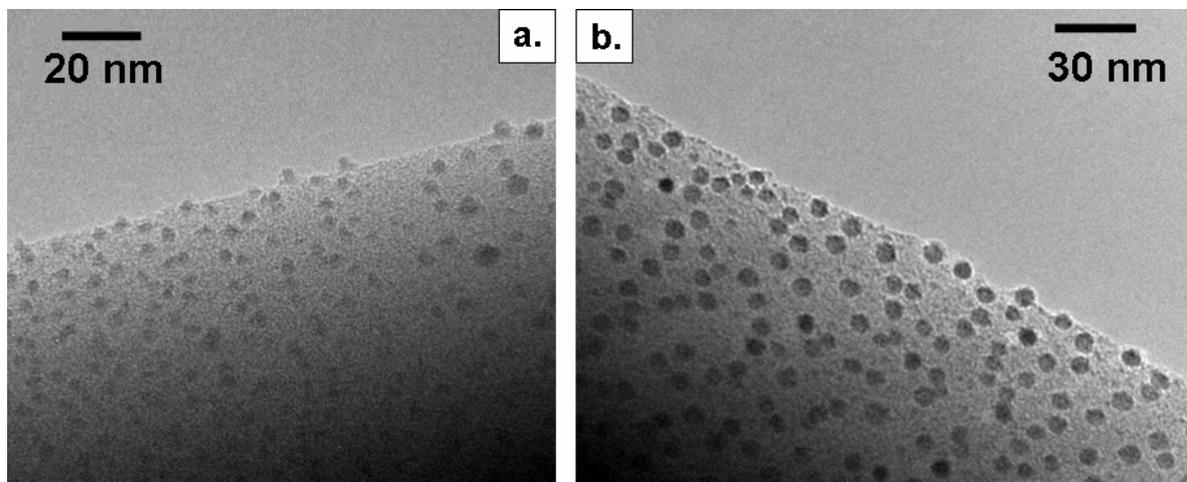
Les mêmes considérations et calculs ont été utilisés pour les couches des nitrure de fer, de nickel et de cobalt déposées *in situ* avec une plaque de graphite située au niveau de la source ECR (*i.e.* sans pollution indésirable de fer au cours du dépôt). Des vitesses de dépôt respectives de 1,9 et de 1,8 Å .min<sup>-1</sup> ont été estimées pour les dépôts de fer et de nickel.

### III.1.2 Caractérisation des catalyseurs par MET

La structure des nanotubes de carbone est très corrélée à la taille et à la morphologie des particules catalytiques utilisées pour leur croissance. Aussi, dans cette partie, nous avons imagé par microscopie électronique à transmission les nano-particules formées à partir des films catalytiques, après recuit sur SiO<sub>2</sub>. Des études statistiques de la taille des îlots ont été réalisées de manière systématique pour les trois catalyseurs. Les couches minces métalliques ont été recuites sous vide à 700°C à l'aide des mêmes rampes en température employées pour la croissance de NTC (voir section II.3).

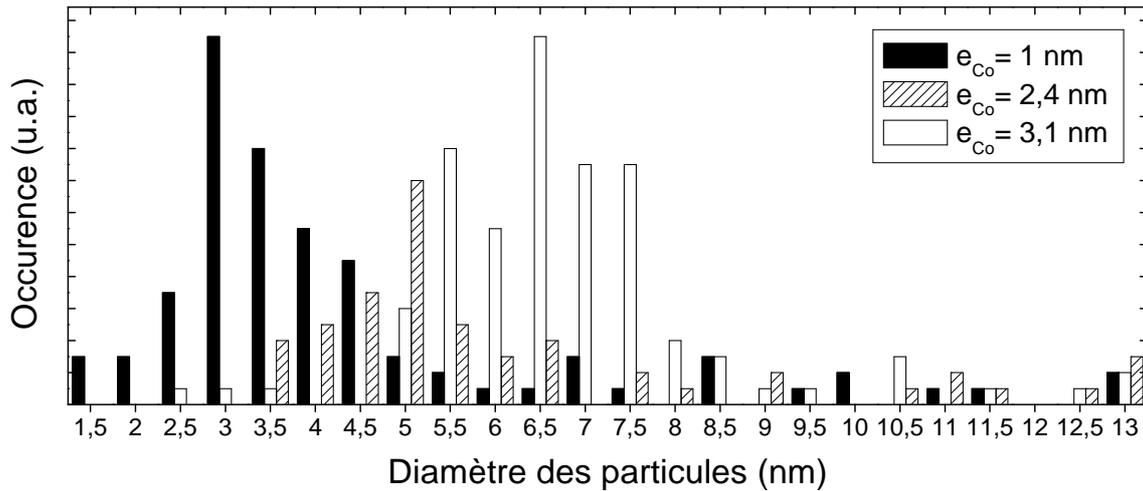
#### III.1.2.a Etude des nano-particules de cobalt

Cette sous-section s'intéresse à l'étude par MET des nano-particules de cobalt. C'est ce métal qui a principalement été employé comme catalyseur pour la synthèse de NTC au cours du présent travail de thèse. Cinq films minces d'une épaisseur de 10, 24, 31, 72 et 180 Å ont été recuits puis imagés.



**Figure 9** Nano-particules de cobalt obtenues après recuit à 700°C à partir d'un film d'une épaisseur de :  
a. 1 nm et de b. 3,1 nm

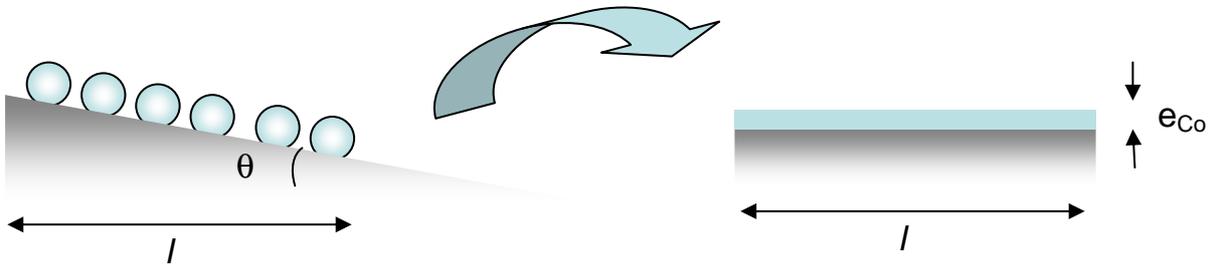
La figure 9 présente les images des îlots de cobalt formés à partir de films épais de 1 et de 3,1 nm. Les particules ont une forme sphérique et sont bien isolées les unes par rapport aux autres. Une statistique, effectuée sur 100 particules obtenues à partir des films de 1, 2,4 et 3,1 nm est présentée sur la figure 10. La distribution en diamètre des nanoparticules est monodisperse et se décale vers les plus grands diamètres lorsque l'épaisseur de la couche initiale de cobalt augmente. Les diamètres moyens mesurés sont de 3,7 ; 5 et 6,8 nm pour des couches respectives de 1 ; 2,4 et 3,1 nm de cobalt.



**Figure 10** Distribution en diamètre des nano-particules obtenues après recuit à 700°C d'un film de cobalt pour trois épaisseurs différentes : 1, 2,4 et 3,1 nm

A partir de la figure 9b, l'épaisseur théorique d'un film de cobalt métallique dont sont issues les particules a été estimée (Figure 11). En considérant une surface d'observation  $l^2$  et des particules de rayon  $r$  et de géométrie parfaitement sphérique observées sur cette surface, il vient :

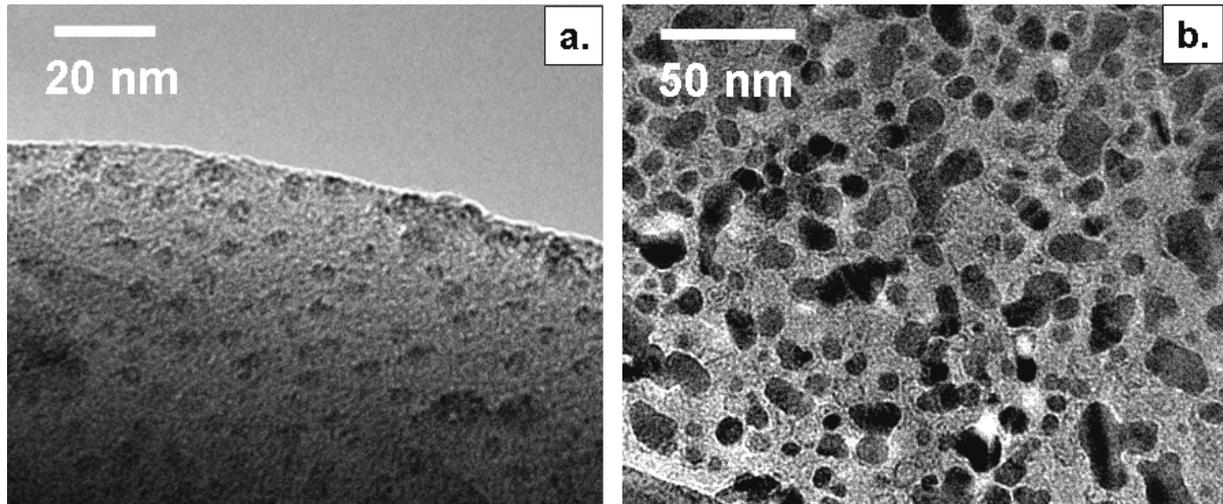
$$e_{Co} = \frac{\sum_{\text{catalyseurs}} \frac{4}{3} \pi \cdot r_{cata}^3}{l^2} \cdot \cos(\theta) \quad (\text{III-3})$$



**Figure 11** Estimation de l'épaisseur nominale de cobalt à partir de la taille et de la densité des particules catalytiques observée au MET

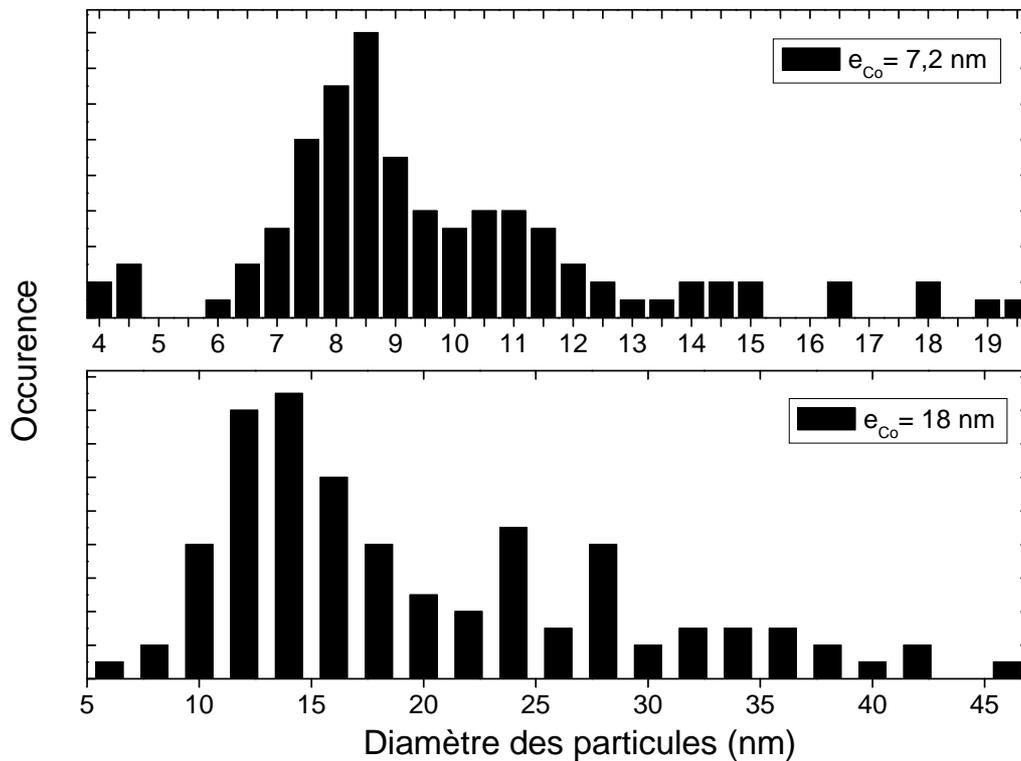
En admettant que l'angle d'observation  $\theta$  est faible ( $\cos\theta \approx 1$ ), l'épaisseur nominale de cobalt peut être calculée. Dans le cas des particules présentées sur la figure 9b, une épaisseur de 11 Å est ainsi estimée. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle mesurée par XPS (31 Å). La surestimation par XPS est imputée en partie à la disparition de l'azote au cours du recuit. Notons aussi que le carbone de pollution présent dans le film, et non observé après recuit par MET, est pris en compte dans la mesure XPS.

Les îlots formés à partir de 7,2 et 18 nm de cobalt sont présentés sur les figures 12a et 12b. Pour une épaisseur de cobalt de 7,2 nm, les îlots sont de géométrie sphérique et bien isolés. La mise en goutte du film catalytique pour une épaisseur de 18 nm de cobalt est assez différente. En effet, dans ce dernier cas, des particules de géométries diverses sont observées par MET. Pour les particules de taille moyenne inférieure à 15 nm environ, une forme quasi sphérique est observée (Figure 12b). Pour les îlots d'une taille supérieure, les formes sont variées et ne suivent, en aucun cas, les contours d'une sphère.

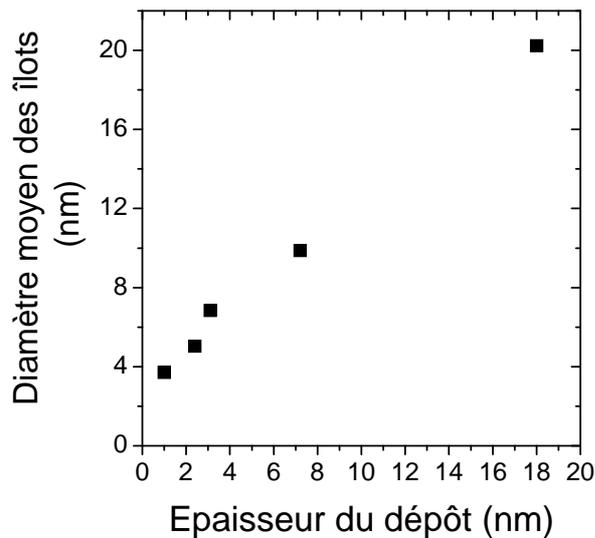


**Figure 12** Nano-particules obtenues après recuit à 700°C d'un film de cobalt de : **a.** 7,2 nm **b.** 18 nm

Les diamètres moyens (pour les formes non sphériques, la longueur maximale entre deux points du catalyseur est considérée) mesurés à partir de films de 7,2 et 18 nm de cobalt sont respectivement de 9,8 et 20,2 nm (Figure 13). On note que la distribution en taille des particules obtenues à partir de 18 nm est très large et ne peut être considérée comme monodisperse.



**Figure 13** Diamètre des nano-particules obtenues après recuit à 700°C d'un film de cobalt de 7,2 nm (en haut) et 18 nm (en bas)



**Figure 14** Taille moyenne des îlots obtenus après recuit en fonction de l'épaisseur de cobalt déposé

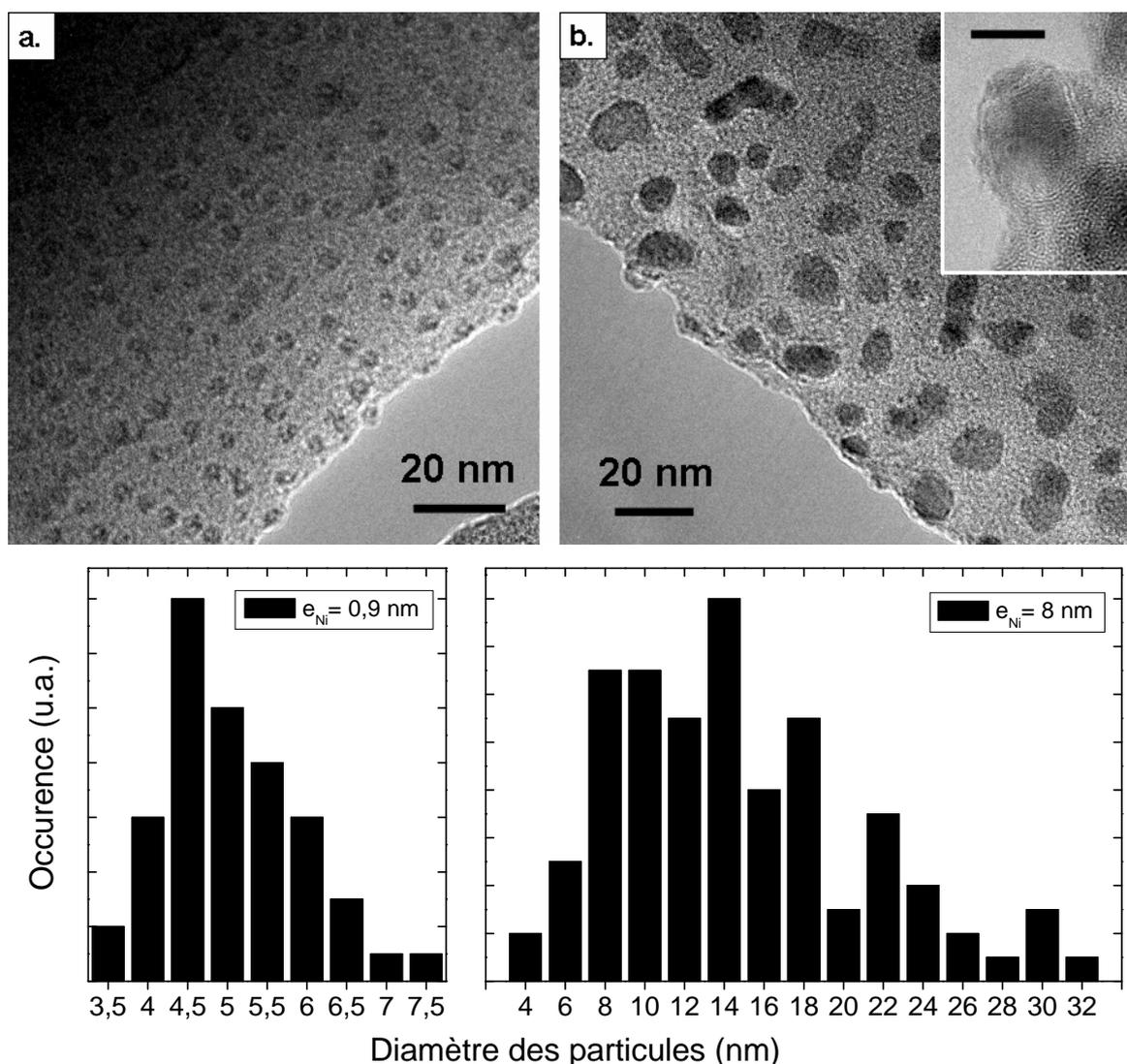
La taille des îlots de cobalt obtenus après recuit est représentée en fonction de l'épaisseur initiale de catalyseur sur la figure 14. Plus le film catalytique est épais, plus les dimensions des îlots formés après recuit sont importantes. Notons que le caractère linéaire du tracé est en bon accord avec la littérature [Chhowała 2001].

L'étude statistique réalisée par MET montre donc qu'il est possible à l'aide de notre procédé, de contrôler de manière fine les dimensions des particules catalytiques pour la croissance des NTC, et ce, même pour des tailles inférieures à 10 nm.

### III.1.2.b Etude des nano-particules de nickel

Dans cette sous-section, nous étudions par MET les particules formées à partir des films de nickel analysés par XPS au début de ce chapitre. Il s'agit des dépôts sans trace de fer, obtenus à l'aide d'une plaque de graphite installée au niveau de la source ECR (cf. Tableau 2). Les images MET des nano-particules obtenues à 700°C et leur distribution en taille sont présentés sur la figure 15. On observe, comme précédemment, que les nano-particules obtenues après recuit sont d'autant plus grandes que le film de nickel est épais. Les tailles moyennes des îlots de nickel sont de 5 et 14,7 nm pour des épaisseurs respectives de 0,9 et 8 nm. La morphologie des îlots de nickel est similaire à celle des particules de cobalt. Dès qu'ils atteignent une taille supérieure à 15 nm, ils ne peuvent plus être assimilés à des sphères et possèdent des formes allongées variées.

Les images MET révèlent la présence de carbone organisé sous forme de coques autour des particules métalliques. Le détail de la figure 15b montre en effet que les particules sont enrobées par 3-4 coques graphitiques. Les analyses XPS avaient montrées que les films de nickel utilisés ici comportaient un fort pourcentage de carbone (Tableau 2), plus élevé que dans les dépôts de cobalt réalisé dans des conditions standard (cf. section III.1.1.). Le carbone co-pulvérisé avec la cible de métal se retrouve sur le substrat comme le métal catalytique et il se réorganise, au cours du recuit, en surface des particules métalliques qui se forment. Ce phénomène n'était pas observé dans le cas des particules de cobalt obtenues dans des conditions standard (comportant donc 5% de fer mais deux fois moins de carbone). Il semble que cette caractéristique ne soit pas un obstacle à la croissance de NTC. En effet, il a été montré récemment dans la littérature la possibilité de faire croître des nanotubes à partir de telle particules de type « oignons » [Nagatsu 2006].

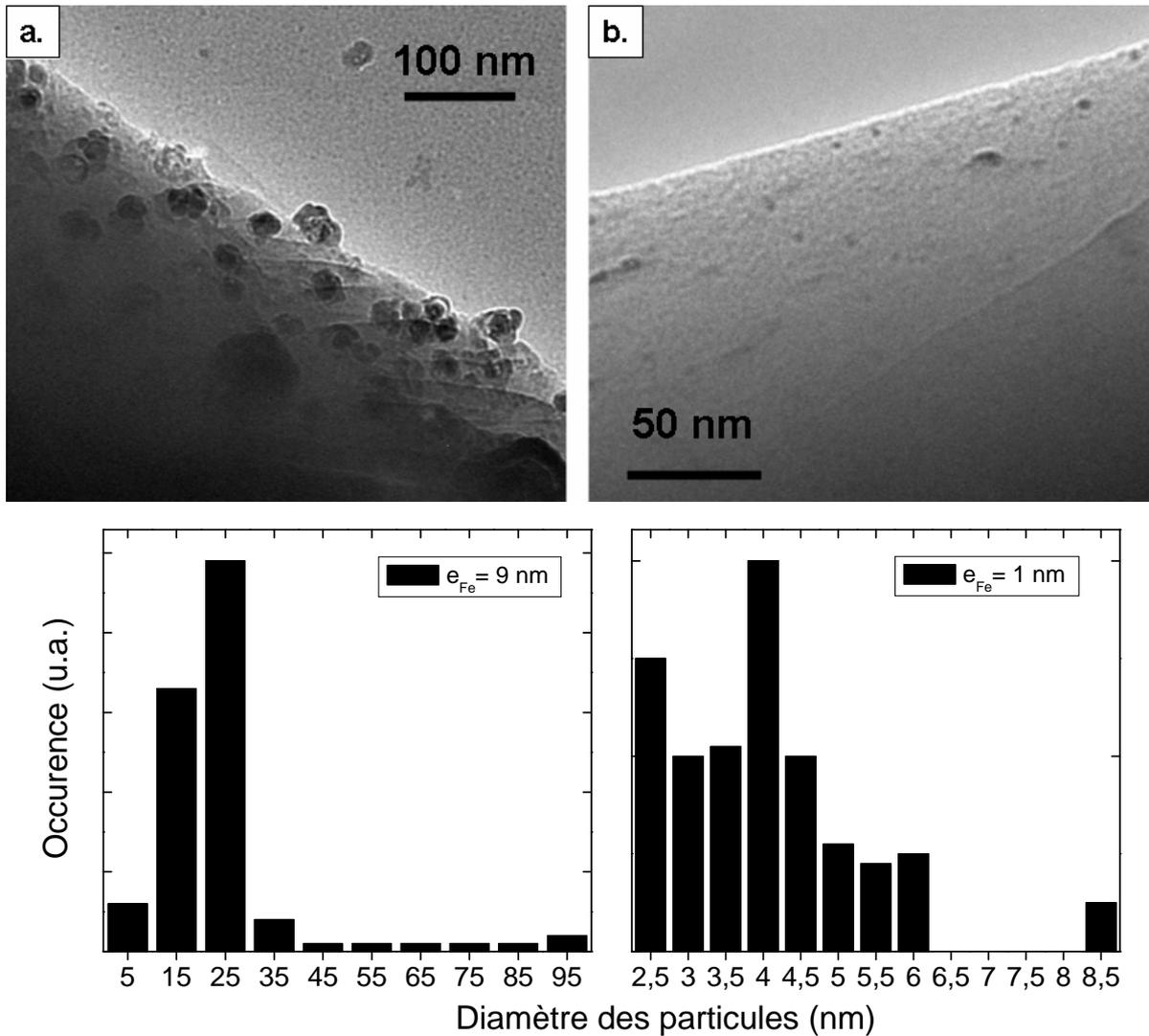


**Figure 15** Nanoparticules obtenues après recuit à 700°C à partir d'un film de nickel de : **a.** 0,9 nm **b.** 8 nm (inset : détail d'une particule - échelle 10 nm) et leur distribution en taille

### III.1.2.c Etude des nano-particules de fer

Dans cette sous-section, nous étudions les particules formées à partir des films minces de fer, analysés précédemment par XPS (cf. Tableau 2). Deux dépôts de fer d'une épaisseur de 1 nm et de 9 nm ont été analysés au MET après recuit. Les images MET de ces nanoparticules et leur distribution en taille sont présentées sur la figure 16.

Il apparaît que les films de fer possèdent un comportement au recuit assez différent des autres métaux (Co, Ni) étudiés jusqu'à présent. Le recuit du film de 0,9 nm de fer conduit en effet à des îlots nanométriques (diamètre moyen : 4,3 nm) de très faible densité. Les films épais (9 nm) donnent eux des particules dont la distribution en taille est très large (5-100 nm, diamètre moyen : 25 nm). Le fer est ainsi le seul métal qui conduit, pour une épaisseur <10 nm, à des particules de très grandes dimensions (>50 nm). On estime donc une mobilité plus importante des atomes de fer sur SiO<sub>2</sub> par rapport aux atomes de nickel et de cobalt, à la température de 700°C.



**Figure 16** Nanoparticules obtenues après recuit à 700°C à partir d'un film de fer de : a. 9 nm b. 0,9 nm et leur distribution en taille

A l'instar des dépôts de nickel étudiés précédemment, les films de fer possèdent une proportion de carbone très significative (due à la présence de la plaque de graphite au niveau de la source ECR). Il n'est donc pas étonnant que les particules de fer observées après recuit soient aussi enrobées de quelques coques de carbone (Figure 15a).

### III.1.3 Bilan de l'étude sur des catalyseurs

Grâce à notre procédé de pulvérisation *in situ*, nous avons réussi à déposer des couches de nitrure de cobalt, de fer et de nickel. Après recuit, les films de nitrure se décomposent pour former des nano-particules métalliques, dont la distribution en diamètre, ou plus exactement la moyenne de cette distribution peut être finement contrôlé.

Afin de nous affranchir d'une contamination en fer, l'ajout d'une plaque de graphite au niveau de la source ECR est nécessaire. Néanmoins, cette configuration induit la présence de carbone dans les couches en plus grande quantité. Cela conduit après recuit à la formation de particules métalliques enrobées de coques graphitiques. C'est dans cette configuration qu'ont été préparés tous les films de nickel et de fer employés comme catalyseur au cours du présent

travail de thèse. Par contre, cette configuration sera très rarement adoptée pour les dépôts de cobalt et ces cas rares seront systématiquement précisés.

**Tableau 3** Diamètre des particules formées à partir d'un film métallique d'épaisseur  $e$

	<b>Cobalt</b>	<b>Nickel</b>	<b>Fer</b>
<b>e~1 nm</b>	3,7 nm	5 nm	4,3 nm
<b>e~10 nm</b>	~12 nm	14,7 nm	25 nm

Le tableau 3 récapitule les diamètres moyens des particules catalytiques obtenues à partir des trois métaux employés au cours de ce travail de thèse. Dans ce chapitre, consacré à l'étude des MWNT, seuls les films les plus épais ont été utilisés. En effet, la croissance de MWNT, étudiée dans la partie suivante, nécessite des catalyseurs de taille assez importante (>5 nm).

## III.2 - Synthèse de MWNT

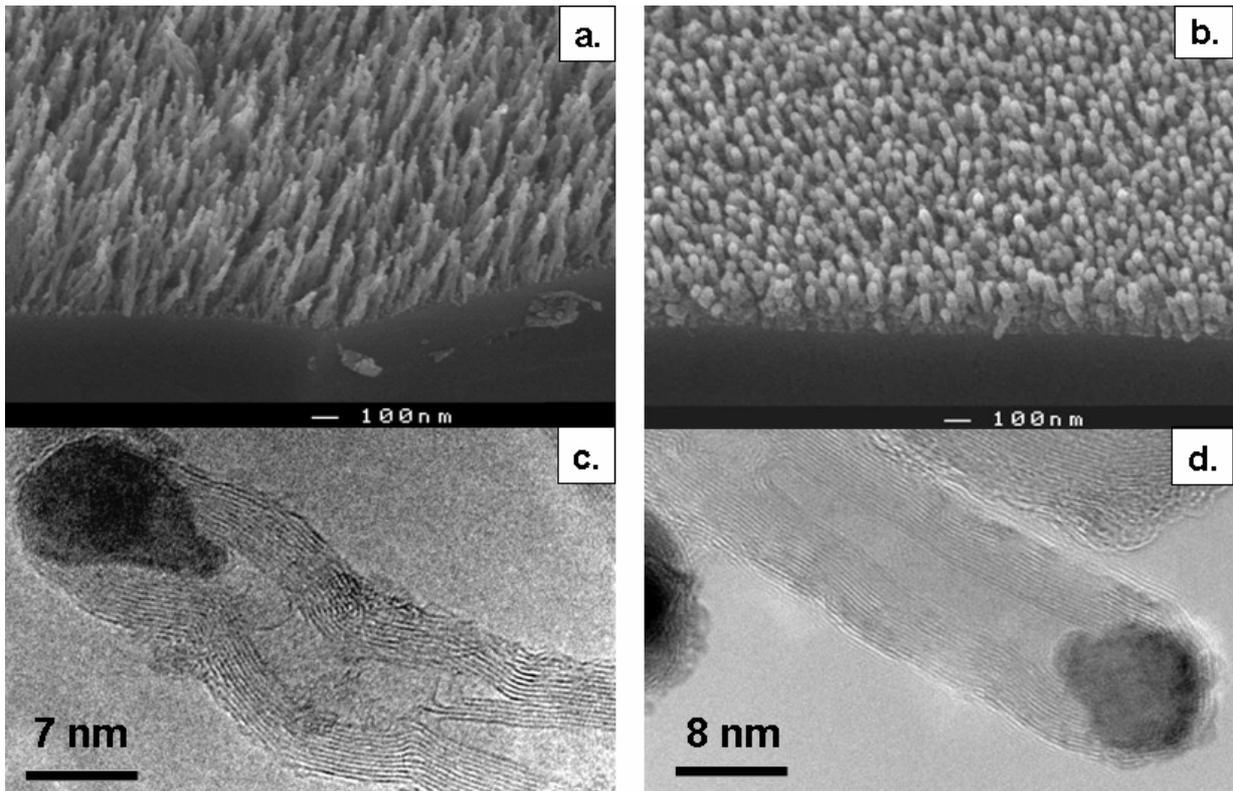
### III.2.1 Etude du nickel comme catalyseur de MWNT

#### III.2.1.a Conditions standard de croissance

Le nickel est un catalyseur très utilisé pour la synthèse de MWNT, notamment en PECVD [Ren 1998][Hofmann 2005][Merkulov 2001(1)][Valentini 2003]. C'est ce métal qui a été employé au cours du travail de thèse de Sébastien Point pour mettre au point des conditions standard de croissance de MWNT [Point 2005]. Ces conditions sont rappelées ci-dessous :

- Pression : 1,4 mTorr (0,2 Pa)
- Température : 600-700°C
- Puissance micro-onde : 250 W
- Gaz de mélange : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 1:4 (2,4 sccm/9,6 sccm) ou C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 1:9 (1,2 sccm/13,1 sccm)
- Polarisation de la grille : 100 V ou 200 V
- Epaisseur de nickel (PVD *ex-situ*) : >2,5 nm
- Substrat : SiO<sub>2</sub>/Si (500 nm)

Le nickel est déposé *ex situ* dans un réacteur de pulvérisation ionique plasma de type triode de marque BALZERS modèle SPUTTRON à partir d'une cible de nickel pur (99,995 %) [Tessier 2000]. Les nanotubes obtenus à partir d'un film de nickel d'une épaisseur de 4,5 nm sous conditions standard de croissance, données plus haut, sont présentés sur la figure 17.



**Figure 17** MWNT synthétisés à 700°C à partir de 4,5 nm de nickel déposé *ex-situ* à l'aide d'un mélange :  
**a-c.** 1:4 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> à 700°C après 1h **b-d.** 1:9 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> à 700°C après 2h

Les NTC synthétisés à l'aide des deux mélanges de croissance (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) sont organisés sous forme d'un tapis assez uniforme en longueur et sont orientés perpendiculairement au substrat (Figure 17a-b). Notons que l'acétylène doit être fortement dilué dans l'hydrogène C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (1:9) afin de garantir une sélectivité entre la croissance de nanotubes et le dépôt de carbone désordonné. Ainsi, seuls des MWNT de faible longueur (< 200 nm) peuvent être obtenus à l'aide de ce mélange après 120 minutes de dépôt. La concentration d'acétylène, plus importante en mélange standard C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (1:4), conduit à une vitesse de croissance des NTC beaucoup plus élevée ( $l_{\text{NTC}} \sim 600$  nm après 60 minutes).

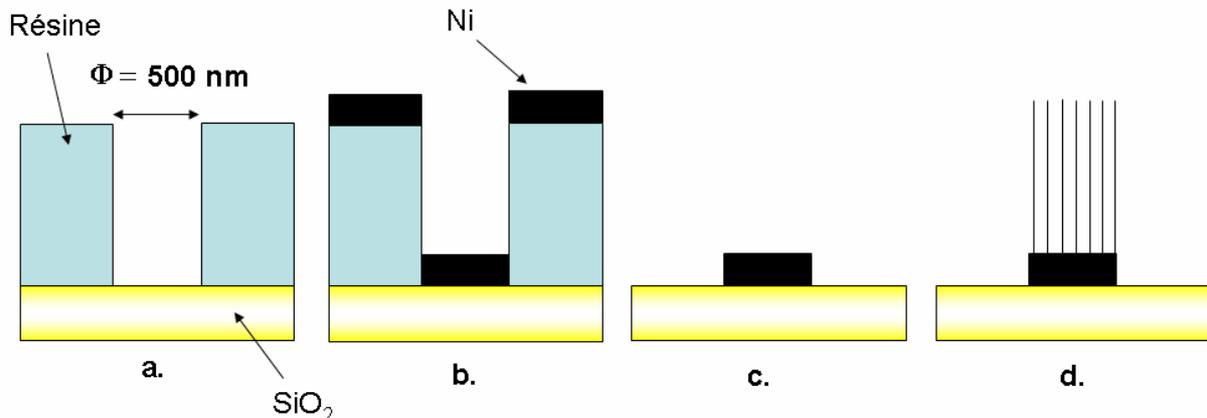
L'analyse par MET des NTC révèle qu'il s'agit bien de MWNT possédant entre 15 et 40 parois et suivant le mode de croissance « tip-growth » (la particule catalytique est observée au sommet du NTC). Le diamètre des MWNT, égal aux dimensions du catalyseur, est compris entre 10 et 40 nm. De nombreux défauts structuraux sont observés sur les MWNT synthétisés en mélange C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (Figure 17c). Ils peuvent être attribués notamment à l'insertion d'azote dans la structure graphitique. Les MWNT obtenus en mélange C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> semblent en effet présenter un nombre moins important de défauts.

C'est en se basant sur ces deux conditions standard de synthèse que le travail de thèse présenté dans ce manuscrit va se développer.

### III.2.1.b Synthèse de NTC à partir de motifs de nickel

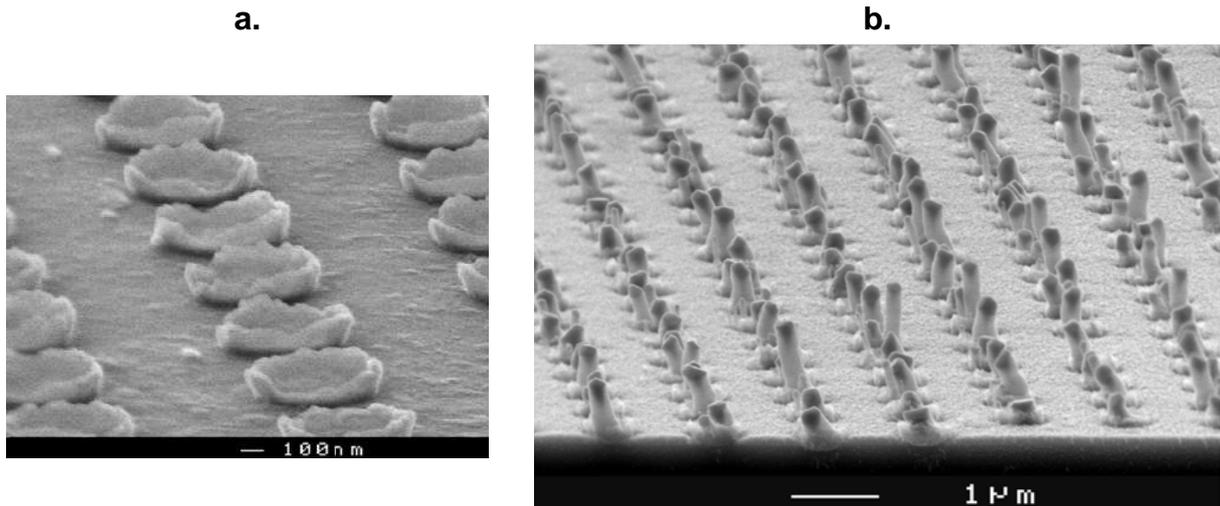
Les procédés de la famille de la CVD possèdent un avantage majeur vis à vis d'autres techniques (ablation laser, arc électrique) puisqu'ils permettent de faire croître des NTC sur des sites catalytiques prédéfinis. La croissance en plain champ a été validée dans la partie précédente sur des catalyseurs disposés de manière aléatoire. Dans cette partie, nous nous employons à valider les potentialités de la PECVD en réalisant la synthèse de NTC sur des motifs lithographiés (une matrice de trous). Les étapes de la procédure, présentées sur la figure 18 sont explicitées ci-dessous :

- Les motifs se présentent sous la forme d'une matrice de trous formée dans une résine. Les trous de 500 nm de diamètre sont espacés de 1,5  $\mu\text{m}$  (Figures 18a).
- Un film de 40 nm d'épaisseur de nickel est déposé *ex situ* par PVD à l'aide du réacteur de type triode SPUTTRON (Figures 18b).
- L'élimination de la résine est réalisée dans un bain de mélange acétone-éthanol (1:1). Le « lift-off » laisse apparaître une matrice de nano-disques de nickel du même diamètre que les trous initiaux (500 nm) et d'épaisseur de 40 nm (Figures 18c-19a).
- La synthèse est réalisée dans des conditions standard en mélange 1:4  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$  à une température de 700°C (Figure 18d).



**Figure 18** Différentes étapes de préparation du catalyseur pour la croissance de NTC à partir de motifs de catalyseur de nickel

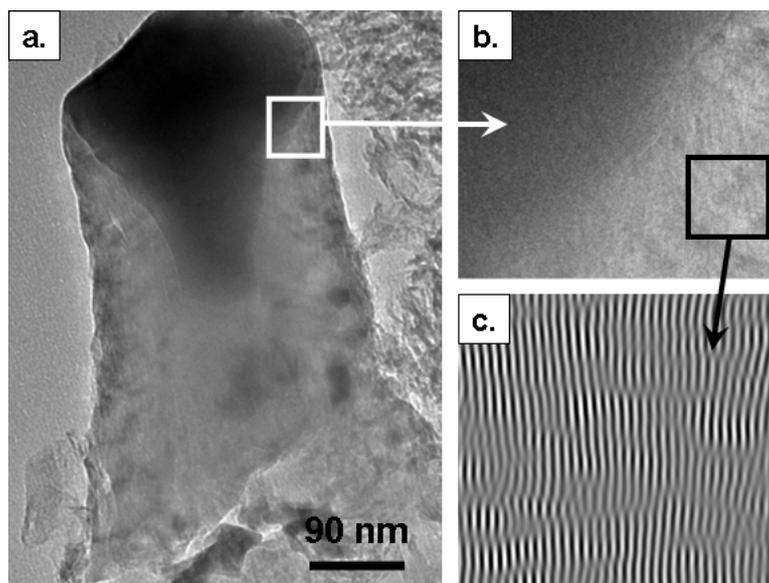
Les structures obtenues après une croissance de 60 minutes ont été caractérisées dans un premier temps par MEB. Des formes tubulaires orientées perpendiculairement au substrat sont observées sur chacun des plots catalytiques. Il existe un tube par plot, même si parfois, deux, voire trois structures se partagent un même plot. La reproductibilité de croissance sur ce type de motif s'est avérée très bonne puisqu'aucun disque de nickel n'est resté vacant après l'étape de synthèse.



**Figure 19** a. Plots catalytiques de nickel obtenus après « lift-off » b. NTC synthétisés après une 60 minutes en conditions standard. En noir on distingue les particules catalytiques au sommet des NTC.

La croissance de nanofibres par DC-PECVD à partir d'îlots catalytiques dont la position est prédéfinie par lithographie à faisceau d'électrons (e-beam) a déjà été reportée dans la littérature [Téó 2003]. Il a été montré que la largeur des motifs est un moyen efficace pour contrôler le nombre de nanotubes synthétisés par plots, la moyenne étant de trois tubes pour un motif de 500 nm et une épaisseur de 7 nm de nickel. Dans notre cas, les résultats sont quelque peu différents ; le disque de nickel étant plus épais (40 nm au centre), il ne se fractionne pas en de multiples îlots. Ainsi, il a été possible de synthétiser de très larges structures isolées ou quasi-isolées.

Remarquons que seule une fraction du disque de nickel est utilisée comme catalyseur pour la croissance. Au cours de la synthèse, une partie du catalyseur se désolidarise du plot de nickel pour supporter la croissance d'un tube par le mécanisme « tip-growth ». En effet, les images obtenues par MEB laissent apparaître des taches sombres au sommet des structures qui confirment la présence de nickel à son extrémité (Figure 19b).



**Figure 20** a. Tube de carbone synthétisé à partir des plots catalytiques de nickel b. Détail de la structure carbonée au voisinage du catalyseur c. Mise en évidence du caractère graphitique de la structure (image traitée dans l'espace réciproque)

La structure de ces tubes, analysée par MET, est présentée sur la figure 20. A partir des observations, il est difficile d'affirmer si les tubes possèdent ou non un canal interne vide. Cependant, la forme de type en « tête de clou » adoptée par la particule catalytique laisse à penser que la structure possède une telle cavité axiale dans laquelle le catalyseur prend place partiellement (Figure 20a). Un détail au voisinage de la particule laisse difficilement entrevoir des franges relatives à l'organisation du carbone sous une forme graphitique (Figure 20b). Il faut souligner la difficulté d'imager par MET un objet dont l'épaisseur est supérieure à 100 nm. Un traitement de l'image dans l'espace réciproque, qui consiste à ne sélectionner que les taches principales de la transformée de Fourier, permet, après une transformée de Fourier inverse, d'observer de manière indiscutable des franges espacées de 0,34 nm, qui traduisent le caractère graphitique de la structure (Figure 20c). Notons que de nombreux défauts structuraux, notamment des dislocations sont mis en évidence à travers ce traitement d'image. Le caractère graphitique ainsi que la forme du catalyseur observés par MET permettent donc d'assimiler les structures synthétisées à des MWNT de très large envergure (diamètre > 100 nm).

Nous avons donc démontré dans cette partie la possibilité de faire croître de manière uniforme des MWNT isolés dont la position est prédéfinie [Dubosc 2006]. Ces résultats mettent en avant les potentialités offertes par la PECVD en termes de croissance localisée.

### III.2.1.c Synthèse de NTC à partir de nickel déposé *in situ*

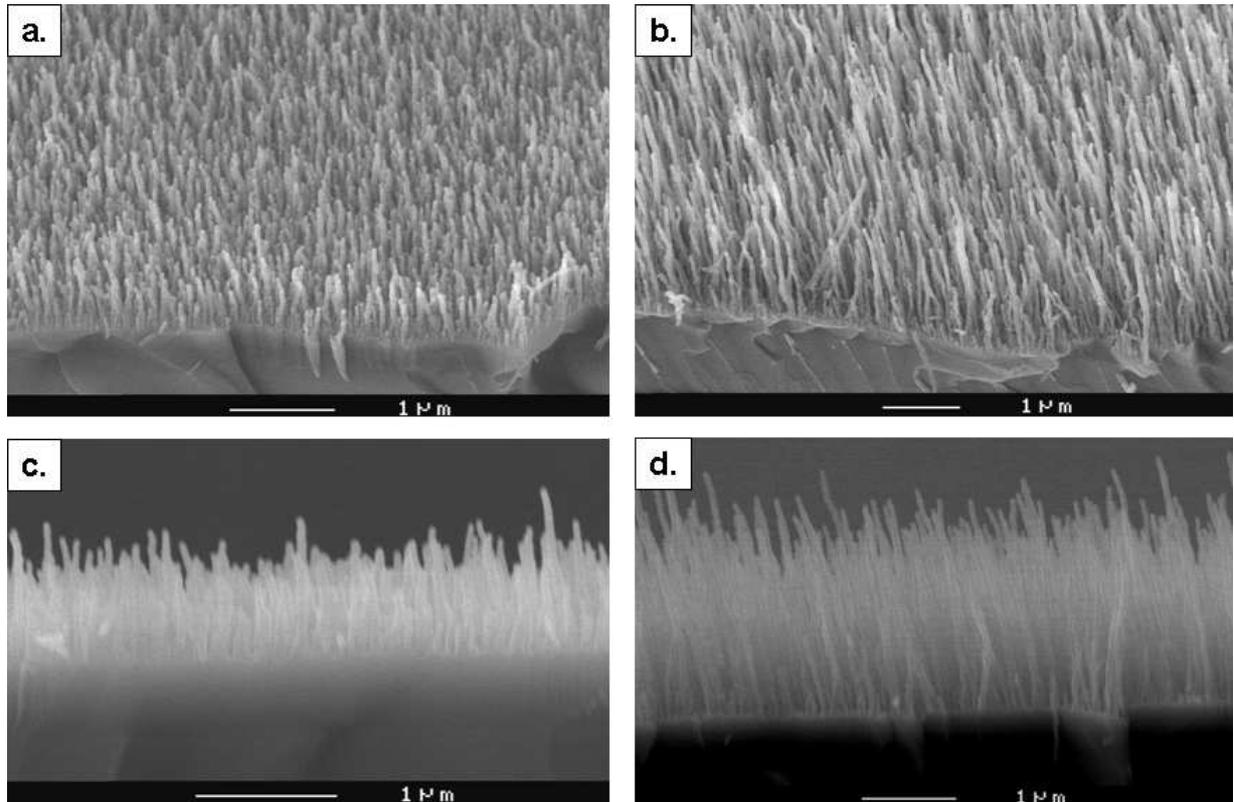
Afin de valider le procédé PVD solidaire au réacteur ECR-PECVD, la croissance de NTC a été réalisée à partir des films de nickel déposés *in situ* sur SiO<sub>2</sub> (caractérisés dans la partie III.1.2.b). Les conditions de synthèse standard utilisées sont présentées ci-après:

- Température : 600°C
- Mélange gazeux : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 1:4 (2,4 sccm/9,6 sccm)
- Polarisation de la grille : 100 V
- Temps de synthèse : 1 h
- Epaisseur des films de nickel déposés sur SiO<sub>2</sub> : 4,5 et 8 nm

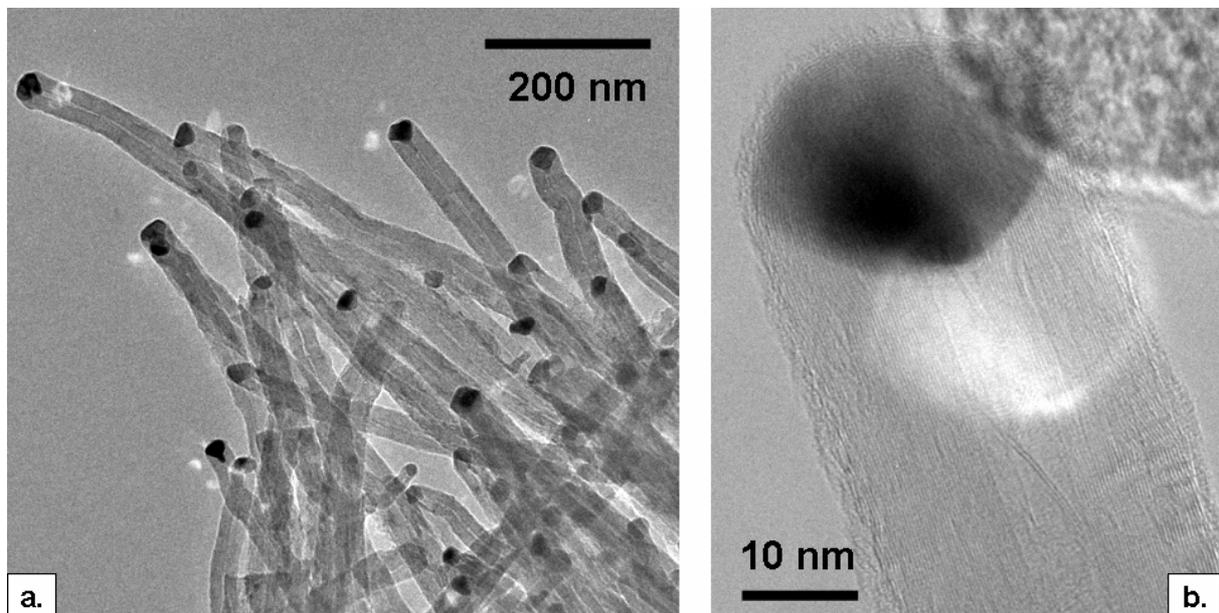
Sur le dépôt réalisé à partir de 4,5 nm de nickel, une forte densité de NTC est observée (> 200 NTC.μm<sup>-2</sup> –Figure 21a). Cet échantillon est similaire en tout point à celui réalisé à partir d'une même épaisseur de nickel déposée *ex situ* (Figures 17a-c). En effet, les NTC, organisés sous forme d'un « tapis », sont orientés et possèdent une longueur moyenne de 700 nm (vitesse de croissance : 2 Å.s<sup>-1</sup>). Les analyses par MET révèlent par ailleurs des caractéristiques structurales analogues. Ce sont des MWNT possédant entre 10 et 30 parois et de diamètre extérieur compris entre 10 et 40 nm. Les nanotubes présentés ici valident indéniablement le procédé de dépôt *in situ* employé pour la préparation du catalyseur. Remarquons aussi que les quelques coques de carbone, observées après le recuit autour des particules catalytiques, (Figure 15b –détail) ne se sont pas révélées inhibitrice pour la croissance de NTC.

Le dépôt réalisé à partir de 8 nm de nickel possède une morphologie similaire à celui présenté précédemment. Le dépôt est organisé sous la forme d'un tapis de NTC d'une longueur qui semble homogène et dont la moyenne est de 2 μm (longueur maximale :

2,5  $\mu\text{m}$ ). Cette longueur est presque trois fois plus importante comparée à celle des MWNT synthétisés à partir de 4,5 nm de nickel ( $5,6 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$  vs.  $2 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ ).



**Figure 21** Images MEB (Inclinaison 45 et 90°) des MWNT synthétisés à partir des films minces de nickel d'une épaisseur de : **a-c.** 4,5 nm **b-d.** 8 nm



**Figure 22** Images MET des MWNT synthétisés à partir du film de nickel de 8 nm d'épaisseur : **a.** Vue d'ensemble des MWNT **b.** Image à fort grandissement d'un MWNT. La zone sombre correspond à la particule catalytique (Ni)

Les images MET des NTC synthétisés à partir de 8 nm de nickel sont présentés sur la figure 22. Comparés aux nanotubes obtenus à partir de 4,5 nm (cf. Figure 17c), les structures paraissent moins ondulées et présentent beaucoup moins de défauts structuraux (Figure 22). Par ailleurs, les MWNT analysés possèdent un diamètre et un nombre moyen de parois plus important.

En résumé, l'augmentation de l'épaisseur du film catalytique (4,5 → 8 nm) conduit à la fois à une augmentation du diamètre et de la longueur des MWNT. S'il est aisé d'expliquer l'augmentation du diamètre avec l'épaisseur du catalyseur en suivant la logique : film plus épais → particules plus grandes, il en est autrement pour expliquer l'accroissement de la vitesse de croissance. En effet, la tendance inverse est rapportée dans la littérature : la vitesse de croissance est d'autant plus élevée que l'épaisseur du catalyseur est faible [Hofmann 2005]. Il est par ailleurs raisonnable de penser que la structuration d'un NTC nécessite d'autant moins de carbone que son diamètre est petit, conduisant ainsi à une vitesse de croissance plus faible pour les NTC les plus larges.

Notons que les NTC les plus longs qui apparaissent au MEB semblent aussi posséder un diamètre plus large que la moyenne et *vice-versa*. Cela confirme l'aspect paradoxal du phénomène observé ici, à savoir que ce sont les plus grosses particules catalytiques qui conduisent à une vitesse de croissance plus élevée des NTC. Cette tendance a déjà été observée dans le présent chapitre au cours de l'étude concernant la croissance de NTC sur des motifs (voir section II.2.1.b). En effet, les NTC présentés dans cette sous-section étaient catalysés à l'aide de particules de taille supérieure à 100 nm et possédaient une longueur deux fois supérieure à celle des NTC synthétisés en plain champ à partir d'un film de 4,5 nm, et donc à partir de particules de nickel de taille très inférieure à 100 nm (Figures 17a-19b).

Les aspects microscopiques responsables de la disparité des vitesses de croissance des NTC seront discutés à la fin de la section III.2.

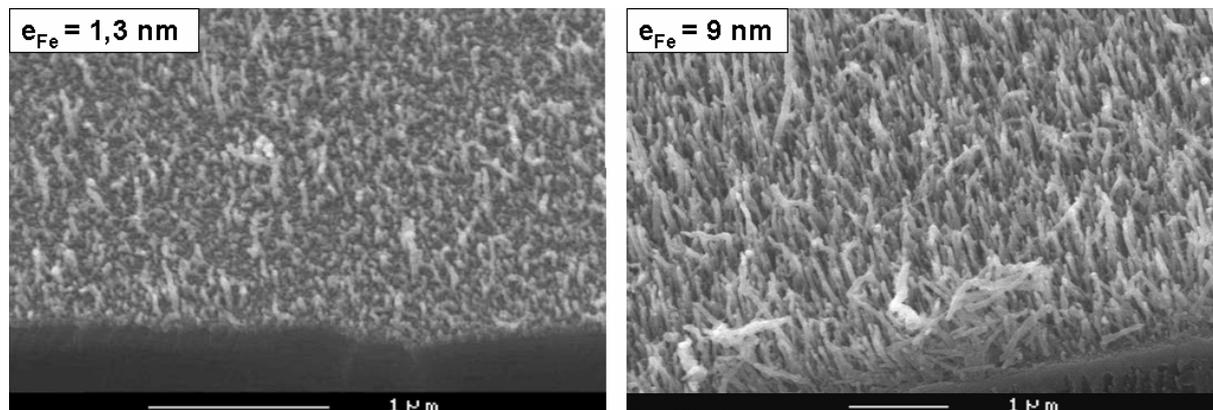
### III.2.2 Etude du fer comme catalyseur de MWNT

Le fer est un métal qui est fréquemment employé dans la synthèse des NTC, plus particulièrement pour la croissance des SWNT. Il est étudié dans cette partie comme catalyseur dans le cadre de la croissance des MWNT. Les conditions de synthèse des NTC à partir des films de fer réalisés *in situ* (cf. III.1.2.c) sont standard et similaires à celles employées dans la section précédente, à savoir :

- Mélange gazeux :  $C_2H_2/NH_3$  1:4 (2,4 sccm/9,6 sccm)
- Polarisation de la grille : 100 V
- Température : 600°C
- Epaisseur des films de fer déposés sur  $SiO_2$  : 1,3 et 9 nm
- Temps de synthèse : 1h

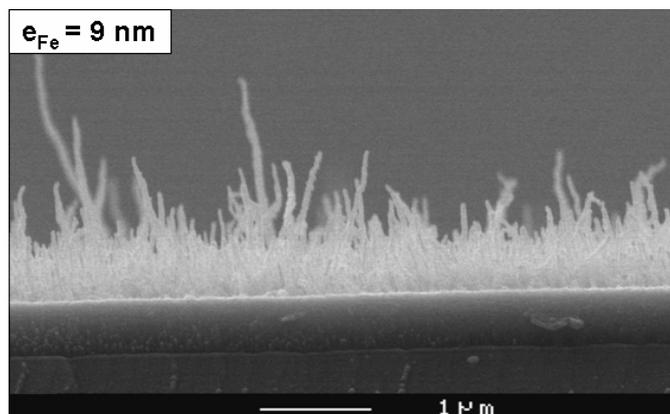
Les NTC synthétisés à partir de 1,3 et 9 nm de fer sont présentés sur la figure 23. Le dépôt obtenu avec 1,3 nm de fer est peu dense en NTC. L'analyse par MET de ce dépôt révèle qu'il est constitué de NTC avec de nombreux défauts ainsi que du carbone désordonné à caractère  $sp^2$  en grande quantité. Certains NTC ont la particularité de posséder un cœur rempli de fer

sur la moitié de leur longueur. Les NTC ne sont pas uniformes en longueur et leur taille maximale peut atteindre  $1\ \mu\text{m}$  [Point 2005].



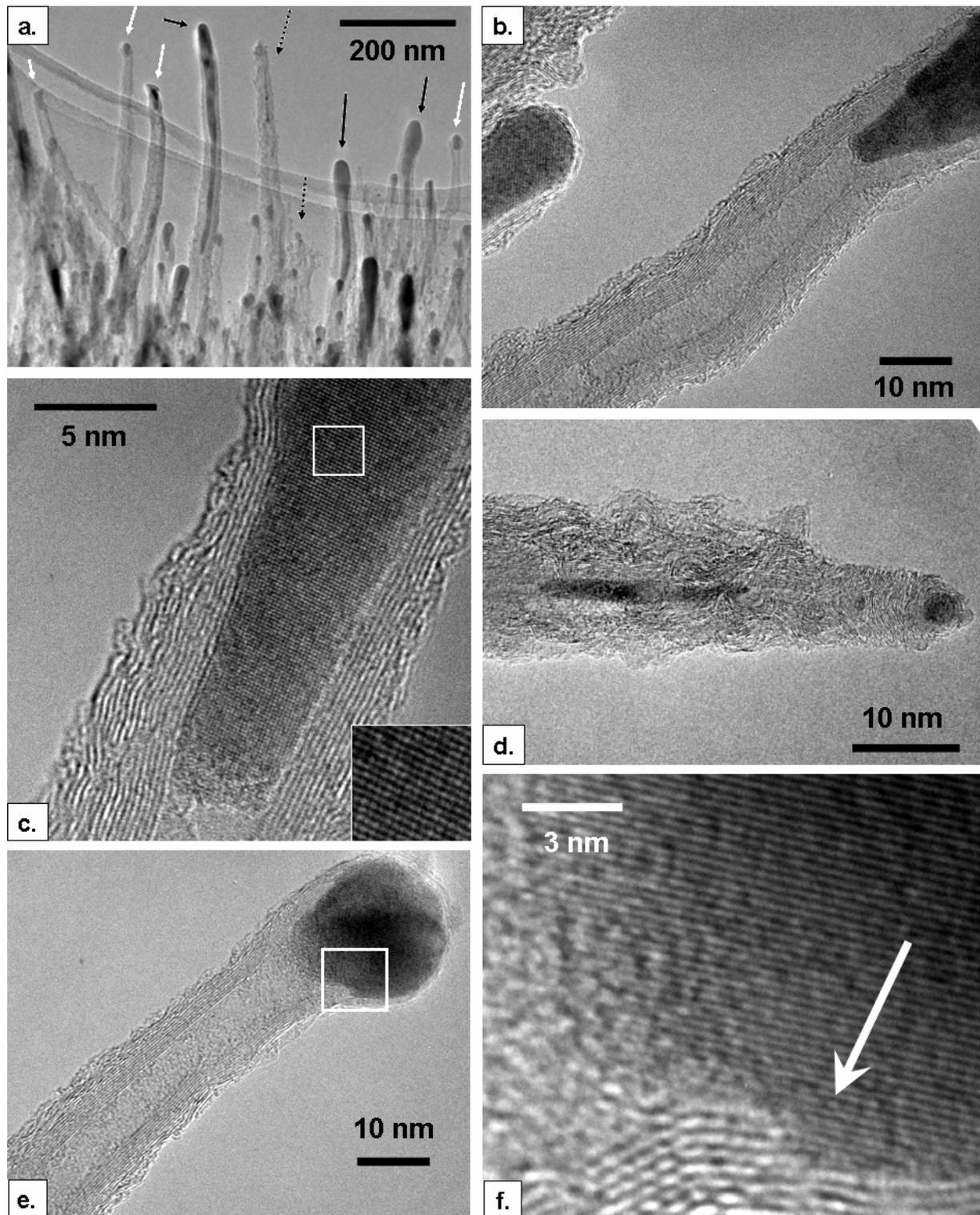
**Figure 23** NTC synthétisés à partir du fer comme catalyseur dans des conditions standard de synthèse (MEB –inclinaison : 45)

Le dépôt réalisé à partir de 9 nm de fer présente également des NTC avec une large dispersion en longueur. Cependant, le présent dépôt diffère du dépôt précédent (obtenus avec une épaisseur de 1,3 nm) du fait de sa plus forte densité en NTC (Figure 23). Sur cet échantillon, les NTC ne sont plus épars mais forment un film continu. Par ailleurs, les NTC possèdent une longueur moyenne beaucoup plus élevée (longueur max :  $2,5\ \mu\text{m}$ ) (Figure 24).



**Figure 24** NTC synthétisés à partir de 9 nm de fer dans des conditions standard de synthèse (MEB –inclinaison : 90°)

A travers les deux dépôts réalisés ici, on montre que le fer possède un comportement très différent du nickel pour la croissance de NTC. En effet, celui-ci ne permet pas la synthèse d'un « tapis » de nanotubes de longueur uniforme. Une analyse par MET des dépôts montre que cette caractéristique trouve son origine dans la variété des structures synthétisées. La figure 25 présente un aperçu des différents types de NTC obtenus à partir du film de 9 nm.



**Figure 25** Images MET des structures synthétisées à l'aide de 9 nm de fer comme catalyseur :  
**a.** Vue d'ensemble **b.** MWNT **c.** NTC partiellement rempli de fer. Insert : détail du catalyseur **d.** Nano-fibre  
**e.** MWNT **f.** Détail du catalyseur du MWNT présenté en 24e

Une vue d'ensemble de NTC encore solidaires du substrat est présentée sur la figure 25a. Les structures synthétisées suivent chacune le mode « tip-growth » et peuvent être classées en trois catégories :

- **NTC remplis de fer.** Une large population de structures observées se présente sous la forme de NTC dont le cœur est partiellement ou totalement rempli par le fer (Figure

25a -flèches noires). Ces structures peuvent être ainsi assimilées à des nano-fils de fer enrobés de carbone. Les colonnes atomiques d'un NTC partiellement rempli, distinguées sur la figure 25c, montrent qu'après refroidissement, le catalyseur est très bien cristallisé. L'état physique du catalyseur au cours de la croissance (à 600 °C) reste quant lui inconnu. Certains groupes ont mis en évidence par MET *in situ* que le catalyseur conservait, à ces températures, un caractère cristallin mais possédait des plans atomiques très mobiles [Helveg 2004][Hofmann 2007]. La réorganisation du catalyseur initialement sphérique en nano-fil, observée ici, confirme cette très grande mobilité du catalyseur.

- **NTC multi-feuillet.** Ces structures (Figure 25a - flèches blanches) sont catalysées par des particules de diverses tailles comprises entre 5 et 20 nm. Ces catalyseurs adoptent des formes géométriques diverses qui peuvent être sphériques (Figures 25e-f), ovoïdales (Figure 25b) voire quasi rectangulaires. Les MWNT synthétisés à partir de ces particules possèdent de 10 à 20 parois bien graphitisées. La flèche blanche de la figure 25f indique une zone privilégiée de la croissance du MWNT. En effet, dans cette zone, trois plans atomiques du fer semblent prolonger ceux du carbone dans la même direction.
- **Nano-fibres.** La troisième famille de structures observées au MET ne peut pas être assimilée à des nanotubes de carbone (Figure 25a -flèche pointillée). Le cœur de ces structures est difficilement discernable (Figure 25d), d'où l'appellation de nano-fibres qui semble plus appropriée. Ces nano-fibres présentent à leur sommet des particules catalytiques de très faible dimension (~5 nm) et des protubérances de type « voile de graphène » sur les parois extérieures.

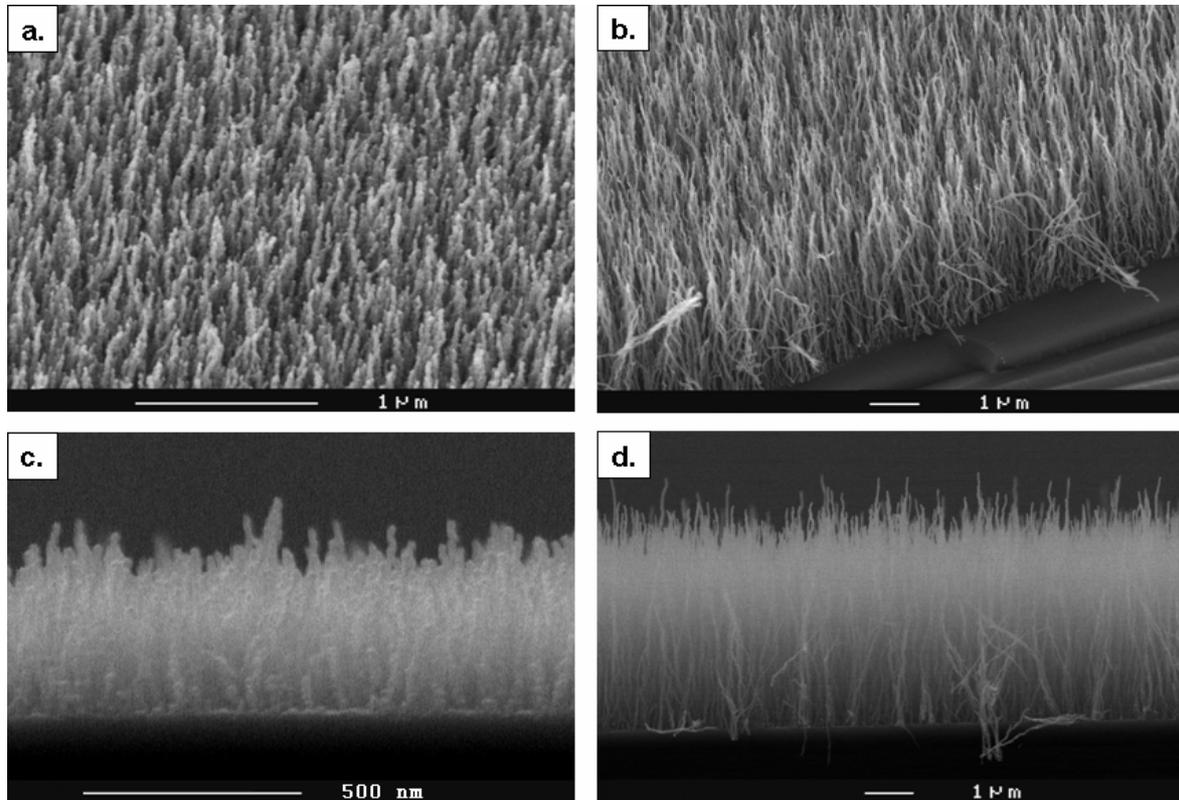
La diversité des structures synthétisées à partir du fer peut être corrélée avec la très large distribution en diamètres des particules obtenues après recuit avec ce métal. En effet, le film de 9 nm de fer conduit, après recuit à 700°C, à des particules sphériques de diamètres compris entre 5 à 100 nm. Toutefois, après la synthèse, aucune structure n'est observée avec un diamètre supérieur à 40 nm. On peut ainsi conclure que ce sont, entre autres, les particules possédant un diamètre supérieur à 40 nm qui donnent lieu à la croissance de NTC remplis (ou partiellement remplis) de fer. Les particules de dimension inférieure produisent elles, des MWNT ou des nano-fibres.

### III.2.3 Etude du cobalt comme catalyseur des MWNT

Dans cette partie, nous avons étudié le cobalt comme catalyseur pour la croissance de nanotubes multi-feuillets. Les dépôts de cobalt ont été effectués *in situ* sur SiO<sub>2</sub>, dans les conditions standard. Ces films, caractérisés dans la section III.1.1, comportent donc 5 % de fer. Les conditions de synthèse des NTC sont standard et similaires à celles employées dans la partie précédente, à savoir :

- Mélange gazeux : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 1:4 (2,4 sccm/9,6 sccm)
- Polarisation de la grille : 100 V
- Température : 600°C
- Epaisseur des films de cobalt déposés sur SiO<sub>2</sub> : 4 et 18 nm

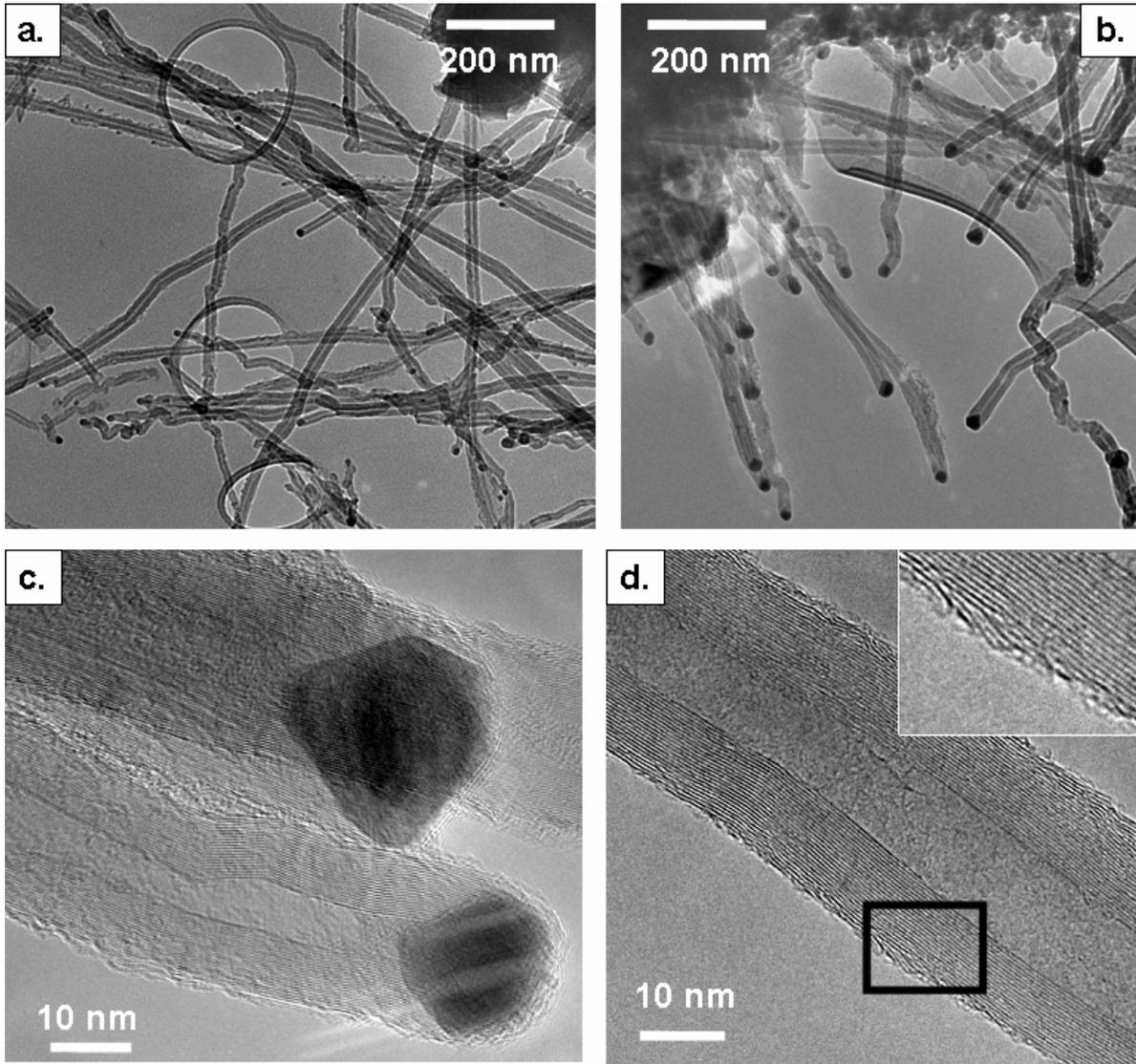
Les NTC synthétisés à partir des deux films de cobalt sont orientés perpendiculairement au substrat et se présentent sous la forme d'un tapis quasi-uniforme (Figure 26). Notons que le film catalytique le plus épais conduit à des NTC plus longs. Alors que la taille maximale des NTC synthétisés à partir de 4 nm est de 500 nm, des NTC de 5,5  $\mu\text{m}$  de longueur peuvent être catalysés avec le film de 18 nm (Figure 26c-d). Le comportement du cobalt apparaît donc assez similaire à celui du nickel.



**Figure 26** Images MEB (Inclinaison 45 et 90°) des MWNT synthétisés à partir de deux films de cobalt dont l'épaisseur est : a-c. 4 nm b-d. 18 nm

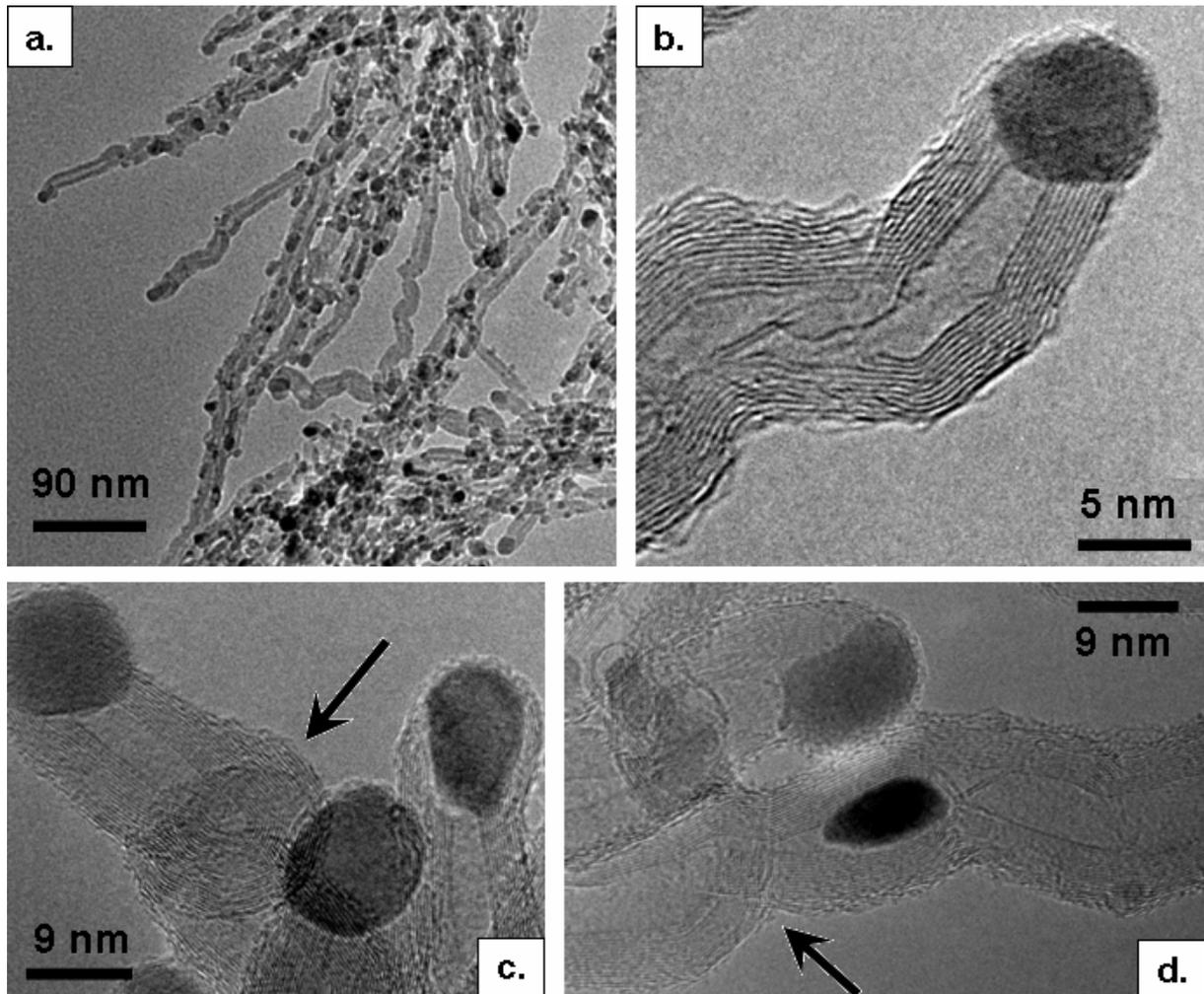
L'analyse structurale par MET des NTC obtenus à partir du film de 18 nm de cobalt est présentée sur la figure 27. Il s'agit de longs MWNT dont le mode de croissance est « tip-growth ». Leur diamètre varie entre 15 et 40 nm et ils sont constitués de 25 parois, en moyenne. Il y a donc adéquation entre le diamètre des MWNT et les dimensions des particules obtenues après recuit et analysées précédemment par MET (Figure 13b).

La figure 27d présente le corps d'un MWNT possédant environ 25 parois bien cristallisées. Notons qu'en dépit d'une très bonne graphitisation générale des MWNT synthétisés à partir de 18 nm, les parois extérieures des MWNT possèdent toutes, sans exceptions, de nombreux défauts. Il existe en effet de nombreuses discontinuités sur les 3-4 parois externes des MWNT (Figure 27c –encadré). Cette remarque ne concerne pas uniquement les NTC présentés dans cette section mais est valable pour l'ensemble des MWNT observés jusqu'à présent. Cette caractéristique peut être expliquée par l'environnement des MWNT au cours de leur croissance. Rappelons que les structures sont exposées à des flux importants d'ions et de radicaux du plasma qui peuvent participer à la gravure des parois externes et ainsi créer de nombreux défauts.



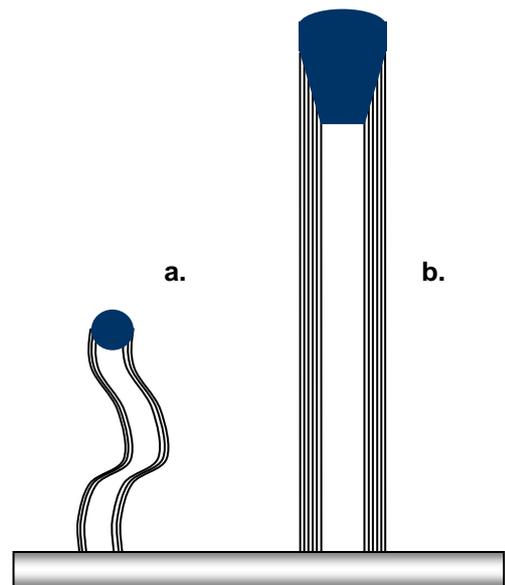
**Figure 27** Images MET des structures synthétisées à l'aide de 18 nm de cobalt :  
**a-b.** Vue d'ensemble de MWNT **c.** Deux MWNT, détail de l'extrémité. **d.** Détail du corps d'un MWNT.  
 Encadré : agrandissement de l'image sur un côté du NTC afin de mieux visualiser les feuillets

Les NTC synthétisés à partir d'un film de 4 nm de cobalt possèdent une morphologie qui diffère des MWNT qui viennent d'être décrits. A partir d'une vue d'ensemble présentée par MET, on remarque que ces NTC sont de manière générale très ondulés (Figure 28a). Les images à fort grossissement des ces structures montrent des MWNT assez bien graphitisés mais possédant de nombreux coudes (Figures 28b et 28c -flèche), l'angle de vue du coude étant décalé de  $90^\circ$  sur les deux images. Les NTC possèdent un diamètre compris entre 10 et 25 nm et le nombre de parois varie entre 10 à 25. Les NTC analysés possèdent parfois des bifurcations très marquées qui provoquent des discontinuités sur l'ensemble des parois (Figure 28d -flèche). Certaines structures présentent aussi des particules confinées dans le cœur. (Figure 28d). Il s'agit du catalyseur qui s'est fractionné au cours de la croissance. On note finalement les nombreux défauts structuraux de ces MWNT qui peuvent être en partie imputés aux nombreuses ondulations le long de l'axe.



**Figure 28** Images MET des structures synthétisées à l'aide de 4 nm de cobalt :  
**a.** Vue d'ensemble de MWNT **b-c.** MWNT ondulés **d.** Détail du corps d'un MWNT. Les zones sombres correspondent aux particules de cobalt.

Les particules observées au sommet des MWNT possèdent un diamètre faible et semblent peu facettées. Cela contraste avec les particules catalytiques observées sur les longs MWNT, synthétisés à partir des films épais de 18 nm (Figure 27). La morphologie des NTC et leur vitesse de croissance sont donc corrélés avec la taille du catalyseur. Les particules de grande dimension ( $\gg 20$  nm) supportent la croissance de longs MWNT très bien cristallisés alors que les particules de faible dimension ( $< 20$  nm) ont tendance à supporter la croissance de MWNT courts, très ondulés, et possédant de nombreux défauts structuraux (Figure 29). Nous retrouvons donc le même comportement déjà observé lors de l'étude du nickel comme catalyseur.



**Figure 29** Morphologies de NTC synthétisés à partir de particules **a.** sphériques **b.** polygonales

Une hypothèse permet d'expliquer ces différents comportements de croissance. Elle considère un état physique différent des particules en fonction de leur taille. Les catalyseurs de grande dimension seraient à l'état solide [Helveg 2004], alors que les plus petites particules seraient liquides ou du moins, posséderaient des atomes beaucoup plus mobiles. Un état cristallin du catalyseur favoriserait la structuration du carbone sous forme de nanotube, et ainsi conduirait à une vitesse de croissance élevée. Un catalyseur à l'état liquide ou quasi-liquide, serait moins à même de structurer le carbone sous forme tubulaire.

### III.2.4 Bilan de l'étude des catalyseurs pour la synthèse de MWNT

Les trois catalyseurs (nickel, fer et cobalt) étudiés dans cette partie ont permis la synthèse de MWNT orientés perpendiculairement au substrat à des températures de synthèse relativement basse (600°C). Le cobalt et le nickel ont un comportement similaire pour la croissance des MWNT. Des films catalytiques peu épais (< 4 nm) donnent lieu à la croissance de MWNT courts (< 1 µm) qui présentent un aspect ondulé. Les films plus épais conduisent à la synthèse de longs MWNT (> 2 µm) et très bien cristallisés (Figure 29). Notons que c'est avec le cobalt que les plus longs MWNT ont pu être observés (5,5 µm).

Le fer donne des résultats assez différents par rapport au nickel et au cobalt, et conduit à la croissance d'un « tapis » dense de NTC (film de NTC) très dispersés en longueur. Cette caractéristique est attribuée à la distribution en taille très large des nano-particules de fer formées après recuit. Parmi les structures synthétisées avec le fer, des NTC remplis de métal ont été observés. La croissance de ce type de structure s'explique notamment par la présence de particules catalytiques de grande dimension (> 50 nm) et la capacité que possède le fer pour remplir par capillarité le canal des NTC [Grobert 1999].

Notons que tous les MWNT synthétisés et regroupés dans cette partie se présentent sous la forme d'un « film mince » de NTC. Ils peuvent donc être analysés à un niveau global sans manipulations supplémentaires. C'est ce qui est proposé dans la partie suivante qui présente une étude spectroscopique des MWNT.

## III.3 - Etude spectroscopique des MWNT

Dans cette partie, la composition des MWNT, leur structure et l'environnement chimique sont étudiés en corrélant diverses techniques spectroscopiques travaillant à une échelle locale (EELS) ou macroscopique (Raman, XPS, UPS, ERDA).

### III.3.1 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

Les images réalisées par microscopie électronique à transmission ne permettent pas d'évaluer de manière précise le niveau de graphitisation des parois des MWNT. En effet, cette analyse permet seulement de détecter des défauts de structure à un niveau atomique. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) est en cela une méthode intéressante puisqu'elle permet d'intégrer un signal sur de nombreuses parois ( $\sim 10 \text{ nm}^2$ ) et ainsi de discuter sur l'ordre local des MWNT de manière objective.

Les spectres EELS au seuil du carbone présentent deux contributions principales : i) un pic situé à  $\sim 285 \text{ eV}$  ( $C_1$ ) correspondant aux transitions entre le niveau de cœur  $1s$  et le niveau anti-liant  $\pi^*$  est relatif à l'hybridation  $sp^2$  ii) une bande qui commence à  $291 \text{ eV}$  due aux transitions entre le niveau  $1s$  et les niveaux anti-liants  $\sigma^*$ . A  $291 \text{ eV}$ , la présence d'un pic ( $C_2$ ) peut être observée pour des structures graphitiques faiblement incurvées [Suenaga 2001], dont font partie les MWNT [Stephan 1996]. Notons que les pics  $C_1$  et  $C_2$  sont d'autant mieux définis que les états de la bande de conduction sont localisés, *i.e.* que les MWNT possèdent un ordre local élevé.

Le degré de graphitisation (ordre local) des nanotubes de carbone peut s'estimer en considérant la nature des liaisons observées. Pour des parois parfaitement graphitisées, le carbone est uniquement hybridé  $sp^2$ . La perte de cette structure graphitique s'observe lorsque s'accroît le nombre de carbone à caractère  $sp^3$ . La figure 30 présente les spectres EELS de deux structures carbonées caractéristiques : du carbone amorphe (membrane amorphe de la grille MET) et du HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite). Les pics  $C_1$  et  $C_2$  du HOPG sont facilement distingués, à l'opposé du carbone amorphe qui ne présente qu'une composante  $C_1$  faiblement marquée.

Notons que la structure du spectre dans la région des transitions vers  $\sigma^*$  dépend de l'orientation de l'échantillon, ici des plans graphitiques vis-à-vis du faisceau d'électrons. Pour les NTC, on peut considérer que le rayon de courbure moyen ne varie pas pour un diamètre donné. Mais, selon leur diamètre et la position du faisceau électronique par rapport au NTC (sur le bord ou au centre des NTC), le spectre est modifié dans la zone  $\sigma^*$ , ce qui affecte le rapport  $\pi^*/\sigma^*$  [Stephan 2001]. Afin de s'affranchir de cet effet et ainsi, de pouvoir comparer les spectres EELS de différents NTC entre eux, tous les NTC étudiés ont un diamètre constant avec le faisceau d'électrons positionné sur le bord des NTC. Par conséquent, les parois des NTC seront parallèles au faisceau électronique lors de l'analyse.

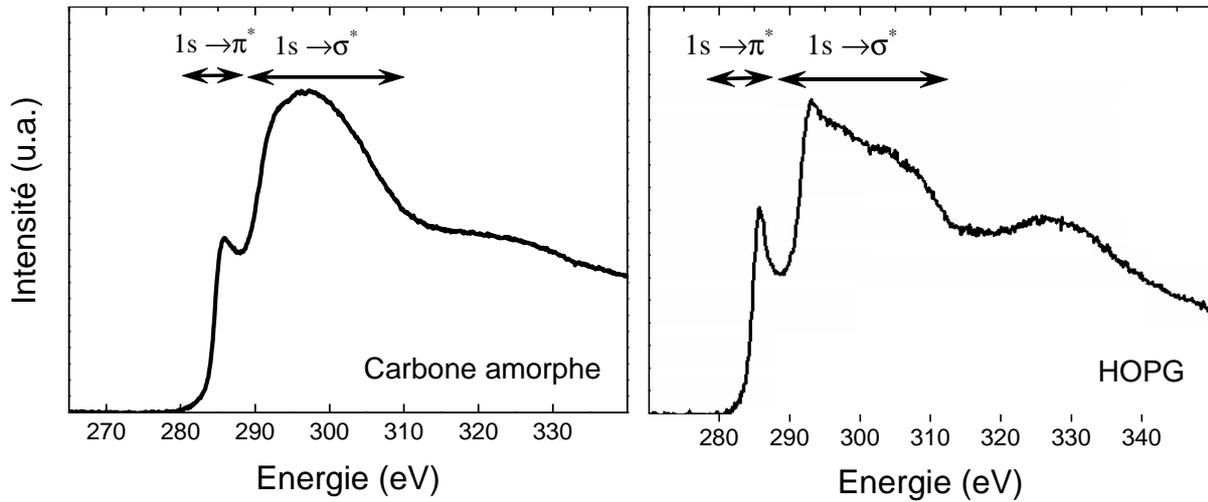


Figure 30 Spectres EELS du carbone amorphe et du carbone pyrolytique orienté (HOPG)

Les spectres des NTC synthétisés à partir du nickel (4,5 nm), cobalt (3 nm) et fer (1,3 nm) sont présentés sur la figure 31. Ces trois spectres ont une allure très proche du spectre obtenu avec l'HOPG et différent de celui du carbone amorphe par la présence de pic  $C_2$ . Cela prouve que les parois des MWNT possèdent un ordre local élevé. On observe quelques différences entre les trois MWNT analysés. En effet, les pics  $C_1$  et  $C_2$  des MWNT synthétisés à partir du fer sont moins marqués par rapport aux autres MWNT. Ces résultats montrent que ces nanotubes présentent plus de défauts structuraux. Au contraire, les MWNT obtenus à partir du cobalt et du nickel présentent des spectres quasi identiques, très proches du spectre de l'HOPG, ce qui traduit une très bonne graphitisation. L'analyse EELS montre à nouveau des différences intrinsèques entre le fer et les deux autres catalyseurs (cobalt et nickel). Ces dissimilitudes ont déjà été observées, lors des études concernant la préparation du catalyseur (III.1) et la croissance de nanotubes (III.2).

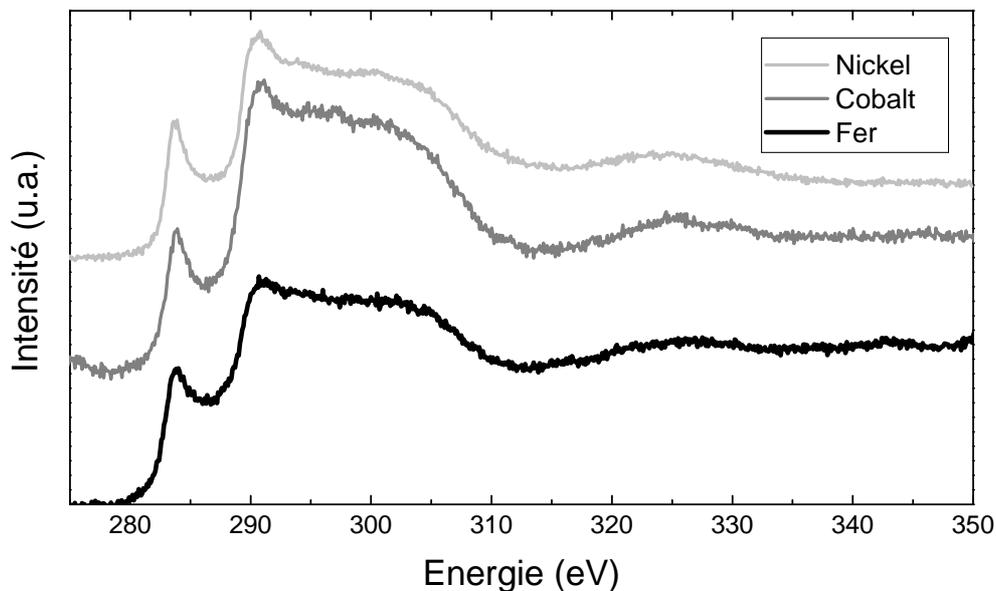


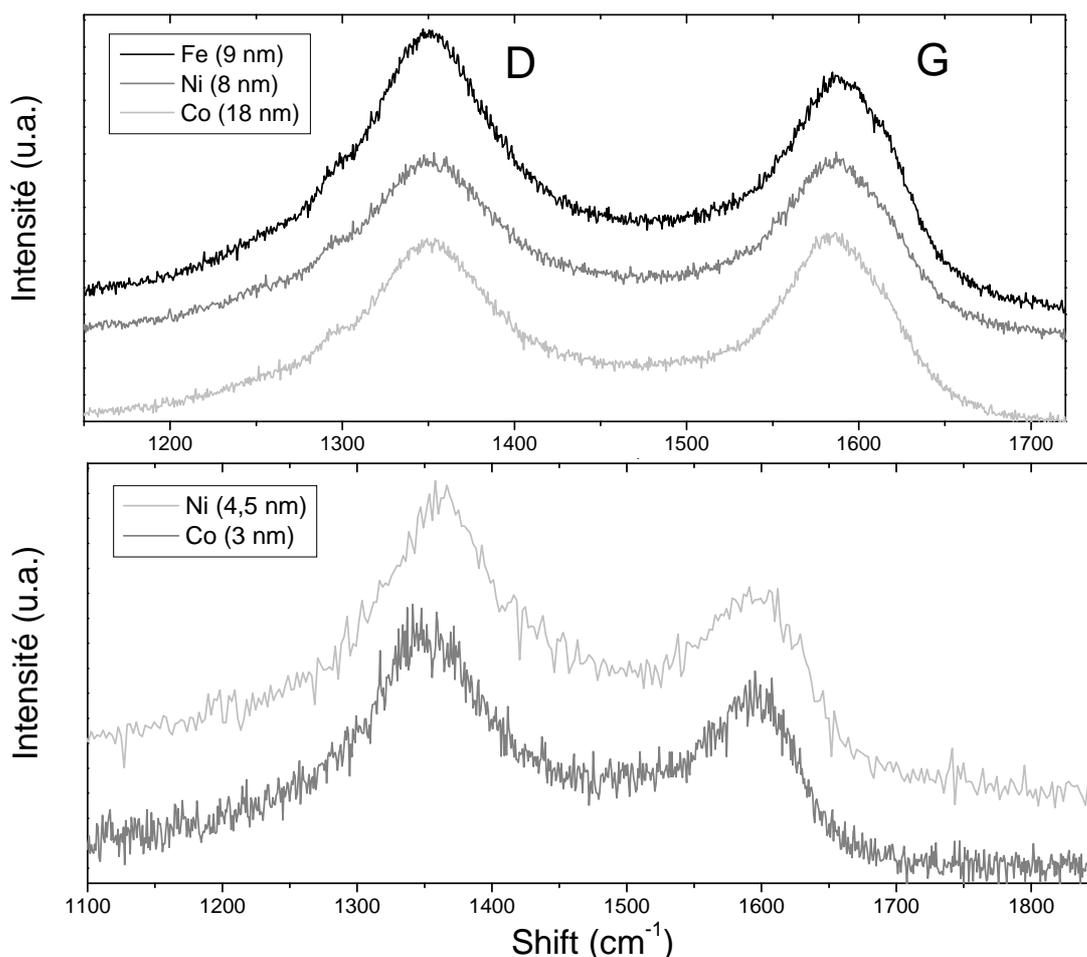
Figure 31 Spectres EELS des MWNT synthétisés à 700°C à partir de nickel (4,5 nm), cobalt (3 nm) et de fer (1,3 nm)

### III.3.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman consiste à enregistrer la diffusion inélastique d'un rayonnement monochromatique, généralement laser. Lorsque ce rayonnement interagit avec la matière, il va être principalement diffusé élastiquement, mais une partie peut, par diffusion inélastique, transférer une fraction de son énergie pour provoquer des transitions entre les niveaux de vibrations des liaisons [Colthup 1990].

Le spectromètre micro Raman utilisé dans cette étude est un *Jobin-Yvon T64000*, avec comme onde excitatrice un laser Argon ( $\lambda=514,5$  nm). Les NTC analysés sont orientés parallèlement au faisceau laser du micro Raman et n'ont subi aucun traitement après leur synthèse.

Pour cette étude, la zone intéressante est comprise entre  $950$  et  $1700$   $\text{cm}^{-1}$ . Elle contient deux bandes principales D et G qui permettent d'évaluer le degré de graphitisation des MWNT de manière globale. La bande G, qui dérive du mode  $E_{2g}$  du graphite, est localisée vers  $1595$   $\text{cm}^{-1}$  et est attribuée aux liaisons de type aromatique du carbone. La bande D située vers  $1350$   $\text{cm}^{-1}$  rend compte du désordre et des défauts présents dans une structure graphitique aromatique. En pratique, c'est le rapport des intensités des bandes D et G qui est considéré ( $I_D/I_G$ ) [Ferrari 2000]. Plus ce rapport est grand, plus le désordre du matériau carboné considéré est important.



**Figure 32** Spectres Raman des MWNT synthétisés à  $600^\circ\text{C}$  à partir de nickel, cobalt et de fer

Les spectres Raman des MWNT synthétisés à partir du cobalt, du nickel et du fer sont présentés sur la figure 32. Les rapports  $I_D/I_G$  mesurés sur les MWNT obtenus avec les films catalytiques épais ( $>7$  nm) de nickel et de cobalt sont respectivement de 1 et de 0,99. Pour les MWNT obtenues avec 9 nm de fer, le rapport d'intensité est plus important (1,12). Le désordre local est donc plus important sur l'échantillon comportant les MWNT catalysés par le fer. Cette observation confirme, à une échelle macroscopique, les résultats obtenus par EELS à un niveau local.

Les spectres Raman des MWNT synthétisés à partir de 4,5 nm de nickel et 3 nm de cobalt sont présentés sur la figure 32. Ces spectres sont beaucoup plus bruités que les précédents à cause de la faible longueur des MWNT analysés et donc à une quantité de diffuseur moins importante. Cependant, les bandes D et G se distinguent clairement et le rapport des intensités  $I_D/I_G$  mesuré est respectivement de 1,26 et 1,18 pour le nickel (4,5 nm) et le cobalt (3 nm). Les MWNT analysés ici présentent donc un désordre local légèrement plus important que les MWNT catalysés à partir de films catalytiques épais ( $>5$  nm). Cela est en bon accord avec les observations MET reportées dans la partie III.2.3. Les MWNT courts et ondulés synthétisés à partir des films catalytiques les plus minces possèdent plus de défauts que les MWNT longs obtenus à partir de films plus épais.

### III.3.3 Spectroscopie de photoélectrons de rayons X et ultraviolets

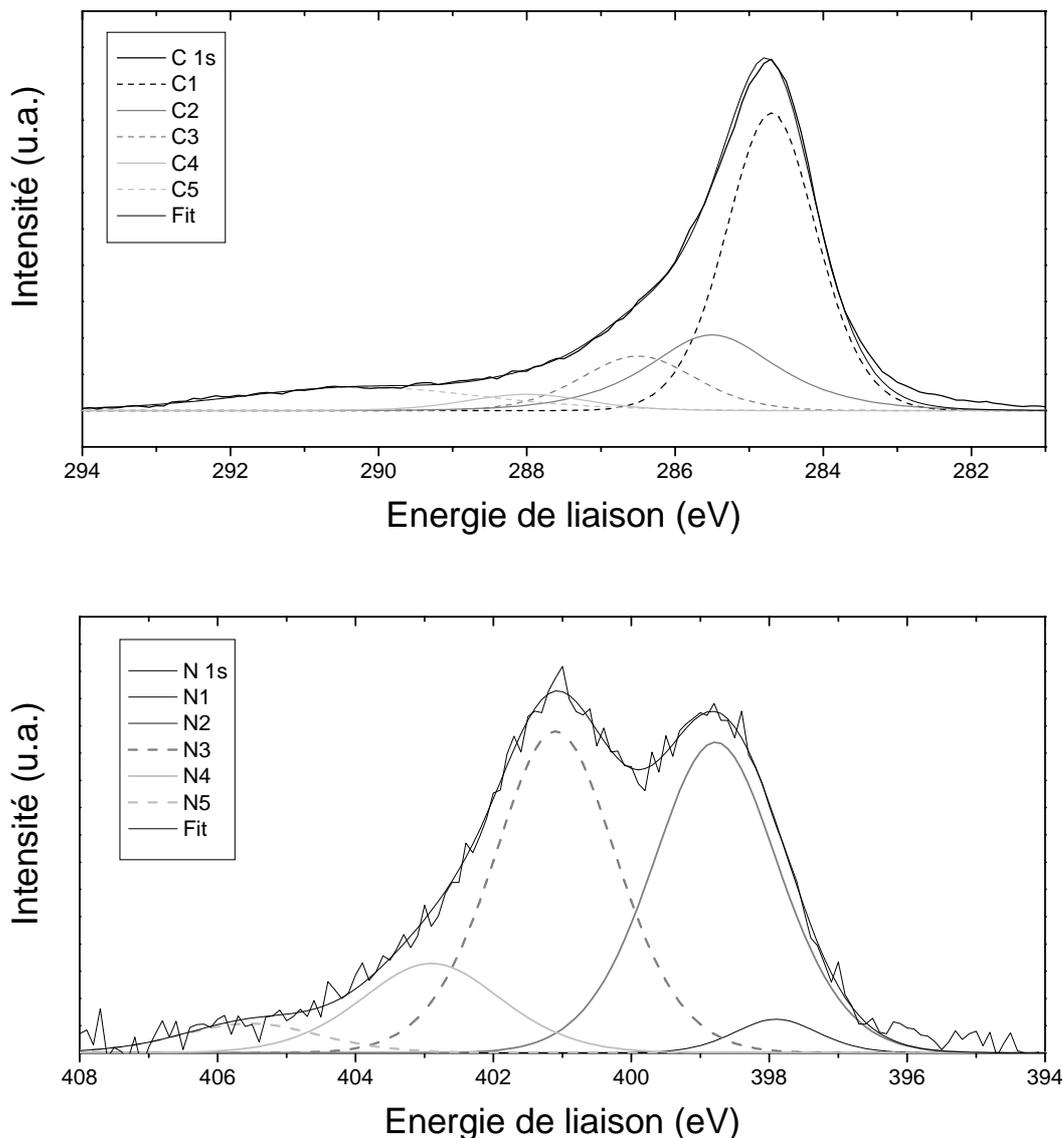
#### III.3.3.a Analyse des MWNT par XPS

Les MWNT synthétisés à partir de 18 nm de cobalt ont été analysés par XPS *ex situ*. Le spectre large révèle la présence d'azote en faible quantité (5,5 %at.) qui démontre une incorporation de l'azote dans les MWNT synthétisés à partir du mélange  $C_2H_2/NH_3$ . Afin d'étudier l'environnement chimique du carbone et de l'azote dans la structure, les spectres du niveau de coeur du carbone C 1s et de l'azote N 1s ont été enregistrés à température ambiante. La décomposition des spectres est présentée sur la figure 33.

Le pic C 1s du carbone comprend cinq composantes.  $C_1$  (284,7 eV) et  $C_2$  (285,5 eV) sont relatives aux atomes de carbone liés entre eux et hybridés  $sp^2$  et  $sp^3$  (cf. III.1.1). Notons, que les énergies associées aux liaisons simples C-N peuvent aussi être définies dans la zone correspondant à  $C_2$  [Rodil 2004]. Les composantes  $C_3$  et  $C_4$  situées à 286,5 eV et 288 eV sont attribuées aux liaisons avec l'azote.  $C_3$  correspond aux liaisons doubles C=N et  $C_4$  aux atomes de carbone pontés par deux atomes d'azote N-C-N [Point 2006]. La dernière composante  $C_5$ , localisée à 290,2 eV, est très large et traduit la présence d'oxygène dans de multiples configurations (C-O, C=O).

Le spectre de l'azote présente cinq composantes (Figure 33). La première, à 397,9 eV est attribuée au nitrure de cobalt (cf. III.1.1). La seconde contribution,  $N_2$  (398,8 eV), peut correspondre à de l'azote hybridé  $sp^3$  lié à du carbone  $sp^3$  [Souto 1998] ou bien à de l'azote hybridé  $sp^2$  dans une configuration de type pyridinique [Rodil 2004][Lenormand 2001][Souto 1998].  $N_3$  (401 eV) est relatif à l'azote en substitution dans le réseau graphitique [Rodil 2004][Souto 1998].  $N_4$  (402,9 eV) peut être attribué à des liaisons simples avec l'oxygène N-O [Hellgren 2005] ou bien à la présence d'une paire d'azote pontée par un ou deux atomes de

carbone [Point 2006]. La dernière composante (405,4 eV) est relative à des liaisons doubles de type N=O.



**Figure 33** Spectre XPS des pics C 1s du carbone et N 1s de l'azote des MWNT synthétisés à partir d'un film de cobalt (18 nm)

Le tableau 4 regroupe les pourcentages relatifs des différents environnements chimiques du carbone et de l'azote dans les MWNT. Les contributions du carbone de type  $sp^2$  et  $sp^3$  sont de l'ordre de 54 % et de 23 %. La valeur élevée du taux de carbone  $sp^3$  peut être le reflet des nombreux défauts observés par MET sur les parois extérieures des nanotubes. En effet, rappelons que la majorité du signal XPS provient de l'extrême surface. Les liaisons avec l'azote ( $C_3+C_4$ ) concernent environ 16 % des atomes de carbone. Cette valeur est très supérieure au taux d'azote estimé à 5,5 % à partir des facteurs de transmission des éléments considérés. Cela signifie que d'autre type de liaisons sont à considérer dans la plage des énergies correspondant à un environnement azoté. Il peut s'agir de liaisons simples avec l'oxygène notamment. Les liaisons qui ne peuvent être attribuées qu'aux liaisons carbone-oxygène sont présentes à hauteur de 12,4 %.

**Tableau 4** Pourcentages relatifs des différents environnements chimiques du carbone et de l'azote dans les nanotubes de carbone multi-feuillets. La température indiquée correspond au recuit lors de la mesure XPS.

	<b>C1 ou N1</b>	<b>C2 ou N2</b>	<b>C3 ou N4</b>	<b>C4 ou N4</b>	<b>C5 ou N5</b>
<b>%C<sub>x</sub> dans C 1s MWNT (25°C)</b>	52,5 %	20,3 %	12,2 %	3,8 %	11,8 %
<b>%C<sub>x</sub> dans C 1s MWNT (300°C)</b>	49,8 %	19,9 %	13,3 %	4,4 %	12,6 %
<b>%N<sub>x</sub> dans N 1s MWNT (25°C)</b>	2,8 %	39,9 %	40,3 %	12,6 %	4,2 %
<b>%N<sub>x</sub> dans N 1s MWNT (300°C)</b>	0 %	39,1 %	43,1 %	12,1 %	4,9 %

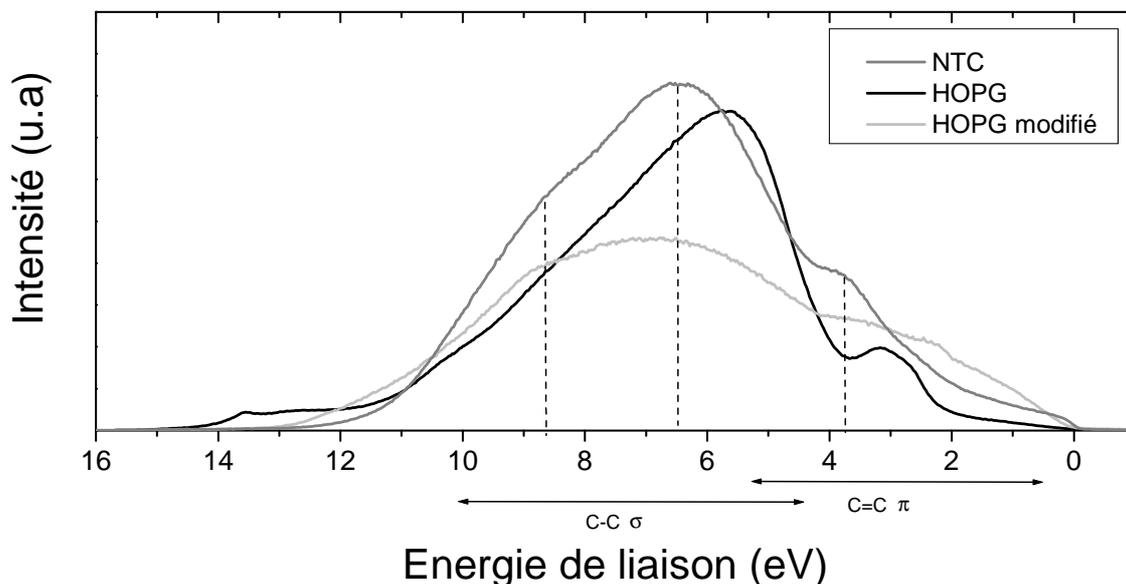
Les MWNT ont été soumis à un recuit afin d'évaluer la stabilité de la structure et de l'incorporation d'azote. Le recuit, d'une durée de 30 minutes, est réalisé dans la chambre XPS à 300°C. En comparant les pourcentages des composantes N<sub>x</sub> dans le pic N 1s, le tableau 4 montre que le recuit n'a que très peu d'impact. En effet, les pourcentages relatifs aux différentes contributions sont quasiment identiques. Les composantes du pic C 1s sont elles aussi inchangées après le recuit. Aucune restructuration de l'azote dans la structure n'a lieu. Le taux d'azote reste par ailleurs inchangé (5,6 %at.). Seule la composante correspondant au nitrure de cobalt (N<sub>1</sub>), déjà très faible avant le recuit (~3%), disparaît avec la température. Ce comportement était déjà observé lors du recuit des films catalytique de nitrure de cobalt.

### III.3.3.b Analyse des MWNT par spectroscopie de photoélectrons UV (UPS)

La spectroscopie de photoélectrons de rayons ultraviolets est une analyse basée sur le même principe que l'XPS, présentée dans le chapitre II. Cependant, la source d'irradiation n'est pas un rayonnement X mais ultraviolet. Les photons incidents qui proviennent d'une raie d'hélium possèdent ainsi une énergie  $h\nu$  beaucoup plus faible (He I : 21,2 eV). Seuls les électrons très faiblement liés peuvent donc être éjectés du matériau. L'UPS permet ainsi de sonder les états de la bande de valence des matériaux. Les spectres obtenus sur les NTC proviennent des transitions entre les états  $\sigma$  et  $\pi$  vers le continuum (vide). Ils donnent donc une information sur la graphitisation des structures via l'analyse des états  $\pi$ . Par ailleurs, dans le cas de MWNT dopés, ils permettent de discuter de l'influence de l'azote sur la densité d'état de la bande de valence.

Les MWNT synthétisés à partir de 3 nm de cobalt ont été analysés dans cette partie. Leur spectre est comparé avec deux références : i) HOPG (Graphite hautement orienté) ii) HOPG préalablement amorphisé dans une chambre de préparation à l'aide d'un plasma d'argon de 5 minutes. Le niveau de Fermi est fixé arbitrairement à 0 eV. Le spectre de l'HOPG présente deux composantes principales. La première est située vers 3 eV et est associée aux liaisons  $\pi$  entre deux atomes de carbone. La seconde, plus large et asymétrique est localisée autour de 5,5 eV et est relative aux liaisons  $\sigma$ . Pour le HOPG amorphisé, on remarque que les deux bandes sont élargies, et que la bande correspondante aux liaisons  $\sigma$  est décalée vers les plus

grandes énergies ( $\sim 7$  eV). L'élargissement des bandes montre que les états électroniques sont moins bien définis et que l'ordre local se dégrade (amorphisation).



**Figure 34** Spectres UPS de MWNT synthétisés à partir de 3 nm de cobalt (comparé avec le HOPG)

Le spectre des MWNT présente trois contributions :

- Une bande située à 3,7 eV dans la plage des liaisons  $\pi$  C-C. Celle-ci est décalée de 0,5 eV par rapport au HOPG.
- Deux contributions localisées à 6,5 et 8,6 eV dans la région correspondant aux liaisons  $\sigma$  C-C.

La présence d'un épaulement assez marqué à 3,7 eV confirme que les structures analysées sont bien graphitisées et possèdent une hybridation  $sp^2$  marquée. Cependant, les deux contributions observées dans la plage d'énergie des liaisons  $\sigma$  C-C sont plus proches du spectre du HOPG amorphisé que de celui du HOPG non modifié. La structure MWNT possède donc une bande de valence intermédiaire entre les deux structures de référence proposées.

Notons que le décalage de la bande  $\pi$  C-C, n'est pas observé dans la littérature. Les résultats qui y sont reportés présentent la bande  $\pi$  C-C à 3 eV, indifféremment pour le graphite et les NTC [Chen, P. 2000]. Il est possible que ce décalage soit dû à la présence de l'azote dans la structure via son doublet non liant (Tableau 5) [Souto 1998]. Il est par contre difficile de conclure, à partir de ces spectres, quant à l'environnement chimique de l'azote dans le MWNT, les plages d'énergie caractéristiques étant superposées à celle du graphite (Tableau 5).

**Tableau 5** Plage d'énergie des états de la bande de valence de carbo-nitrure [Souto 1998]

	<b>C=C <math>\pi</math></b>	<b>C-C <math>\sigma</math></b>	<b>C=N <math>\pi</math></b>	<b>C-N <math>\sigma</math></b>	<b>N doublet</b>
<b>Energie</b>	0 ~ 5 eV	4 ~ 12 eV	~ 7,1 eV	9,5 ~ 11 eV	4,5 eV

### III.3.3.c Bilan de l'étude par spectroscopie de photoélectrons

L'analyse par XPS a démontré que les MWNT synthétisés avec le cobalt contiennent de l'azote à hauteur de 5,5 %at., celui-ci étant majoritairement inséré dans la structure aromatique sous une configuration de type pyridine ou en substitution du carbone. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle mesurée lors de la thèse de S. Point sur des NTC synthétisés à l'aide d'autres catalyseurs tels le nickel, le palladium et le fer [Point 2005]. Cela montre que le taux d'incorporation est indépendant du catalyseur employé pour la croissance. Par ailleurs, un recuit des structures a permis de mettre en évidence la stabilité des MWNT et de l'incorporation de l'azote avec la température (<300°C).

A travers l'analyse du HOPG, nous avons mis en évidence la bonne dynamique de l'UPS pour évaluer l'ordre local des structures carbonées. Il est montré que la structure des MWNT typiquement  $sp^2$  possède une composante amorphe non négligeable, en accord avec les résultats obtenus par Raman.

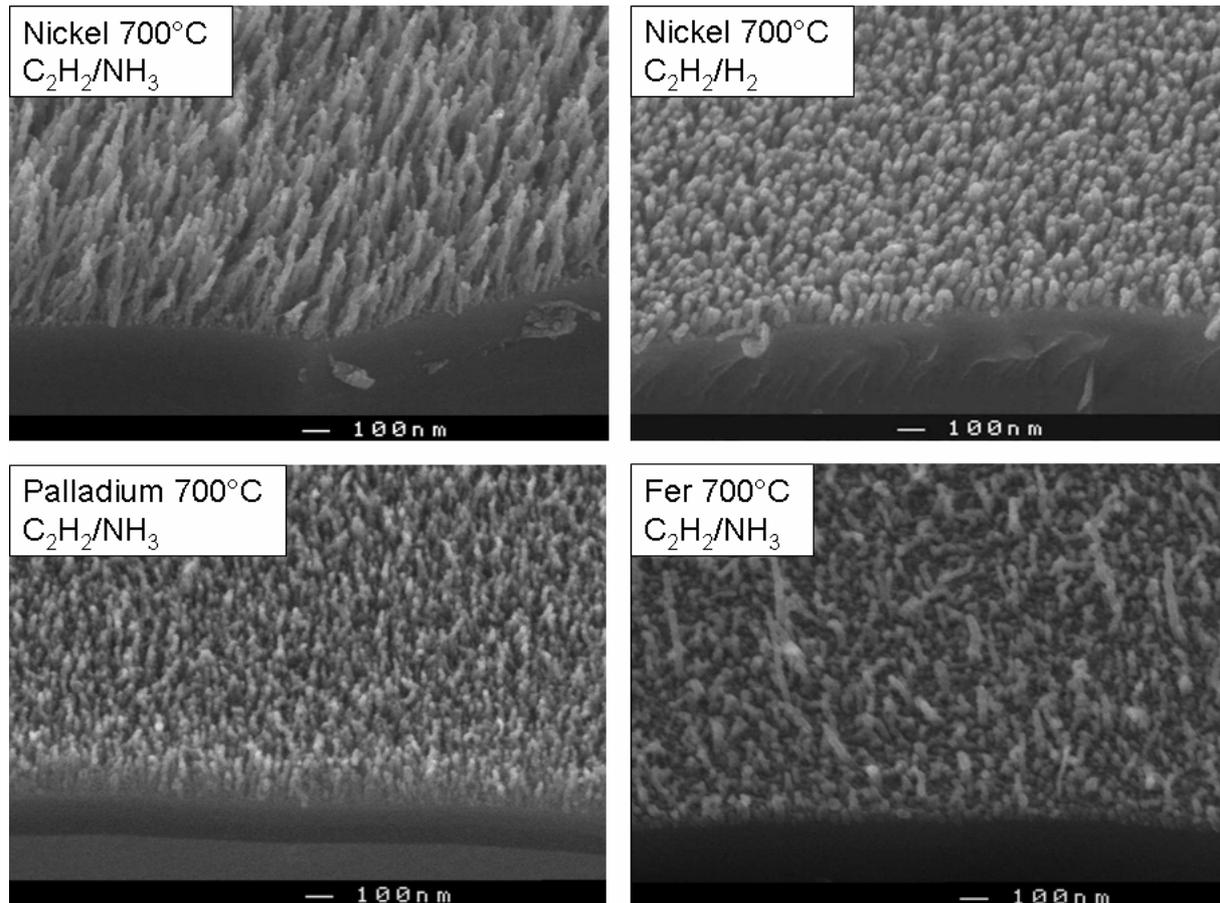
## III.3.4 Analyse des MWNT par détection des atomes de recul (ERDA)

### III.3.4.a Analyse quantitative

Dans cette partie nous nous intéressons à une analyse globale des « tapis » de MWNT par ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). Notons que cette spectroscopie permet de quantifier l'hydrogène présent dans les films. Outre la détection de l'hydrogène, l'ERDA permet aussi de quantifier l'ensemble des éléments légers (C, N, O). L'influence de différents paramètres de synthèse, à savoir, la température, le catalyseur ainsi que le gaz diluant ( $H_2$  ou  $NH_3$ ) sur les pourcentages atomiques ont été étudiés. Les cinq échantillons analysés par ERDA ont été réalisés dans les conditions explicitées ci-après :

1. Catalyseur : Ni (4 nm), Température : 700°C, Mélange gazeux : 1:4  $C_2H_2/NH_3$ .
2. Catalyseur : Ni (4 nm), Température : 600°C, Mélange gazeux : 1:4  $C_2H_2/NH_3$ .
3. Catalyseur : Ni (4 nm), Température : 700°C, Mélange gazeux : 1:11  $C_2H_2/H_2$ .
4. Catalyseur : Palladium (3 nm), Température : 700°C, Mélange gazeux : 1:4  $C_2H_2/NH_3$ .
5. Catalyseur : Fer (1,7 nm), Température : 600°C, Mélange gazeux : 1:4  $C_2H_2/NH_3$ .

Les différents échantillons analysés possèdent des morphologies bien distinctes et sont présentés sur la figure 35.



**Figure 35** Morphologie des principaux échantillons analysés par ERDA (MEB –inclinaison : 45°)

Les spectres ERDA obtenus à partir de ces échantillons sont montrés sur les figures 36 et 37. Ils se présentent sous forme de profils de concentration des éléments légers : carbone, azote, hydrogène et oxygène. Les concentrations atomiques relatives des éléments sont représentées en fonction de la profondeur  $e$  sondée. L'origine de l'abscisse (0) correspond à l'interface entre les NTC et le milieu extérieur. L'épaisseur du film mesurée par l'ERDA peut être estimée à partir de la dérivée du profil du carbone (présentée au-dessus des différents profils  $-d(\%C)/d(e)$ ). Cependant, dans le cas d'un film très poreux, composé de nanotubes, la profondeur indiquée n'est pas absolue mais dépend de la densité surfacique du film. Cette caractéristique sera expliquée et développée dans la section III.3.4.b.

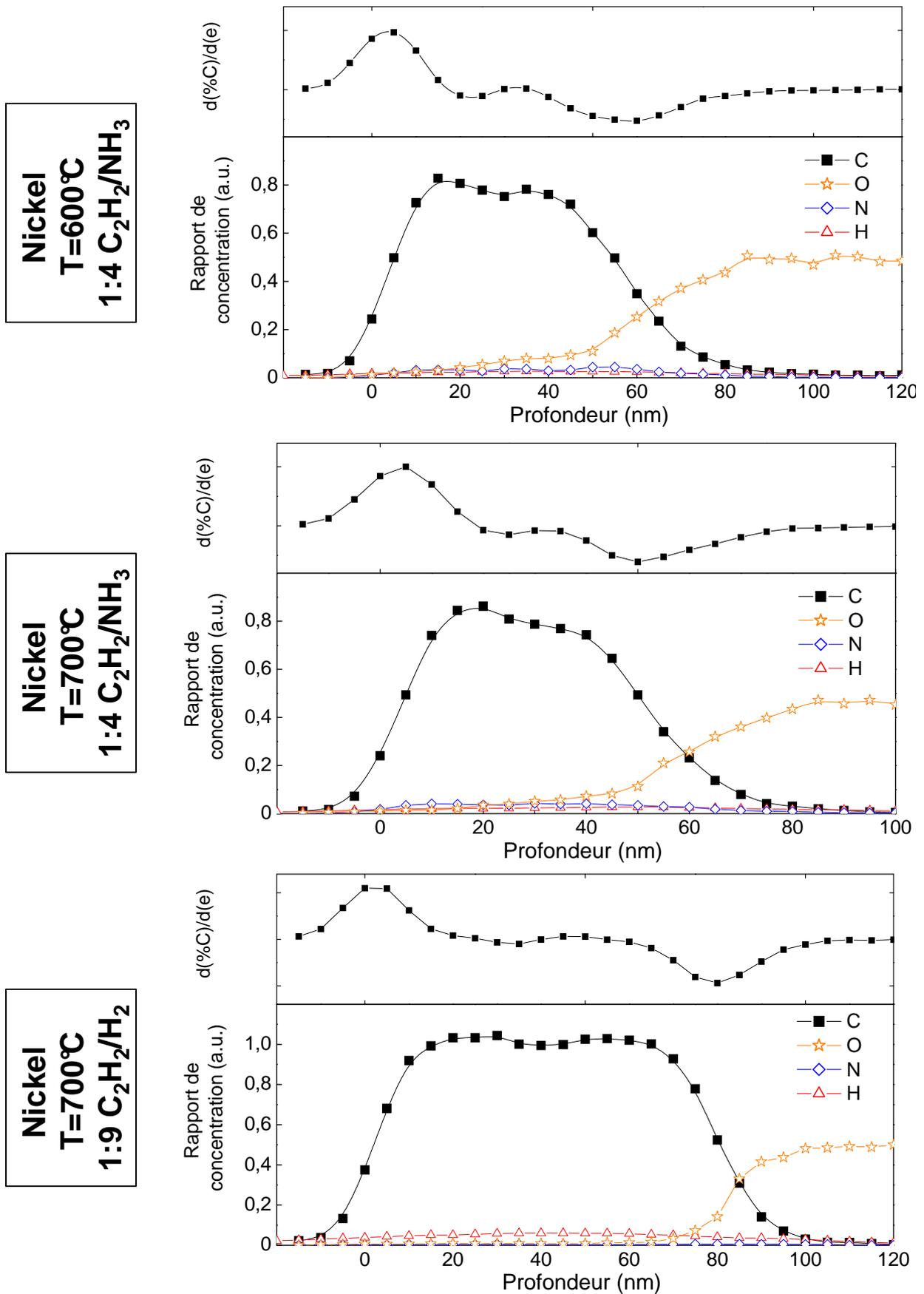


Figure 36 Spectres ERDA des films de MWNT synthétisés à partir de nickel

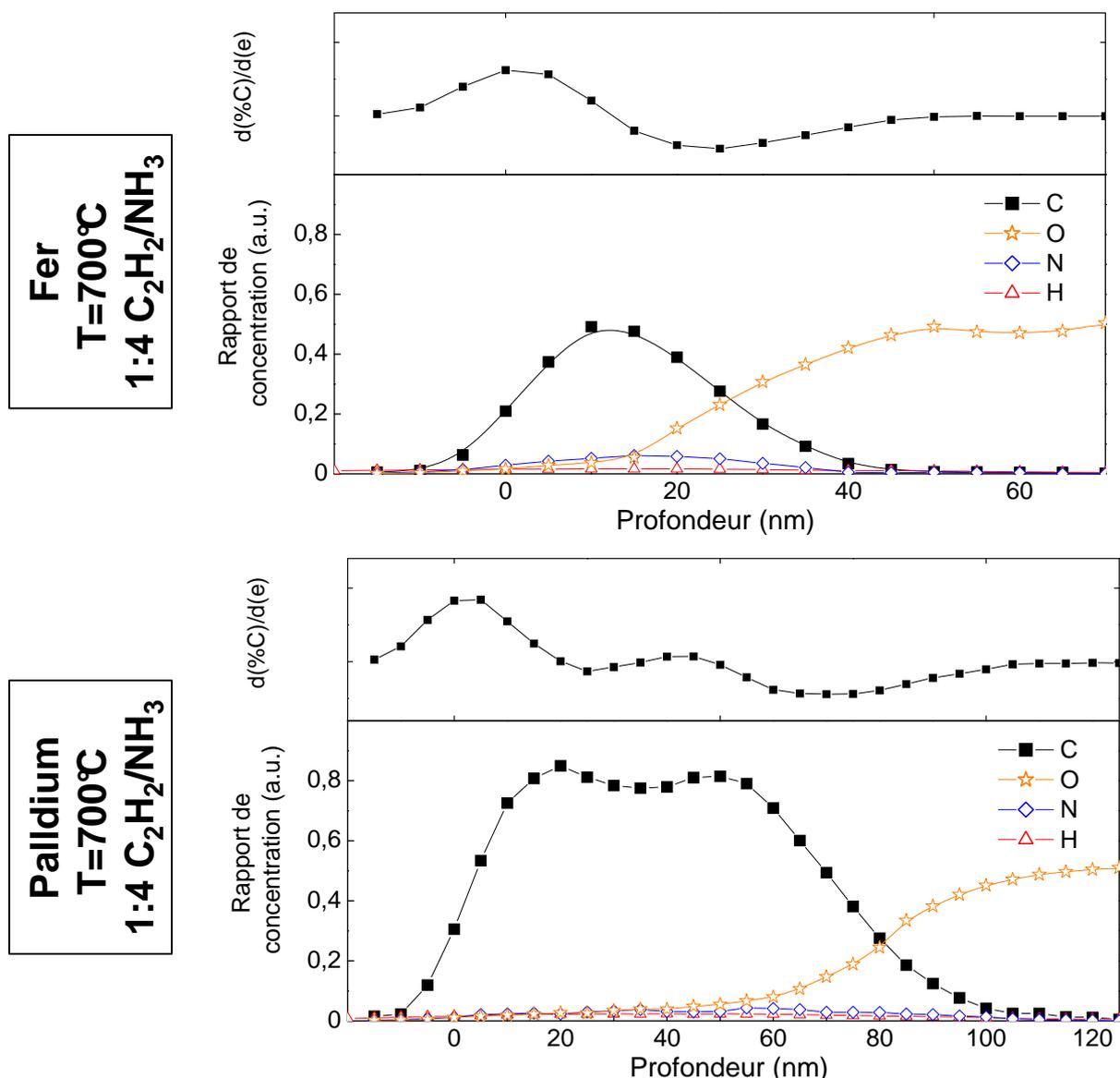


Figure 37 Spectres ERDA des films de MWNT synthétisés à partir de fer et de palladium

Les cinq spectres ERDA présentés figures 36 et 37 possèdent une apparence similaire. Les profils du carbone ont l'allure d'un créneau, qui correspond en quelque sorte à une image du « film » de MWNT analysé. Les flancs de ces profils sont cependant peu abrupts. Cet aspect est expliqué par la limite en résolution du système de détection, de la distribution en énergie des ions incidents et surtout par l'interface non abrupte due à la disparité de longueur des NTC. En effet les NTC n'ont pas exactement la même longueur, spécialement dans le cas du film synthétisés à partir du fer.

Le profil de l'oxygène commence à croître lorsque celui du carbone commence sa décroissance. L'augmentation de l'oxygène correspond donc à la détection du substrat en  $\text{SiO}_2$ . On peut donc approximativement localiser l'interface MWNT/substrat lorsque les deux profils (C & O) se croisent. L'apparition de l'oxygène se fait de manière progressive et non abrupte, ceci est dû aux raisons mentionnées plus haut.

Les concentrations relatives en azote et en hydrogène apparaissent très faibles. Elles ne sont significatives que lorsque la concentration relative du carbone est maximale. Cette corrélation avec le spectre du carbone montre bien que l'azote et l'hydrogène sont incorporés

dans les MWNT (et non au niveau du substrat, par exemple dans les traces de carbone désordonné, entre les pieds des NTC).

La concentration atomique moyenne surfacique et relative des éléments présents dans le film analysé peut être déduite en intégrant les différents profils. L'intégration étant réalisée sur l'ensemble du profil, le pourcentage d'oxygène n'est pas représentatif (car provenant majoritairement du substrat) et n'a pas été pris en compte. Les résultats pour les autres éléments sont présentés dans le tableau 6. Les rapports de concentrations atomiques surfaciques N/C sont comparés avec les valeurs de concentration estimées par XPS [Point 2005].

**Tableau 6** Pourcentages atomiques relatifs du carbone de l'azote et de l'hydrogène mesurés par ERDA / XPS

Echantillon	N/C (%) ERDA	N/C (%) XPS	H/C (%) ERDA
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> ; Ni ; 700°C	6,2 ± 0,5	5,7 ± 1,1	6,2 ± 0,2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> ; Ni ; 600°C	5,3 ± 0,5	6,2 ± 1,2	6.1 ± 0,2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> ; Pd ; 700°C	4,9 ± 0,4	7,1 ± 1,4	4.4 ± 0,1
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> ; Fe ; 700°C	14,1 ± 1,6	6,3 ± 1,2	11.1 ± 0,6
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> ; Ni ; 700°C	0,6 ± 0,1	-	8 ± 0,2

Les MWNT synthétisés à partir de l'ammoniac présentent un taux d'azote mesuré par XPS qui est compris typiquement entre 5 et 7 %at. L'analyse ERDA donne des résultats similaires en ce qui concerne les nanotubes synthétisés à partir du nickel et du palladium. Pour les NTC synthétisés à partir de fer, le taux d'azote estimé par ERDA est beaucoup plus important que celui mesuré par XPS. Le signal ERDA de l'azote peut également dans ce cas provenir du carbone désordonné présent aux pieds des NTC, signal faiblement détecté par l'XPS (ce carbone désordonné est beaucoup plus présent sur l'échantillon réalisé à partir du fer). En effet, on rappelle que l'XPS est une analyse de surface alors que l'ERDA analyse l'échantillon dans tout son volume.

En résumé, la nature du catalyseur n'influe pas de manière très significative sur le taux d'azote dans les NTC. Par ailleurs, la température de synthèse ne semble pas non plus avoir d'impact sur la quantité d'azote incorporée dans les MWNT (Tableau 6).

En ce qui concerne le taux d'hydrogène, il est équivalent pour les NTC synthétisés à partir de nickel (~6 %at.) en mélange ammoniac. Pour ce même mélange de gaz, le taux est légèrement plus faible pour le MWNT synthétisés à partir de palladium (~4.5 %at.). Par contre, le taux d'hydrogène est plus élevé pour les MWNT synthétisés en mélange hydrogène (~8 %at.), et il est maximal pour les NTC synthétisé à partir de fer (~11 %at.).

En considérant que la croissance de MWNT fait intervenir les phénomènes de déshydrogénation, de diffusion du carbone atomique dans le catalyseur et de ségrégation sous une forme tubulaire, seul du carbone doit être présent dans la structure du NTC. Par ailleurs, il est difficilement envisageable que l'hydrogène se présente sous forme gazeuse à l'intérieur du canal des MWNT. Ainsi, l'hydrogène ne peut se situer qu'au niveau des parois externes des MWNT. Le taux élevé d'hydrogène tend à montrer que les parois extérieures sont recouvertes de petites unités graphitiques composées de quelques cycles aromatiques. Les images TEM

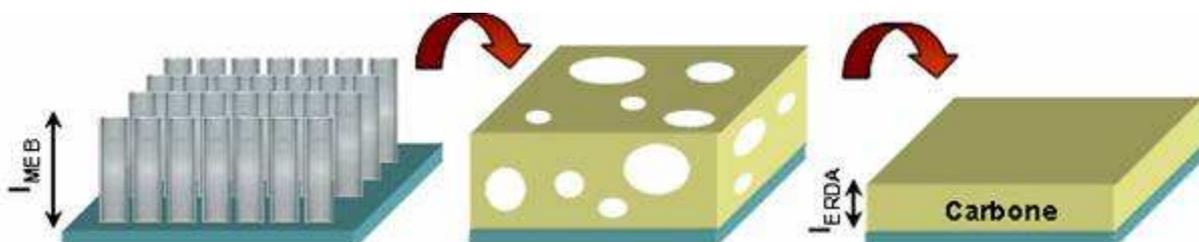
des MWNT montrent, en effet, sur les parois externes de nombreux défauts et des discontinuités (Figure 27d). L'hydrogène qui sature les liaisons pendantes aux extrémités de ces unités contribue donc de manière significative au signal ERDA. Le taux très important observé dans le cas des MWNT synthétisés à partir du fer (~11 %at.) est attribué à la faible graphitisation observée sur la majorité d'entre eux. En effet ces derniers, qui possèdent de nombreux défauts, laissent même parfois apparaître sur les parois extérieures, des voiles de graphène (Figure 25d). Il existe donc pour ces structures un plus grand nombre de liaisons saturées de type C-H.

La présence de ces liaisons C-H vient souligner les phénomènes de gravure coexistant avec ceux de dépôt dans le procédé de synthèse. Par exemple, l'hydrogène radicalaire peut former des liaisons C-H avec le nanotube ce qui peut conduire à la formation de composés volatils ( $\text{CH}_4$ ), entraînant ainsi une gravure partielle des parois extérieures.

### III.3.4.b Etude de la densité des MWNT par ERDA

Dans cette partie, nous montrons que les profils mesurés par ERDA réservent d'autres informations que la seule analyse quantitative. Le profil du carbone permet, dans certain cas, de déterminer la porosité des films et ainsi d'estimer la densité surfacique de MWNT. La démarche utilisée nécessite, pour sa compréhension, de s'intéresser à la méthode de détermination des profils de concentration, et notamment celui du carbone.

Ce profil (comme ceux des autres éléments) est calculé à partir de l'énergie des atomes de carbone éjectés de l'échantillon. Pour un angle de collection donné, l'énergie d'un atome de carbone issu d'une profondeur  $d$  dépend à la fois des énergies perdues à travers le film par l'ion incident et par l'atome éjecté lui-même. A partir du libre parcours moyen de ces deux particules dans le film, il est alors possible d'établir la profondeur  $d$  d'où est issu l'atome de carbone éjecté. Les spectres présentés figures 36-37 ont été obtenus en considérant le film analysé comme du graphite compact d'une densité de  $2.2 \text{ g.cm}^{-3}$ . Seulement, les « tapis » de MWNT sont très peu compacts et présentent de nombreux vides, à la fois entre les MWNT ainsi qu'au niveau du cœur de chaque NTC. C'est pourquoi, en réalité, le libre parcours moyen des particules dans le film est beaucoup plus grand, ce qui conduit à une sous-estimation de la profondeur dont est issu l'élément C. En fait, l'analyse d'un film de NTC par ERDA est équivalente à celle d'un film compact de carbone graphitique possédant une quantité de matière équivalente (Figure 38). Plus la densité de NTC est faible, plus l'épaisseur du film estimée par ERDA,  $l_{ERDA}$  est faible.



**Figure 38** Film de NTC et son film effectif compact. Les trois films présentés (NTC, carbone poreux et carbone compact ( $l_{ERDA} < l_{MEB}$ )) sont équivalents dans le cas d'une analyse par ERDA.

Pour interpréter la valeur de l'épaisseur du film estimée par ERDA,  $l_{ERDA}$ , il faut l'imaginer comme étant le résultat d'une compression des NTC en un film dense. Considérons

maintenant l'éjection d'un atome de carbone provenant de l'interface entre le film et le substrat dans les deux situations : pour l'échantillon de MWNT et pour son film compact équivalent de carbone dense. L'énergie perdue par l'ion incident ainsi que l'énergie perdue dans le film par l'atome de carbone éjecté sont les mêmes dans les deux configurations. En comparant l'épaisseur apparente mesurée par ERDA avec l'épaisseur réelle du film de NTC mesurée par MEB, il est donc possible d'évaluer la porosité du film de NTC et ainsi d'en déduire la densité surfacique de NTC.

Le calcul menant à la densité surfacique suit ce raisonnement :

1. L'épaisseur du film dense mesurée par ERDA est extraite du profil du carbone. Les fronts montant et descendants de ce profil n'étant pas abrupts,  $l_{ERDA}$  est obtenue à partir du minimum et maximum de la courbe dérivée.
2. Les épaisseurs des différents films de NTC mesurées par MEB ( $l_{MEB}$ ) sont récapitulées dans le tableau 7. Les films ne sont cependant pas toujours très uniformes en longueur. C'est alors la borne inférieure qui est retenue dans le calcul afin de prendre en compte les plus petits NTC (non discernables au MEB) et ainsi de minimiser l'erreur.
3. La porosité est donnée par  $1 - l_{ERDA}/l_{MEB}$ .

**Tableau 7** Caractéristiques morphologiques des NTC analysés par MEB et MET

Echantillon	Structure	Aspect/ Longueur (nm)	Diamètre moyen (nm)
$C_2H_2/NH_3$ ; Ni ; 700°C	Nanotubes	Uniforme $380 < l_{NTC} < 600$	15-20
$C_2H_2/NH_3$ ; Ni ; 600°C	Nanotubes	Uniforme $300 < l_{NTC} < 500$	15-20
$C_2H_2/H_2$ ; Ni ; 700°C	Nanotubes	Uniforme $180 < l_{NTC} < 210$	20-25
$C_2H_2/NH_3$ ; Pd ; 700°C	Nano-fibres	Uniforme $200 < l_{NTC} < 250$	15-20
$C_2H_2/NH_3$ ; Fe ; 700°C	Nanotubes	Non-uniforme $l_{NTC} < 500$	15-20

4. A partir de la porosité calculée ainsi que du diamètre moyen des NTC mesuré par MET sur les différents échantillons (Tableau 7), on estime la densité surfacique de NTC. Un modèle d'échantillon idéal, présenté en coupe figure 39, prend en compte des MWNT parfaits et orientés perpendiculairement au substrat. Ce modèle néglige la présence de catalyseur et considère la périodicité d'une cellule unitaire contenant un MWNT.

La maille élémentaire  $a$  du « super-cristal » (Figure 39) peut être déduite en calculant le rapport entre l'espace vide qui la constitue et l'espace occupé par le MWNT :

$$\frac{a^2 - \pi((d_{ext}/2)^2 - (d_{int}/2)^2)}{\pi((d_{ext}/2)^2 - (d_{int}/2)^2)} = \frac{p}{1-p} \quad (\text{II-4})$$

$$a = \left[ \frac{p \cdot \pi((d_{ext}/2)^2 - (d_{int}/2)^2)}{1-p} + \pi((d_{ext}/2)^2 - (d_{int}/2)^2) \right]^{1/2} \quad (\text{III-5})$$

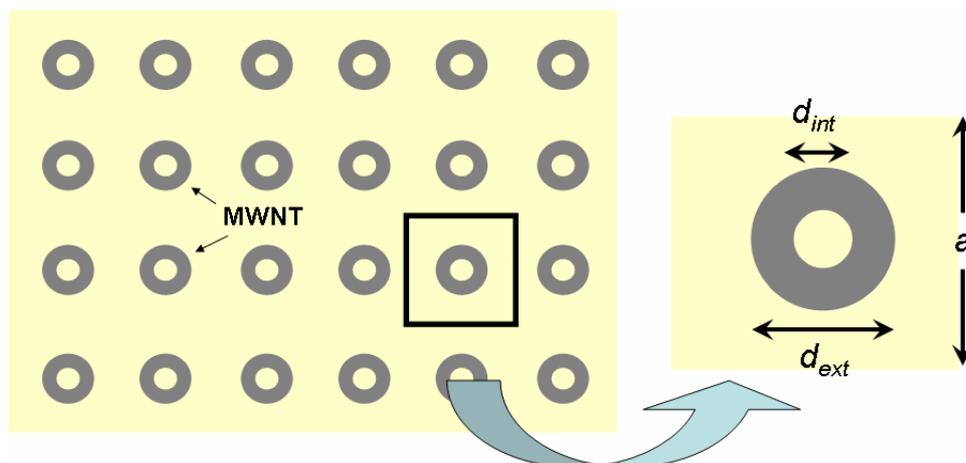


Figure 39 Modèle d'un échantillon de NTC idéal considéré pour le calcul de la densité

La densité de NTC est donc donnée par l'expression suivante :

$$D = \frac{1}{a^2} = \frac{1}{\frac{p \cdot \pi((d_{ext}/2)^2 - (d_{int}/2)^2)}{1-p} + \pi((d_{ext}/2)^2 - (d_{int}/2)^2)} \quad (\text{III-6})$$

Les résultats de porosité et de densité des MWNT sont reportés dans le tableau 8. On remarque que la porosité est très importante pour l'ensemble des échantillons (toujours supérieure à 50 %). La variation des densités des MWNT calculées est en bon accord avec ce qui est observé par MEB. En effet, les deux échantillons synthétisés, l'un avec du palladium, l'autre avec du nickel en mélange  $C_2H_2/H_2$ , sont beaucoup plus compacts que les trois autres analysés et conduisent effectivement à une densité supérieure. Quant aux NTC synthétisés à partir du fer, on retrouve bien la densité la plus faible de NTC, en accord avec les observations MEB.

Tableau 8 Porosité et densité surfacique estimées à partir des analyses ERDA

Echantillons	$l_{ERDA}$ (nm)	$l_{MEB}$ (nm)	Porosité	$d_{ext}$ (nm)	$d_{int}$ (nm)	$a$ (nm)	Densité des NTC ( $NTC \cdot \mu m^{-2}$ )
$C_2H_2/NH_3$ ; Ni ; 700°C	48	380	87 %	15-20	5	35-48	430-800
$C_2H_2/NH_3$ ; Ni ; 600°C	55	300	82 %	15-20	5	29-40	620-1160
$C_2H_2/NH_3$ ; Pd ; 700°C	71	225	68 %	15-20	5	22-31	1070-2000
$C_2H_2/NH_3$ ; Fe ; 700°C	22	300	91 %	15-20	5	46-63	250-470
$C_2H_2/H_2$ ; Ni ; 700°C	78	180	57 %	20-25	5	26-33	920-1470

L'ERDA est donc une technique intéressante pour la mesure de la porosité et, dans le cas de NTC alignés, pour le calcul de la densité surfacique. En effet, l'estimation visuelle d'une densité de NTC par MEB peut être soumise à de nombreuses erreurs, notamment lorsque les nanotubes sont proches (cas d'un film compact). L'analyse par ERDA s'avère un moyen d'estimation efficace, capable de fournir une valeur de densité objective. Notons cependant que cette méthode, pour être précise, requiert une très bonne connaissance de la distribution en diamètre des NTC. Il serait par ailleurs intéressant d'étudier des échantillons standards (de densité connue) afin de valider la démarche ou l'étalonner.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il était possible de contrôler de manière fine la taille de particules catalytiques à partir de l'épaisseur d'un dépôt *in situ* d'une couche mince de catalyseur. Le cobalt et le nickel possèdent un comportement très similaire en ce qui concerne la formation des îlots nanométriques. Pour ces deux métaux, les particules perdent en effet leurs formes sphériques et adoptent une forme polygonale au-delà d'un certain diamètre (15-20 nm). Le fer présente un comportement différent et conduit pour des fortes épaisseurs (~10 nm) à une distribution très large en diamètre des particules (5-100 nm).

La morphologie des MWNT et leur vitesse de croissance à partir de nickel et de cobalt semblent directement corrélées à la morphologie du catalyseur. Il apparaît que les catalyseurs de petite taille conduisent à des MWNT ondulés et courts alors que les particules plus larges (typiquement >20 nm) donnent lieu à une croissance de MWNT longs et bien graphitisés. Le fer se différencie du cobalt et du nickel en conduisant, outre à la synthèse de MWNT, à la croissance de nanotubes remplis par capillarité.

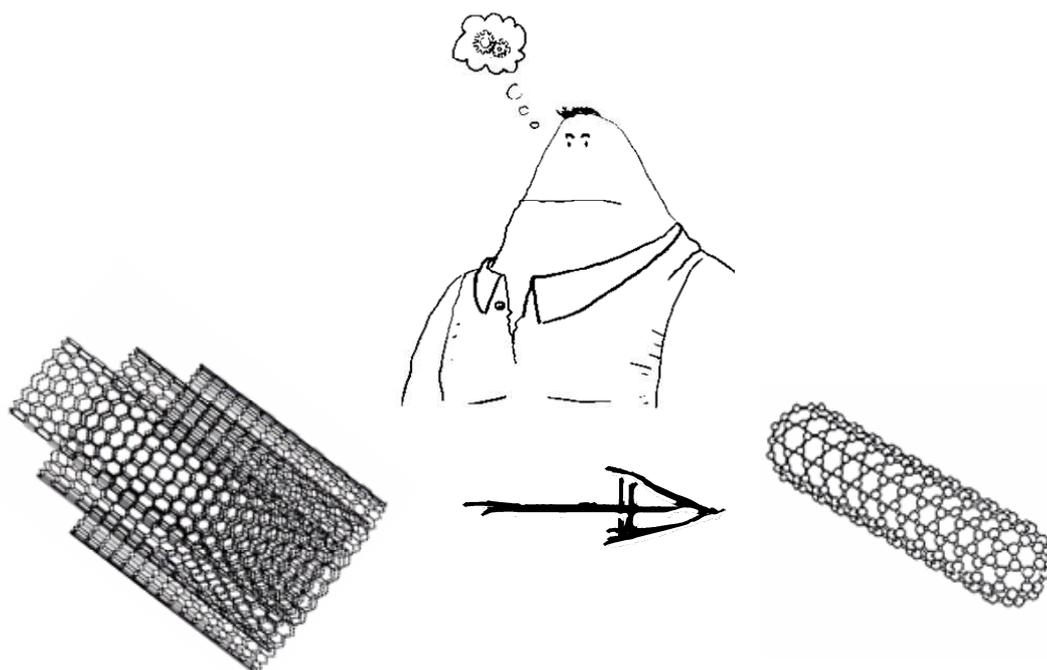
Les études spectroscopiques ont confirmé, de manière globale (Raman, UPS) et à une échelle locale (EELS), les analyses structurales réalisées par MET. Les MWNT synthétisés à partir du fer possèdent un ordre local moins important que les MWNT synthétisés à partir du cobalt et du nickel. Par ailleurs, l'utilisation de films catalytiques épais permet une meilleure graphitisation des MWNT. L'étude par XPS a montré que les MWNT synthétisés à partir du mélange  $C_2H_2/NH_3$  présente de l'azote incorporé à hauteur de 5 %at.. L'analyse par ERDA a confirmé l'incorporation d'azote et a révélé un pourcentage atomique d'hydrogène assez élevé (typiquement <8 %at.). Cet hydrogène serait présent au niveau des parois externes des MWNT. Ces parois possèdent de nombreux défauts et sont supposées comporter un nombre important d'atomes de carbone saturés par des liaisons C-H. A l'aide des profils en concentration mesurés par ERDA, nous avons aussi montré la possibilité de calculer la porosité des films de MWNT et ainsi d'estimer la densité surfacique des MWNT synthétisés.

Après avoir démontré la possibilité de synthèse de MWNT orientés par ECR-PECVD, nous allons étudier dans le prochain chapitre les potentialités du procédé pour la croissance de SWNT, DWNT et de nanotubes possédant peu de parois.



# *Chapitre IV*

## *Synthèse de nanotubes de carbone à peu de parois : étude cinétique et optimisation des conditions de synthèse*





Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la croissance de nanotubes possédant un nombre de parois limité ( $<7$ ), notés FWNT (few walled nanotubes). Dans cette famille de nanotubes figurent les nanotubes mono parois et double parois, très étudiés de part leur fort potentiel applicatif. D'autre part, les FWNT possèdent de manière générale un très faible diamètre ( $<10$  nm). Cela leur procure un rapport d'aspect très intéressant, notamment pour les applications de type effet de champ.

## IV.1 - Possibilités et limites du procédé ECR pour la synthèse de SWNT/FWNT en mélange $C_2H_2/NH_3$

### IV.1.1 Influence de l'épaisseur de films catalytiques ultra-minces sur la synthèse de NTC

Dans le premier chapitre, nous avons vu que le diamètre des NTC était directement corrélé (pour les procédés CVD/PECVD) au diamètre du catalyseur qui supporte sa croissance (Figure 1a) [Chhowalla 2001]. Le diamètre extérieur des SWNT, DWNT ou des TWNT (Triple Walled Nanotubes) étant très rarement supérieur à 5 nm, il est donc nécessaire, pour réaliser leur synthèse d'obtenir des particules catalytiques de taille nanométrique ( $<5$  nm). Nous avons montré, en accord avec la littérature, que c'est l'épaisseur du film catalytique qui détermine la taille moyenne des particules obtenues après le recuit. Plus le film est mince, plus les particules sont de taille réduite (Figure 1b).

L'influence de l'épaisseur de films catalytiques relativement épais ( $> 4$  nm) sur la synthèse de MWNT a déjà été reportée dans le chapitre III. Dans cette partie, nous étudierons l'influence de l'épaisseur de films très minces de cobalt ( $< 5$  nm) sur la synthèse de NTC. La croissance de SWNT est attendue pour les films les plus fins

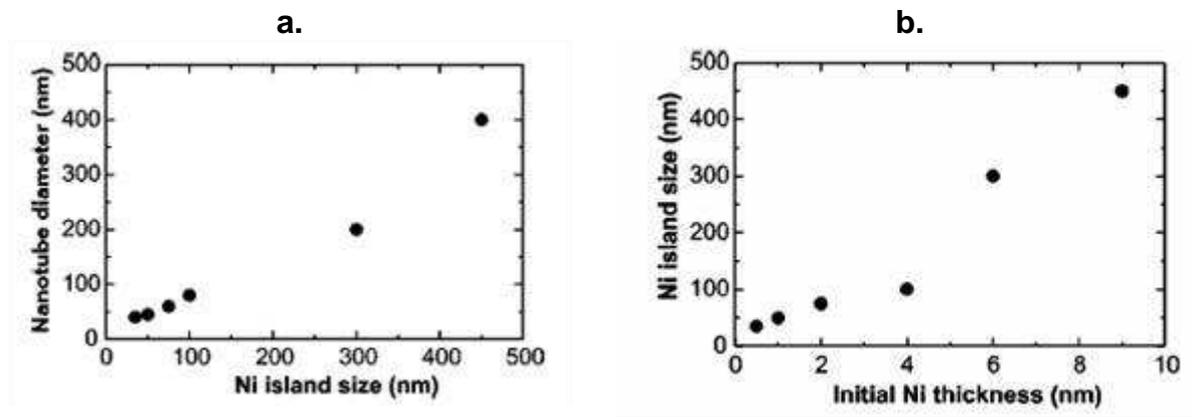


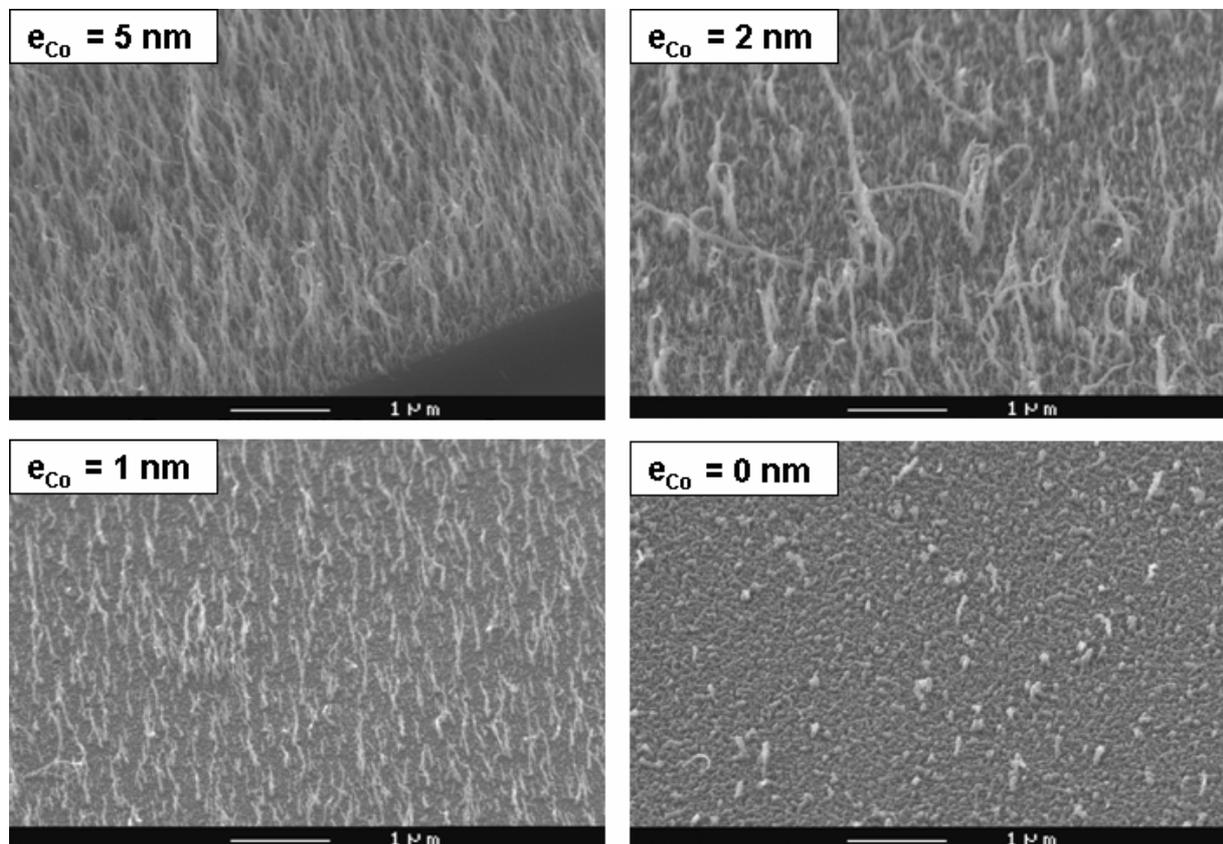
Figure 1 a. Rapport entre le diamètre des particules et celui des NTC b. Influence de l'épaisseur du film catalytique sur la taille des particules [Chhowalla 2001]

Trois épaisseurs de cobalt ont été utilisées pour cette étude : 1, 2 et 5 nm. Les conditions de synthèse, quelques peu différentes du chapitre III (température et dilution), sont détaillées ci-après :

- Puissance micro-onde : 250 W
- Dilution  $C_2H_2/NH_3$  1:3 (2,8 sccm de  $C_2H_2$  ; 8,2 sccm de  $NH_3$ )
- Pression totale : 1,4 mTorr
- Température :  $700^\circ C$
- Polarisation de la grille : 100 V
- Temps de synthèse : 60 minutes

#### IV.1.1.a Morphologie des NTC synthétisés à partir de films ultra-minces

Les figures 2 et 3 montrent les images MEB des échantillons obtenus pour les différentes épaisseurs de cobalt déposées. Les échantillons sont orientés à  $45^\circ$  et à  $90^\circ$  par rapport au faisceau électronique.



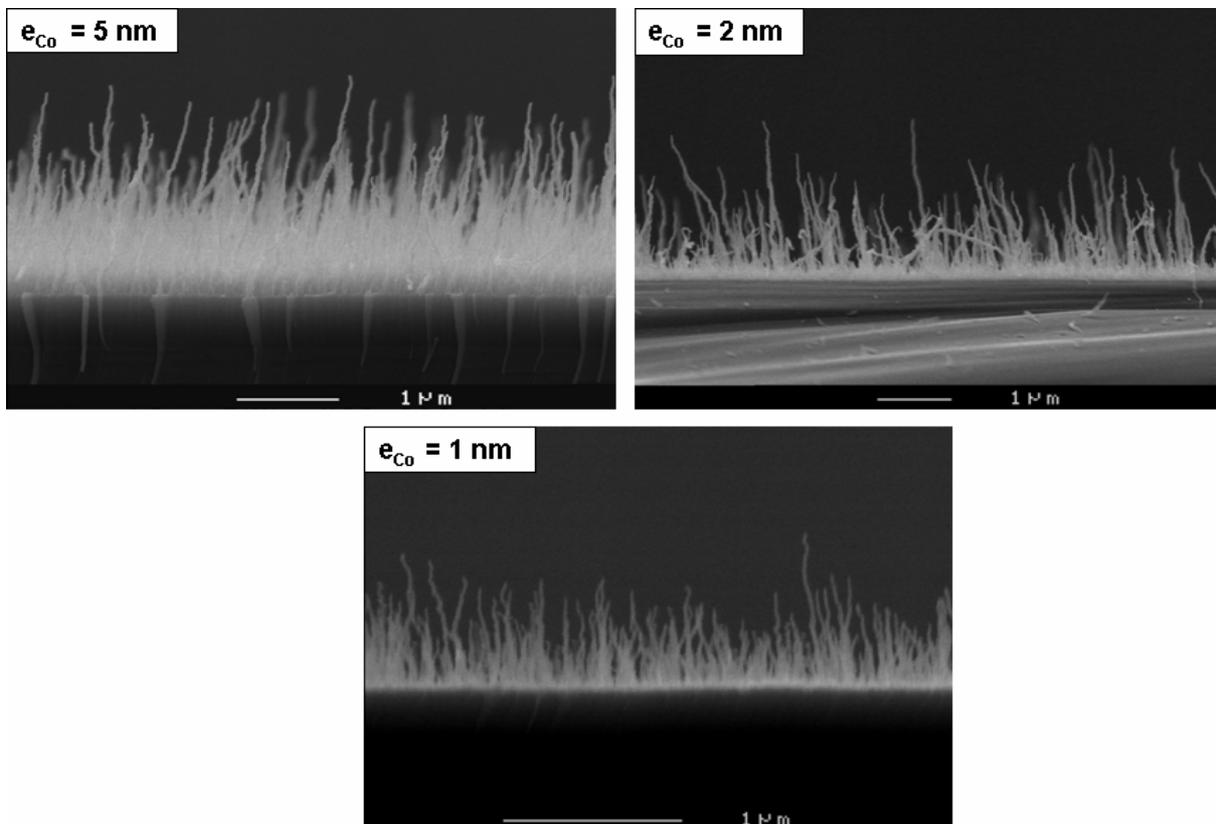
**Figure 2** Images MEB des NTC synthétisés à  $700^\circ C$  pour différentes épaisseurs de cobalt déposées :  $e_{Co}=5, 3, 1$  nm (MEB – inclinaison :  $45^\circ$ )

On observe pour une épaisseur initiale de 5 nm, une très forte densité de NTC (estimée à  $250 \text{ NTC} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ). L'ensemble forme un « tapis » assez homogène de nanotubes. Lorsque l'épaisseur initiale de catalyseur est réduite à 2 nm, la longueur des NTC perd en uniformité. De longs NTC coexistent avec une majorité de NTC beaucoup plus courts, présents à leur pied. Cette non uniformité rend difficilement mesurable la densité des NTC. Le dépôt de NTC retrouve une certaine uniformité en longueur pour une épaisseur de cobalt réduite à 1 nm. On

note dans ce cas que la densité est très faible (estimée à  $40 \text{ NTC} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ), les nanotubes étant bien séparés les uns des autres.

En ce qui concerne l'échantillon témoin, réalisé sans catalyseur (noté  $e_{\text{Co}}=0 \text{ nm}$ ), on observe une densité en NTC très peu significative (l'échantillon étant essentiellement constitué de carbone désordonné à caractère  $\text{sp}^2$ ). Cela montre que la pollution en fer mise en évidence lors de l'étape PVD, influe assez peu sur la morphologie des dépôts effectués dans ces conditions.

La longueur des NTC synthétisés à partir de 5 nm de catalyseur peut atteindre  $2,3 \mu\text{m}$  pour une durée de dépôt de 60 minutes. Des NTC aussi longs sont observés avec une épaisseur de cobalt de 2 nm, mais on note que le dépôt est nettement moins uniforme. En réduisant l'épaisseur de cobalt de 1 nm, la longueur des NTC, uniforme, est plus faible : 500 nm. Pour les trois dépôts, les MWNT synthétisés sont orientés perpendiculairement au substrat. On distingue cependant quelques NTC orientés de manière transverse (Figure 3 – 2 nm).



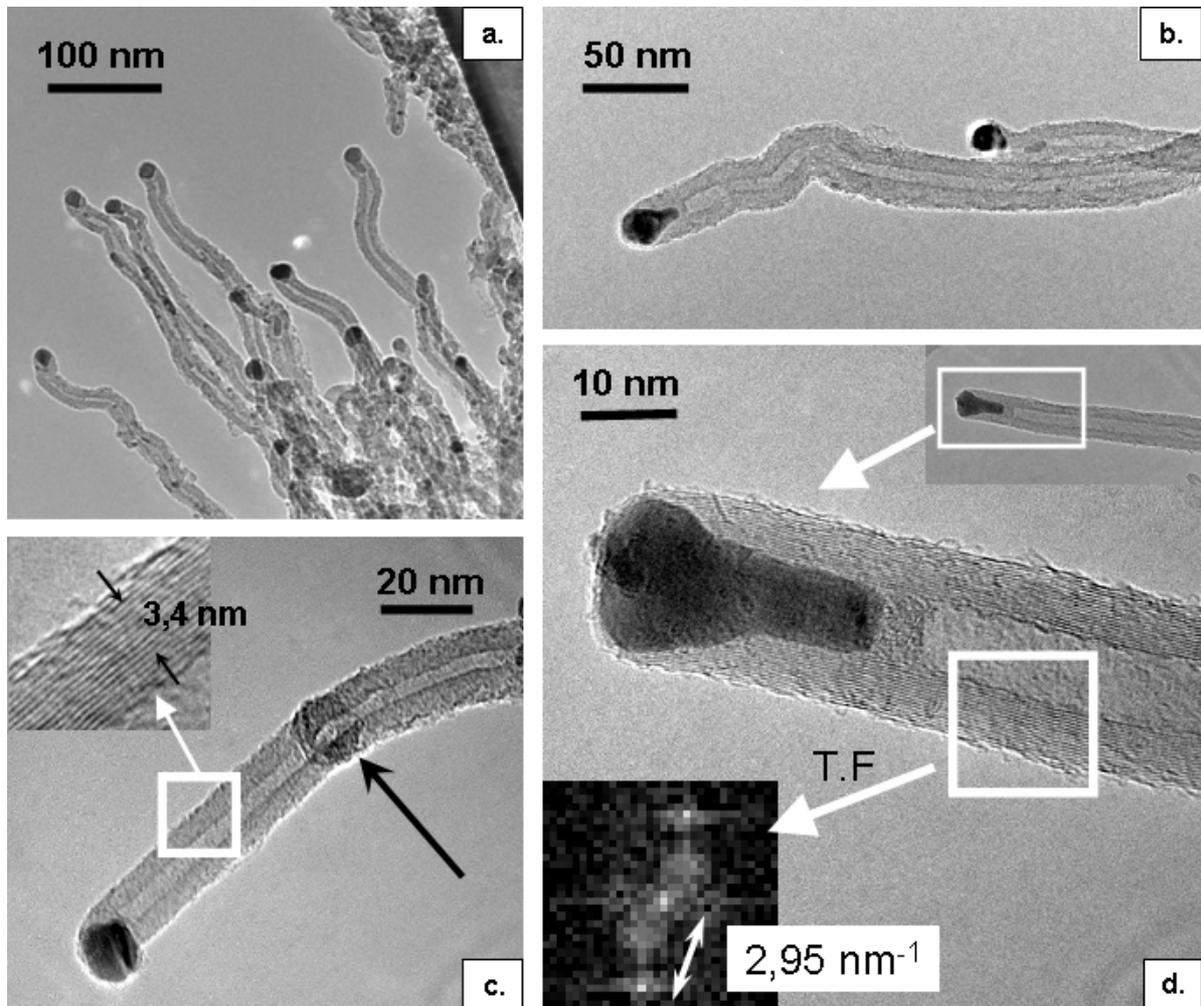
**Figure 3** Images MEB des NTC synthétisés à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  pour différentes épaisseurs de cobalt déposées :  $e_{\text{Co}}=5, 3, 1 \text{ nm}$  (MEB – inclinaison :  $90^\circ$ )

#### IV.1.1.b Structure des NTC

L'analyse structurale par MET des différents NTC, obtenus en fonction de l'épaisseur, est présentée sur les figures 4, 5 et 6.

Sans surprise, des MWNT sont obtenus pour une épaisseur initiale de cobalt de 5 nm (Figure 4). Ces structures étaient observées dans le chapitre III pour des conditions de croissance quasi similaires. Le mécanisme de croissance observé est le mode « tip-growth ». Les nano-particules métalliques observées au sommet prennent une forme sphérique (Figure 4c) ou une forme « tête de clou » (Figure 4b-4d). La plupart des MWNT observés possède une

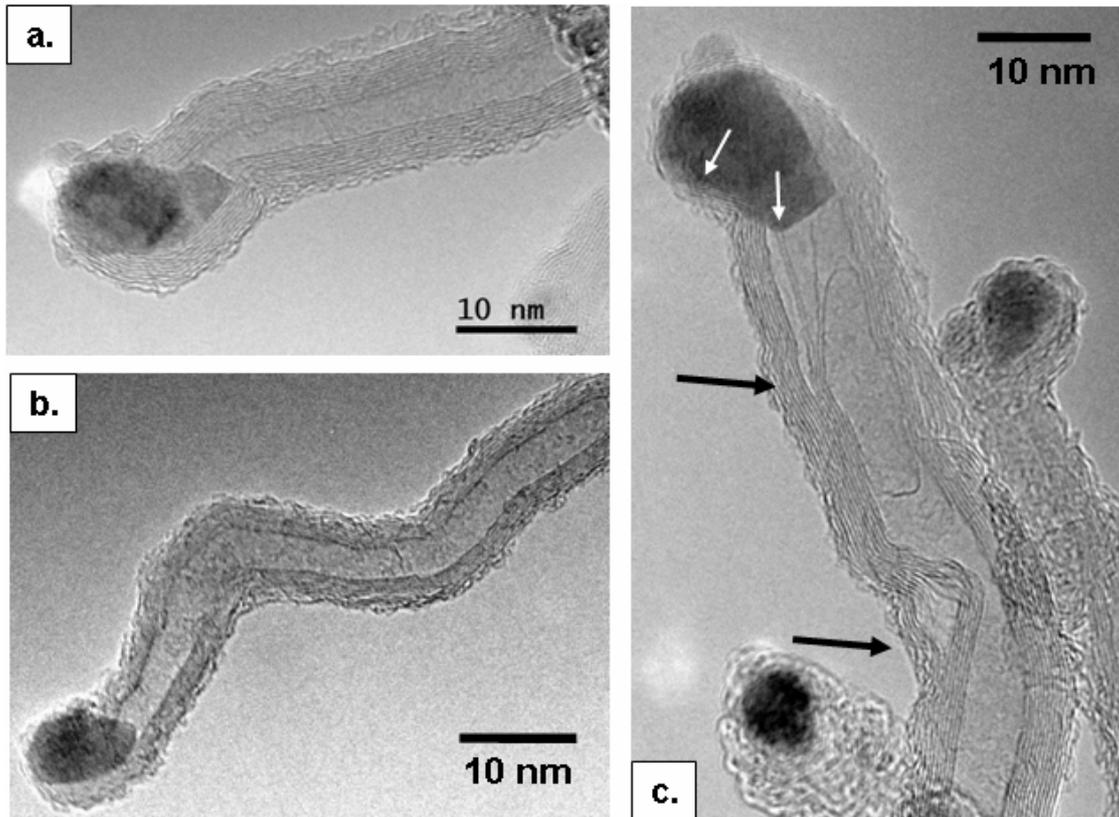
structure ondulée, caractéristique déjà reportée dans le chapitre III. La figure 4c nous montre le cliché d'un nanotube coudé, le coude étant observé par dessus (voir la flèche). Quelques nanotubes très droits sont aussi observés (Figure 4d). Ces derniers semblent plus longs et ne présentent que très peu de défauts structuraux. Ces observations sont en bon accord avec les conclusions formulées dans le précédent chapitre. Une transformée de Fourier réalisée sur les parois du nanotube montre clairement la présence d'une périodicité de  $2,95 \text{ nm}^{-1}$  qui correspond à une distance entre les différents feuillets de  $0,339 \text{ nm}$ .



**Figure 4** Images MET des MWNT obtenus à partir d'une épaisseur de 5 nm de cobalt : **a-b.** Groupe de MWNT **c.** MWNT possédant un coude **d.** Image à fort grandissement d'un MWNT

Les nanotubes obtenus à partir d'une épaisseur de cobalt de 2 nm sont aussi des MWNT (Figure 5). Ils présentent des caractéristiques structurales similaires à celles des MWNT obtenus à partir de 5 nm (ondulation, etc...). Même s'ils possèdent de manière générale plus de défauts (Figure 5b) ils conservent une bonne graphitisation. Discutons maintenant du nanotube présenté figure 5c. Il est assez singulier : à deux endroits, il présente des défauts d'« emboîtement » des parois. On distingue, en effet, deux ensembles de parois qui se séparent l'une de l'autre et prennent deux directions différentes (cf. flèches noires). Ces défauts laissent à penser que deux zones indépendantes d'extrusion et de structuration du carbone peuvent coexister au niveau d'un catalyseur. Ces deux zones seraient suffisamment éloignées pour ne pas respecter la distance inter-plan typique de  $0,34 \text{ nm}$ . A partir de ces

considérations et d'après la localisation du carbone au voisinage du catalyseur (cf. flèches blanches), on peut supposer pour ce nanotube, qu'à un moment donné, le carbone se structure simultanément à l'arrière et sur le côté du catalyseur. Cela conduit à la formation des deux blocs de parois indépendants observés à deux reprises le long du nanotube (cf. flèches noires).



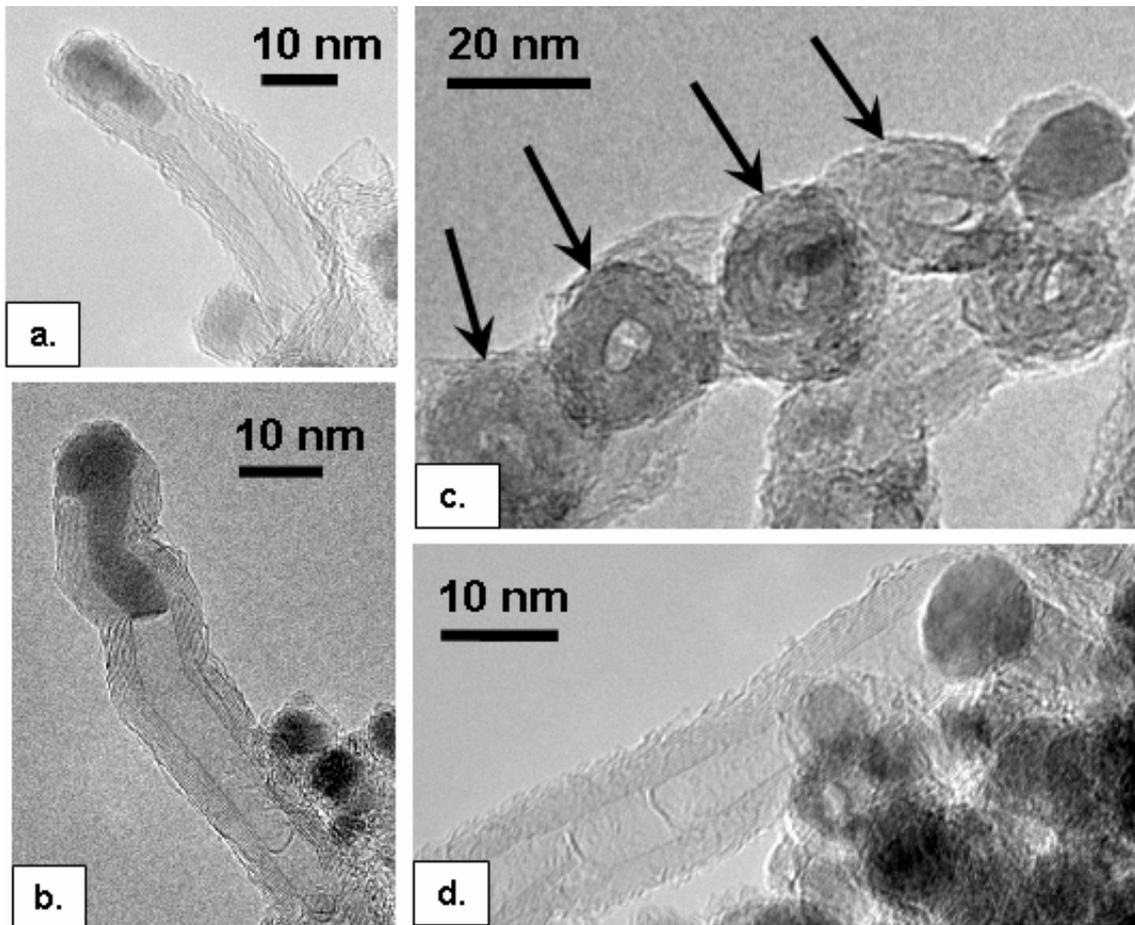
**Figure 5** Images MET des MWNT obtenus à partir d'une épaisseur de 2 nm de cobalt : **a.** MWNT droit **b.** MWNT ondulé **c.** MWNT possédant des défauts de structure dans le coeur

Lorsque l'épaisseur initiale de cobalt est réduite à 1 nm (Figure 6), les nanotubes qui sont obtenus sont toujours des MWNT. Aucun SWNT n'est observé par MET sur ce dépôt. Les MWNT présentent par ailleurs peu de différences avec ceux obtenus à partir de 2 nm de cobalt. On distingue cependant certains types de MWNT non décelés sur les autres dépôts. Ceux-ci possèdent une structure atypique de « nano-ressort » (Figure 6c). On observe en effet de manière périodique des ondulations de la structure clairement visible sur la figure 6c (cf. flèches).

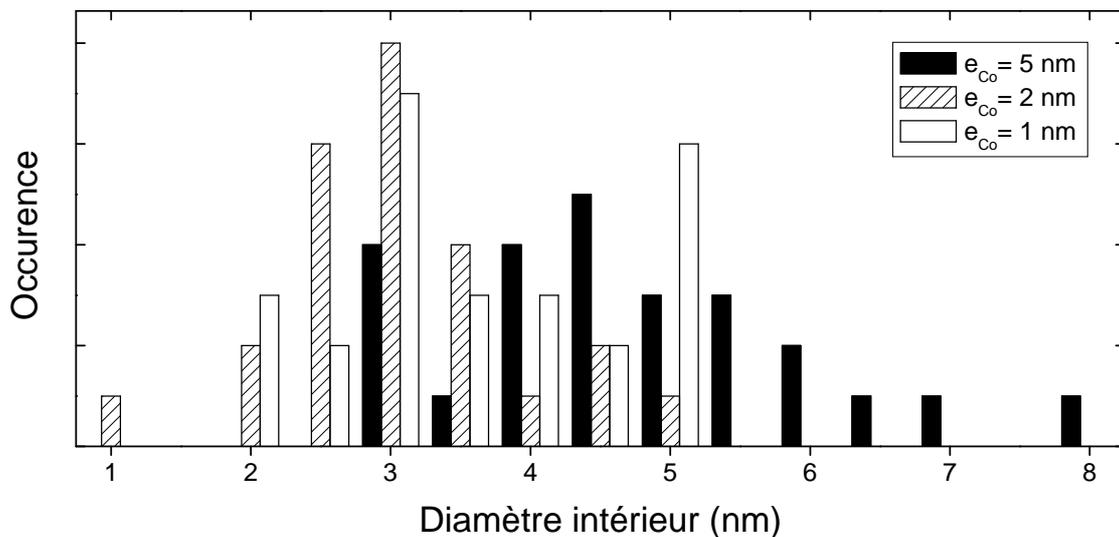
Des statistiques sur les diamètres intérieurs, extérieurs, ainsi que sur le nombre de parois des MWNT ont été effectuées en fonction de l'épaisseur initiale de cobalt. Elles sont reportées sous forme d'histogramme figures 7, 8 et 9.

- Le **diamètre intérieur** des MWNT diminue assez nettement lorsque l'épaisseur varie de 5 nm à 2 nm (Figure 7). Le diamètre intérieur moyen passe de 5 à 3,2 nm et l'ensemble de la distribution est décalé vers les faibles diamètres. Pour une épaisseur initiale de cobalt de 1 nm, le diamètre intérieur moyen est de 3,7 nm, légèrement supérieur à celui obtenu pour  $e_{Co} = 2$  nm.
- Le **diamètre extérieur** moyen diminue avec l'épaisseur de cobalt initialement déposé (Figure 8). Il est de 17,7 nm, 12,8 nm et 12,3 nm pour des épaisseurs de cobalt

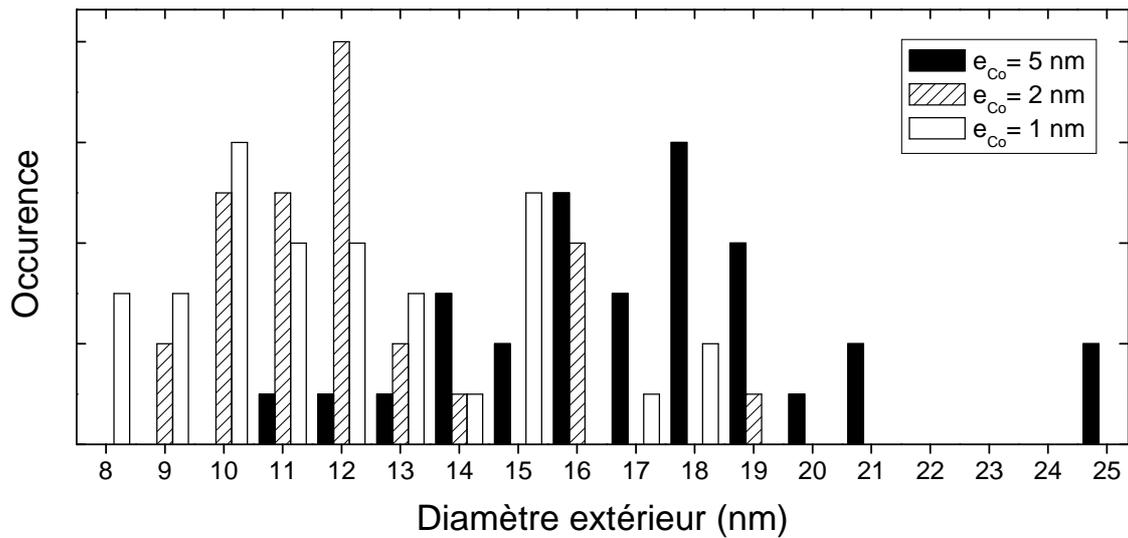
respectives de 5 nm, 2 nm et 1 nm. Là encore, les caractéristiques structurales des MWNT obtenus pour  $e_{Co} = 1$  et 2 nm sont très proches, même si on observe un léger décalage de la distribution en diamètre vers les faibles diamètres pour  $e_{Co} = 1$  nm.



**Figure 6** Images MET des MWNT obtenus à partir d'une épaisseur de 1 nm de cobalt :  
**a-b.** MWNT possédant une particule catalytique allongée **c.** MWNT possédant une structure de « nano-ressort » **d.** MWNT présentant une particules sphérique

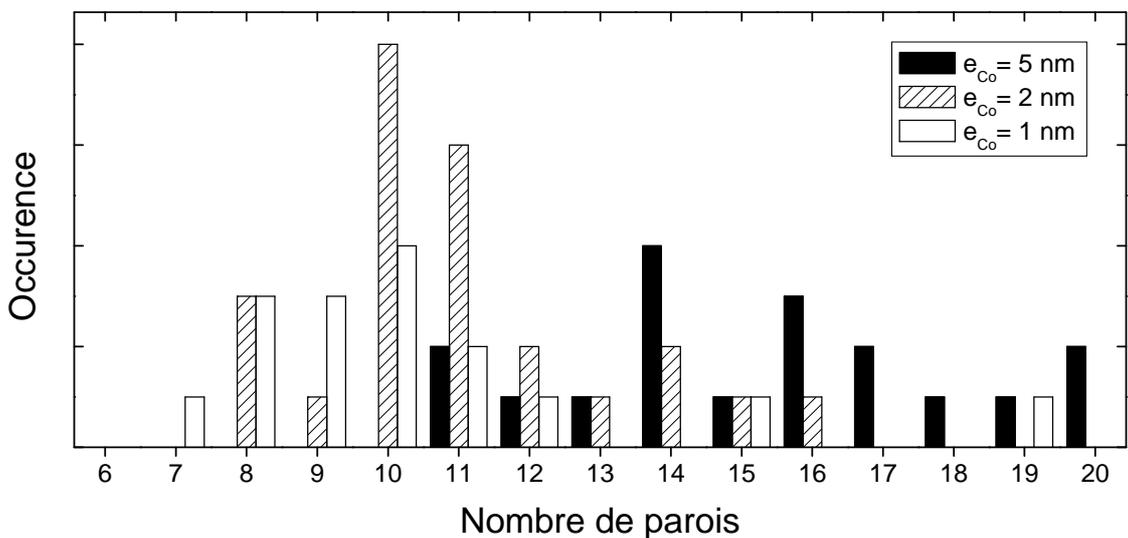


**Figure 7** Diamètre intérieur des MWNT pour différentes épaisseurs de cobalt déposées  $e_{Co}=5, 3, 1$  nm



**Figure 8** Diamètre extérieur des MWNT pour différentes épaisseurs de cobalt déposées  $e_{Co}=5, 3, 1$  nm

- Le **nombre moyen de paroi** diminue avec l'épaisseur de cobalt initialement déposé (Figure 9). Il est de 15, 11 et 10 pour des épaisseurs respectives de cobalt estimées à 5, 2 et 1 nm. Comme observé précédemment, la différence entre les MWNT obtenus pour  $e_{Co} = 1$  et 2 nm est tenue alors qu'elle est beaucoup plus marquée par rapport aux MWNT synthétisés avec  $e_{Co} = 5$  nm.



**Figure 9** Nombre de parois des MWNT pour différentes épaisseurs de cobalt déposées  $e_{Co}=5, 3, 1$  nm

Pour résumer, plus l'épaisseur initiale de cobalt est faible, plus les MWNT obtenus sont de faible diamètre et possèdent un nombre réduit de parois. Cependant, pour les épaisseurs de 1 et 2 nm, les différences structurales entre les MWNT sont assez minimes. Il est important de rappeler que certains nanotubes pris en compte dans les statistiques sont susceptibles d'être catalysés à partir du fer de pollution. En effet, on ne peut pas discerner les nanotubes catalysés à partir du fer de pollution et ceux catalysés à partir du cobalt initial (sans faire une analyse par EELS). La pollution en fer pourrait donc tendre à homogénéiser les résultats statistiques pour les faibles épaisseurs.

Quoi qu'il en soit, après 60 minutes de synthèse, les nanotubes obtenus sont pour les trois dépôts –et aussi pour le dépôt témoin ( $e_{Co} = 0$  nm, sans l'étape de PVD)– des nanotubes multi-parois. Même lorsque les conditions de préparation du catalyseur semblent adéquates pour la croissance de SWNT (pour  $e_{Co} = 1$  nm,  $d_{moyen} = 3,7$  nm), aucun SWNT ou DWNT n'a pu être observé. Ces résultats, assez étonnants, restent néanmoins en assez bon accord avec la littérature. En effet, en DC-PECVD, la croissance de MWNT est observée pour des films minces de catalyseur, voire ultra minces avec le même mélange de gaz ( $C_2H_2/NH_3$ ). Han *et al.* obtiennent des MWNT à partir de 2 nm de catalyseur de platine [Han 2003] et Chhowalla *et al.* à partir 0,5 nm de nickel [Chhowalla 2001]. Hoffmann *et al.* présentent quant à eux la synthèse de nanofibres possédant un faible diamètre ( $<10$  nm) à partir de 2 nm de cobalt ou de fer [Hoffmann 2005]. En M-PECVD, les résultats sont quelques peu différents de la DC-PECVD. En effet, avec le même mélange ( $C_2H_2/NH_3$ ), si des MWNT sont obtenus pour 2 nm de nickel [Bower 2000] des SWNT/DWNT peuvent être aussi synthétisés en utilisant 0,3 nm de fer [Wang, Y.Y. 2004].

Les différentes techniques PECVD ne semblent donc pas disposer des mêmes potentialités pour réaliser la synthèse de SWNT. Qu'en est-il de l'ECR-PECVD ? A partir des premiers résultats obtenus, l'ECR-PECVD paraît se rapprocher sur cette question davantage de la DC-PECVD que de la M-PECVD. Pour tenter de comprendre les raisons de ce comportement, nous avons réalisé une étude cinétique sur la croissance des nanotubes. Notons que l'ECR-PECVD est particulièrement adaptée pour ce type d'étude. En effet, la pression de travail étant très basse (0,2 Pa), et par conséquent la vitesse de dépôt limitée, il est ainsi possible de sonder les tout premiers instants de la croissance des nanotubes. C'est ce qui est présenté dans la partie suivante.

## IV.1.2 Etude cinétique de la croissance des NTC

### IV.1.2.a Croissance standard de NTC à partir de cobalt

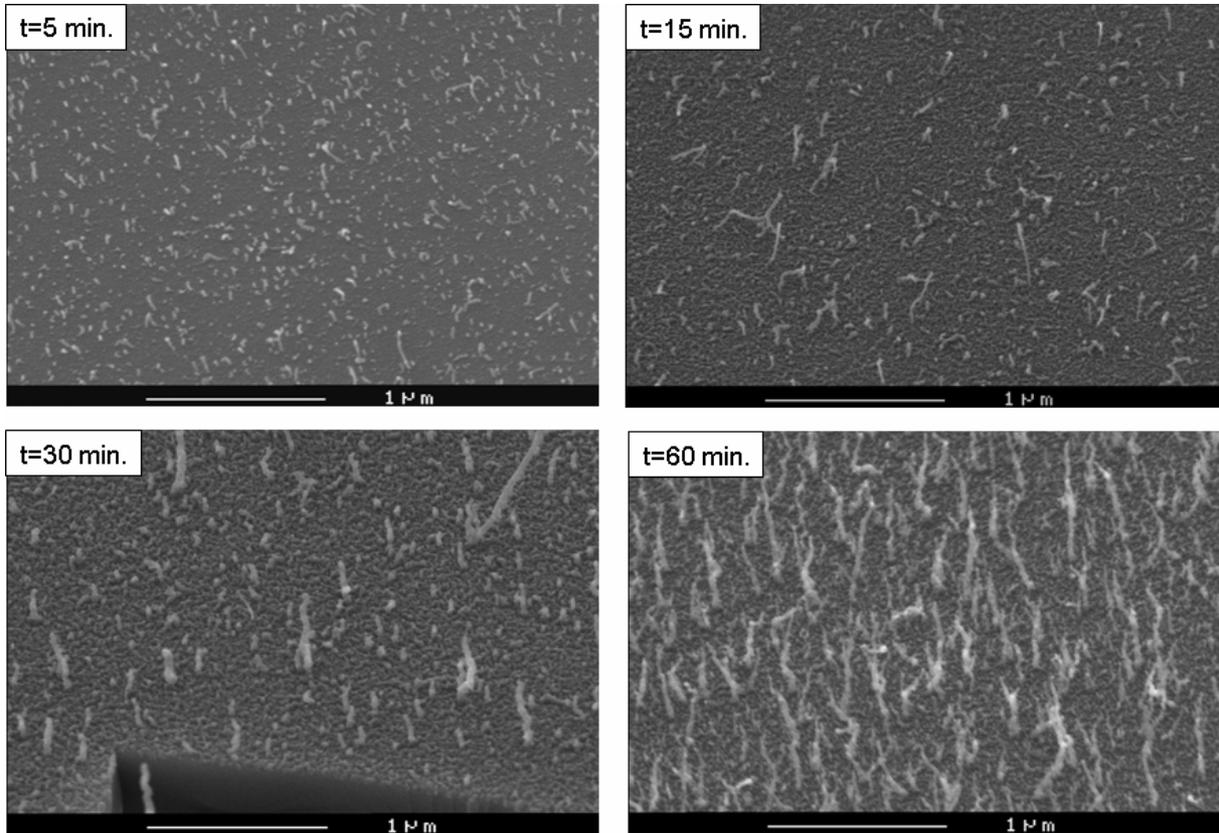
Dans cette partie, l'évolution des NTC est étudiée en fonction du temps de croissance. L'épaisseur de cobalt utilisée pour tous les dépôts qui suivent est ici de 1 nm. Pour cette épaisseur, les îlots de catalyseurs formés après recuit sont de très faible diamètres (3,7 nm en moyenne) et donc susceptibles de supporter la croissance de SWNT, même si seuls des MWNT ont été obtenus précédemment après une heure de synthèse. Les conditions expérimentales (identiques à celles utilisées dans la partie précédente) sont fixes et seul le temps de croissance varie :

- Durée de la synthèse : 5, 15, 30, 60 minutes
- Dilution  $C_2H_2/NH_3$  1:3 (8,2 sccm de  $NH_3$  ; 2,8 sccm de  $C_2H_2$ )
- Pression totale : 1,4 mTorr
- Température : 700°C
- Polarisation de la grille : 100 V

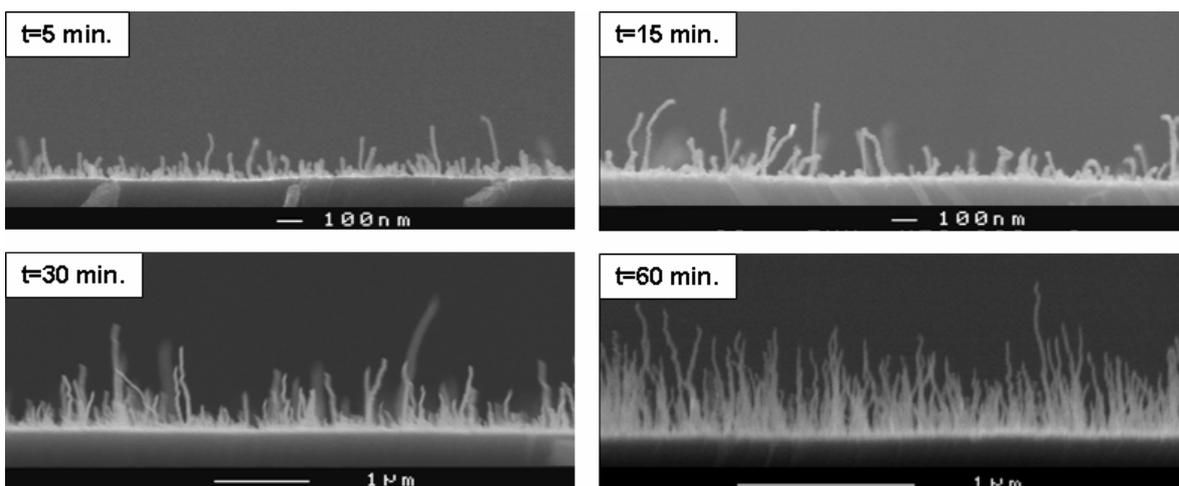
### Caractéristiques morphologiques des NTC

Après seulement 5 minutes de synthèse, une densité assez forte de nanotubes longs d'une centaine de nanomètres en moyenne ( $<250$  nm) est obtenue ( $\sim 30$  NTC. $\mu m^{-2}$ ) (Figure 10-11).

En revanche, pour un temps de synthèse trois fois plus long (15 min.), le dépôt observé est surprenant. D'une part, la densité de NTC est plus faible qu'après 5 minutes de croissance ( $\sim 20 \text{ NTC} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ) (Figure 10). D'autre part, si la longueur des NTC est globalement plus importante ( $< 350 \text{ nm}$ ) par rapport aux NTC obtenus après 5 minutes, elle n'est pas trois fois plus élevée (Figure 11). On remarque, par ailleurs, une certaine rugosité en surface du dépôt.



**Figure 10** Evolution de la structure des NTC après différents temps de synthèse (MEB –inclinaison  $45^\circ$ )



**Figure 11** Evolution de la structure des NTC après différents temps de synthèse (MEB –inclinaison  $90^\circ$ )

Après 30 minutes de synthèse, on observe encore une faible densité de NTC ( $20 \text{ NTC} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ), équivalente au dépôt précédent (t=15 min.) (Figure 10). Les NTC, émergent d'une couche rugueuse de carbone, semblent plus larges que les NTC observées pour des

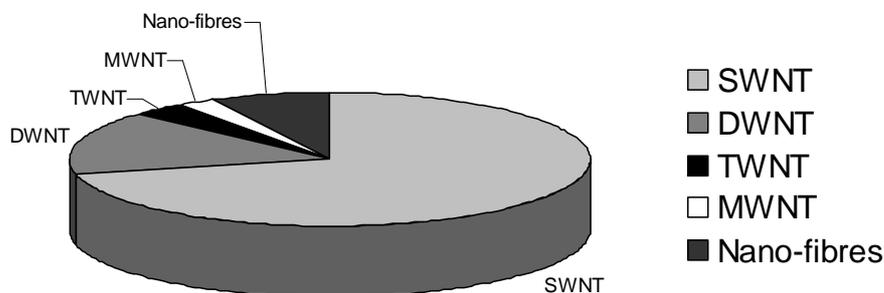
temps de dépôt plus court ( $t < 30$  min). La longueur des NTC est non uniforme et peut atteindre un micromètre (Figure 11). On note sur la figure 10 la présence de NTC très courts ( $< 100$  nm), qui semblent seulement débiter leur croissance.

Après 60 minutes de synthèse, on retrouve le dépôt déjà étudié dans la section précédente (cf. IV.1.2.a). Ce dépôt s'inscrit dans une continuité logique de celui obtenu après 30 minutes : densité et longueur environ deux fois plus élevée. Rappelons que les NTC synthétisés après une heure sont des MWNT possédant un diamètre extérieur moyen de 12 nm et un nombre de parois moyen de 10. Etudions maintenant l'évolution des caractéristiques structurales des NTC au cours du temps par MET.

### Caractéristiques structurales (MET)

Contre toute attente, les NTC synthétisés après 5 minutes sont majoritairement des nanotubes mono-feuillets (71%). On observe également des DWNT (16%), quelques FWNT\* possédant plus de parois ( $< 5$  parois) (6%) et des nano-fibres à faible diamètre ( $< 5$  nm) et au nombre de parois mal défini (7%)(Figure 12). Par ailleurs, on retrouve parfois du carbone désordonné à caractère  $sp^2$  au voisinage des particules.

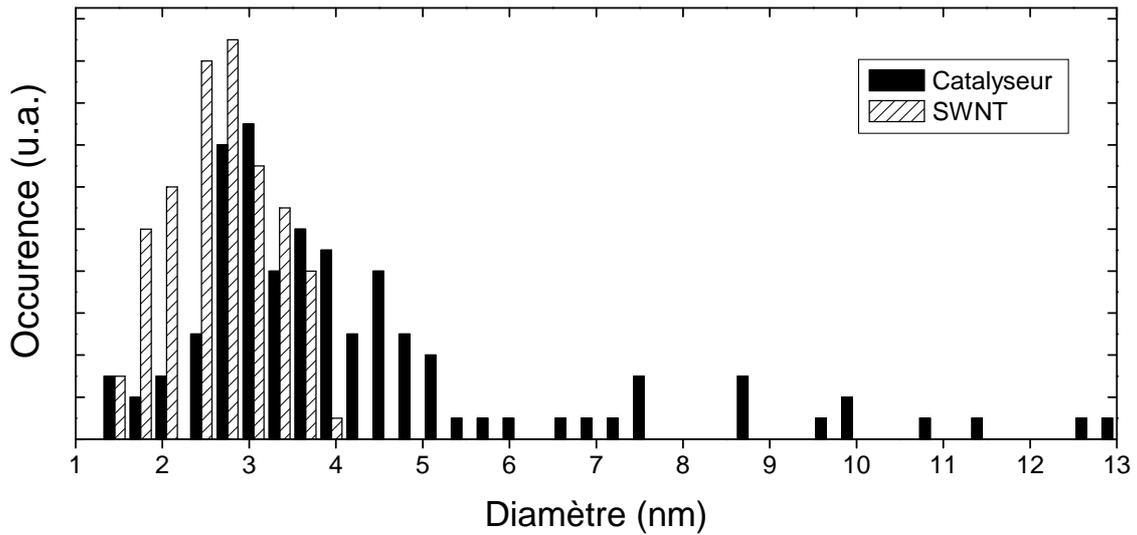
Une statistique effectuée sur les SWNT montre qu'ils possèdent un diamètre moyen centré autour de 2,5 nm. Cette valeur est inférieure au diamètre moyen des particules utilisées comme catalyseur (3,7 nm). On remarque, en effet, sur la figure 13 que les deux distributions en diamètre sont décalées. En considérant le diamètre des SWNT égal au diamètre des particules, on conclut que seules les plus petites particules ont supporté la croissance des SWNT (Figure 13).



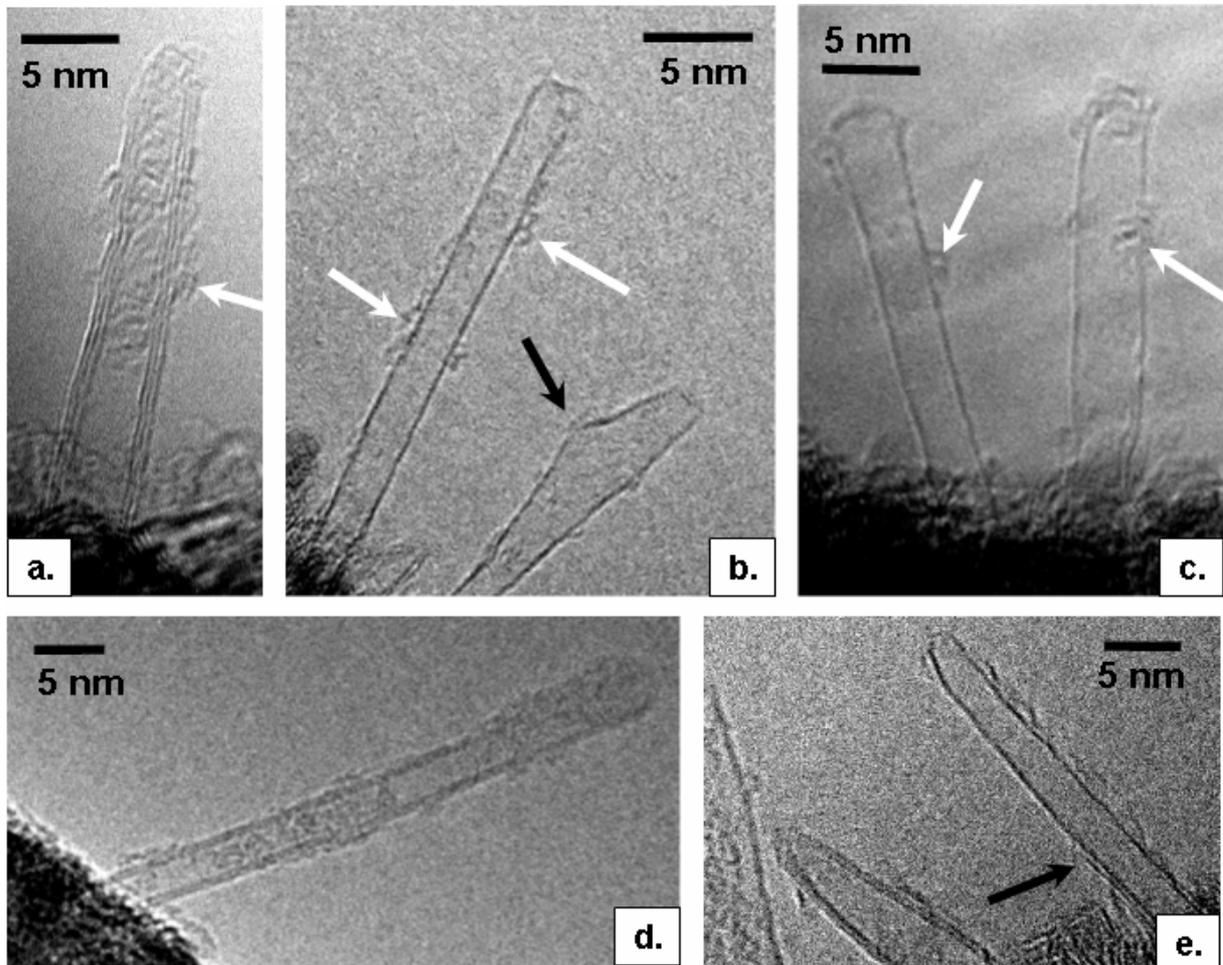
**Figure 12** Structures observées après 5 minutes de croissance sur un ensemble de 120 NTC observés par MET

Le mécanisme de croissance de ces NTC est le mode « base-growth ». En effet, aucune particule catalytique n'est observée au sommet des nanotubes (Figure 14). Ces NTC possèdent une extrémité quasi-hémisphérique (demi fullerène), le carbone présent au sommet des NTC étant de manière générale assez mal structuré (Figure 14). On note la présence de carbone amorphe sur les parois de NTC, souvent rencontré dans les procédés CVD (Figure 14 - flèches blanches). Certains SWNT présentent des défauts ponctuels (Figure 14b - flèche noire) qui peuvent être attribués à l'insertion d'azote dans la structure graphitique. On remarque finalement sur certains nanotubes la présence d'une paroi supplémentaire à sa base. Par exemple, sur la figure 14e, le nanotube est monofeuillet à son extrémité et possède deux feuillets à sa base (cf. flèche).

\* Dans la suite du manuscrit, on appellera « Few Walled NanoTube » (FWNT), les NTC possédant un nombre de paroi limité (typiquement  $< 7$ ) et suivant le mode de croissance « base-growth ».



**Figure 13** Diamètre des particules de Co utilisées pour la croissance et des SWNT synthétisés après 5 minutes

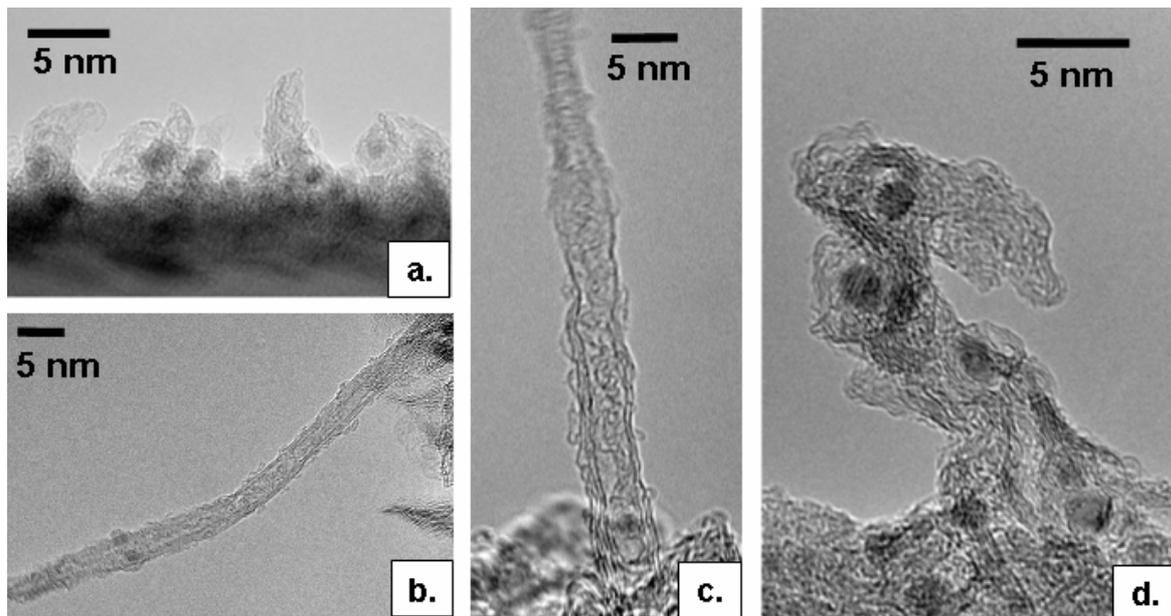


**Figure 14** Nanotubes observés après 5 minutes de croissance à partir de 1 nm de cobalt :  
 a. TWNT b-c. SWNT d. DWNT e. Détail des sommets d'un DWNT et d'un SWNT Les flèches blanches pointent le carbone amorphe présent autour du NTC.

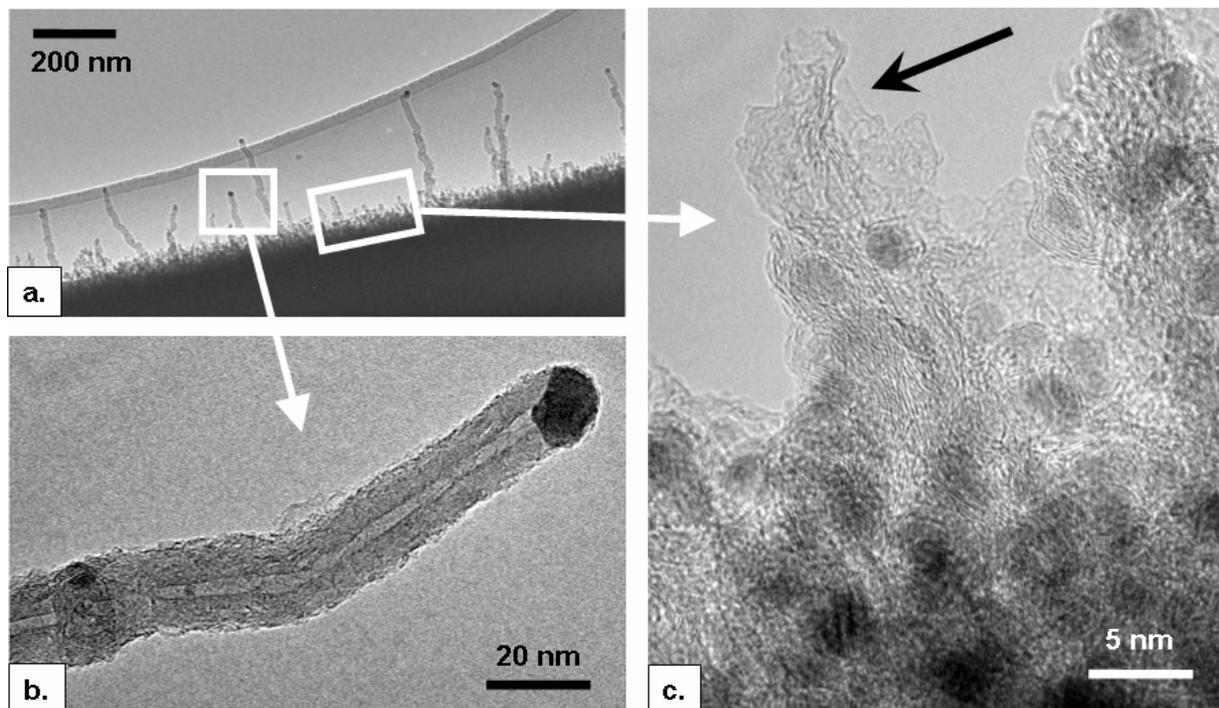
Après 15 minutes, les structures obtenues sont inattendues. En effet, on ne distingue plus aucun SWNT ou DWNT observés précédemment. Seules des nano-fibres de carbone sont observées par MET (Figure 15b-15c). Ces fibres suivent le même mode de croissance que les

SWNT et autres FWNT, observé après 5 minutes de croissance, à savoir le mode « base-growth ». Elles ont un faible diamètre (~5 nm) et possèdent un nombre de parois mal définie dû à une mauvaise graphitisation (Figure 15c). En dépit de cet ordre local faible, il est tout de même possible de distinguer le cœur de ces fibres.

On distingue après 15 minutes de synthèse beaucoup de carbone désordonné à caractère  $sp^2$ . Ce carbone, parfois orienté, semble issu des particules catalytiques (Figure 15a). Dans d'autre cas, les nano-particules sont totalement enrobées de ce carbone. Des amas constitués de nano-particules dans une matrice de carbone sont formés.



**Figure 15** Structures observées après 15 minutes de croissance à partir de 1 nm cobalt : **a-d.** Particules de catalyseur enrobées dans du carbone **b-c.** Nanofibres de carbone mal graphitisées



**Figure 16** Nanotubes observés après 30 minutes de croissance à partir d'1 nm de cobalt : **a.** Images à faible grandissement de NTC encore solidaires du substrat **b.** MWNT **c.** Carbone désordonné à caractère  $sp^2$ .

Après 30 minutes de croissance, on distingue à nouveau par MET des NTC bien graphitisés (Figure 16). Il s'agit de MWNT possédant un large diamètre, compris entre 10 et 20 nm. On peut observer sur la figure 15c ces MWNT assez épars orientés perpendiculairement au substrat. On remarque à nouveau sur cette image que leur longueur n'est pas uniforme. On peut distinguer des MWNT d'une longueur inférieure à 400 nm. Ces MWNT diffèrent fondamentalement des nanotubes obtenus pour un temps de croissance plus faible ( $t=5, 15$  min.) par leur mode de croissance. En effet, le mécanisme observé est le mode « tip-growth » ; la particule catalytique est présente à l'extrémité des MWNT. Au pied des MWNT, on retrouve du carbone désordonné organisé sous forme de voiles de graphène (Figure 15c – flèche). On observe dans ce carbone de nombreuses particules catalytiques de faible diamètre ( $<5$  nm).

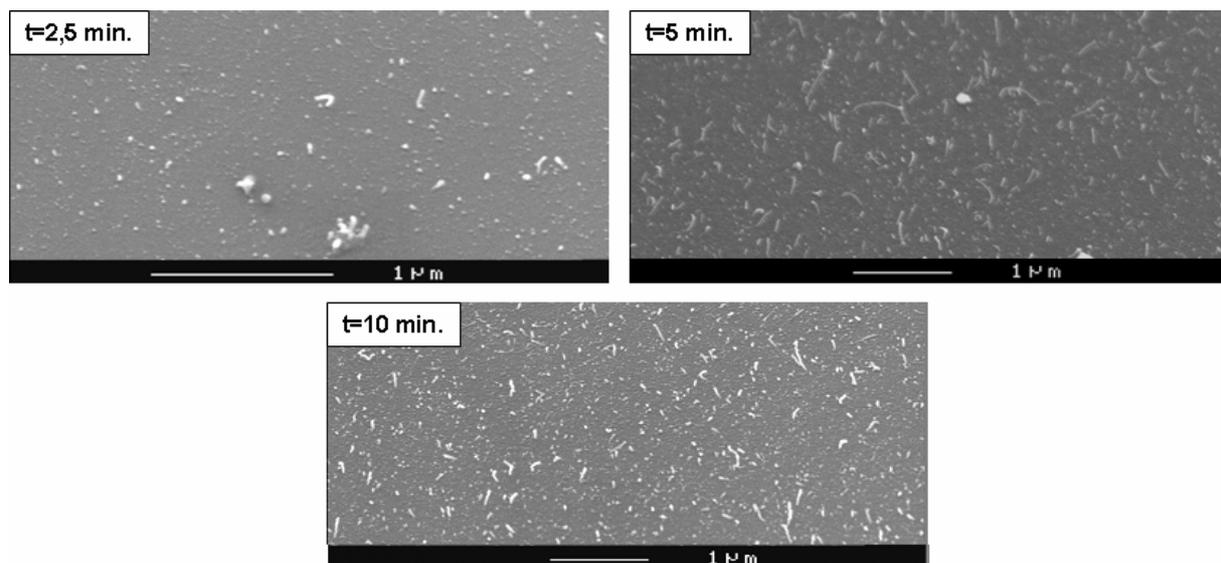
Le changement de mécanisme de croissance au cours de la synthèse est du moins inhabituel et jamais reporté dans la littérature. A ce stade, il est nécessaire de comprendre plus finement la transition entre les deux modes de croissance des NTC. Il est de plus intéressant de vérifier si une éventuelle pollution en fer joue un rôle dans la catalyse en mode « base-growth ». L'étude présentée dans la partie suivante utilise donc des films de cobalt de 1 nm ne présentant pas de trace de fer, *i.e.* préparés avec une plaque de carbone au niveau de la source. L'évolution des NTC obtenus à partir de ces films est étudiée en fonction du temps de dépôt, compris entre 2,5 minutes et 10 minutes.

#### IV.1.2.b Croissance de NTC à partir de cobalt sans traces de fer

Les conditions de synthèse sont identiques au paragraphe précédent avec une plaque de carbone fixée au niveau de la source. Seul le temps de croissance varie :  $t=2,5, 5, 10$  min.

- Epaisseur initiale de cobalt :  $e_{Co} = 1$  nm
- Dilution  $C_2H_2/NH_3$  : 1:3 (8,2 sccm de  $NH_3$  ; 2,8 sccm de  $C_2H_2$ )
- Température :  $700^\circ C$

#### Caractéristiques morphologiques des NTC



**Figure 17** Nanotubes observés après différents temps de synthèse à partir de cobalt sans trace de fer

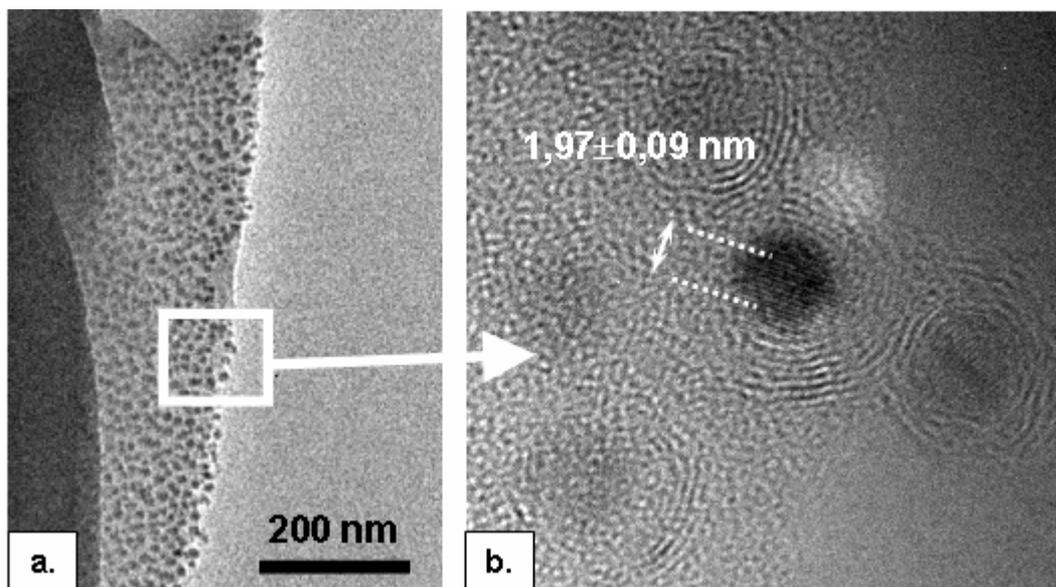
Les dépôts obtenus à partir de 1 nm de cobalt sans trace de fer sont présentés sur la figure 17 en fonction du temps de synthèse.

Pour un temps de croissance de 2,5 minutes, seules quelques taches sont distinguées par MEB. Elles correspondent à des nanotubes très courts, aux premiers instants de leur croissance. Pour un temps de synthèse de 5 minutes, des NTC sont clairement distingués, ils sont longs de quelques centaines de nanomètres (<600 nm). La densité de ces NTC est estimée à  $15 \text{ NTC} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ . Lorsque le temps de croissance est doublé ( $t=10 \text{ min.}$ ), des nanotubes sont toujours observés mais leur longueur moyenne est plus faible, alors que la densité surfacique de nanotubes est similaire.

### Caractérisation structurale des NTC par MET

Les seules nano-structures qu'il a été possible d'observer après 2,5 minutes de décharge plasma sont des structures de type « oignons » (Figure 17). Les nano-particules de catalyseur sont entourées de 4 à 10 coques concentriques de carbone.

Le cliché présenté figure 18b permet d'observer des plans atomiques du catalyseur. La distance entre les plans réticulaires observés est mesurée par transformée de Fourier. Une valeur de  $1,97 \pm 0,09 \text{ \AA}$  est obtenue. Elle peut correspondre à la distance entre les plans (101) de la phase hexagonale compact du cobalt ( $d_{110} = 1,915 \text{ \AA}$ ), phase qui est stable en deçà de  $449 \text{ }^\circ\text{C}$ .



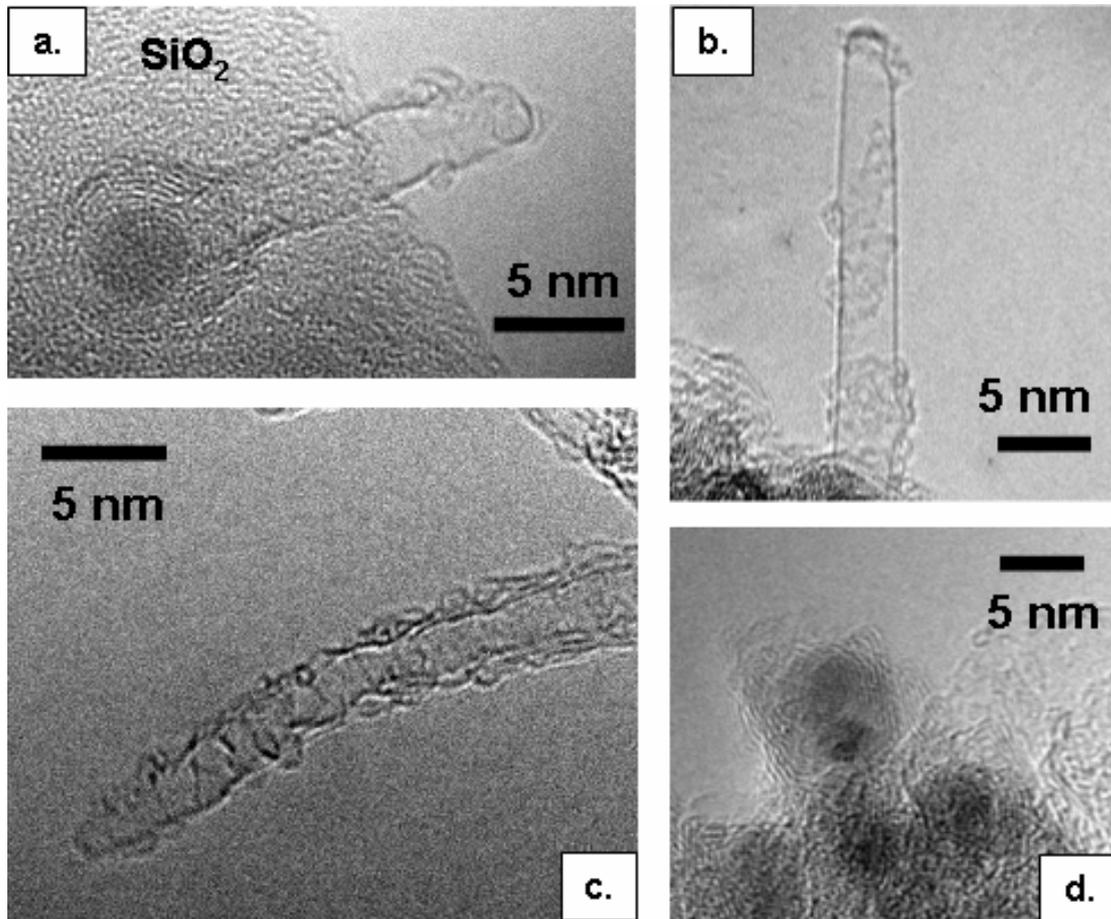
**Figure 18** Structure de type «Oignon» observés après 2,5 minutes de croissance à partir de cobalt : **a.** Image à faible grandissement **b.** Image haute résolution

Après cinq minutes, c'est en très large majorité des SWNT qui sont synthétisés (Figure 21a). Ces résultats, similaires à ceux obtenus dans l'étude cinétique précédente (avec des traces de fer), prouvent que le fer de pollution a un impact négligeable sur la croissance des SWNT. Le diamètre moyen (2,7 nm – Figure 21b) est relativement large comparé à la littérature. Le mécanisme de croissance est clairement de type « base-growth » (Figure 19). On observe en effet sur l'image présentée figure 19a une particule catalytique attachée au substrat supportant la croissance d'un nanotube mono-feuillet. On remarque par ailleurs sur ce même catalyseur la présence de coques de carbone concentriques. Il peut s'agir de carbone dissout

dans le métal qui s'est extrudé lors du retour à la température ambiante ( $700 \rightarrow 25^\circ\text{C}$ ) sous forme de couches concentriques. C'est l'explication avancée pour des structures, parfois obtenues par « arc électrique », qui présentent à la fois des nanotubes et des couches de carbone en surface [Gavillet 2002].

Des nano-fibres sont également observées après 5 minutes de croissance (Figure 19c). Elles possèdent une faible graphitisation et présentent de manière générale une longueur plus importante que les SWNT.

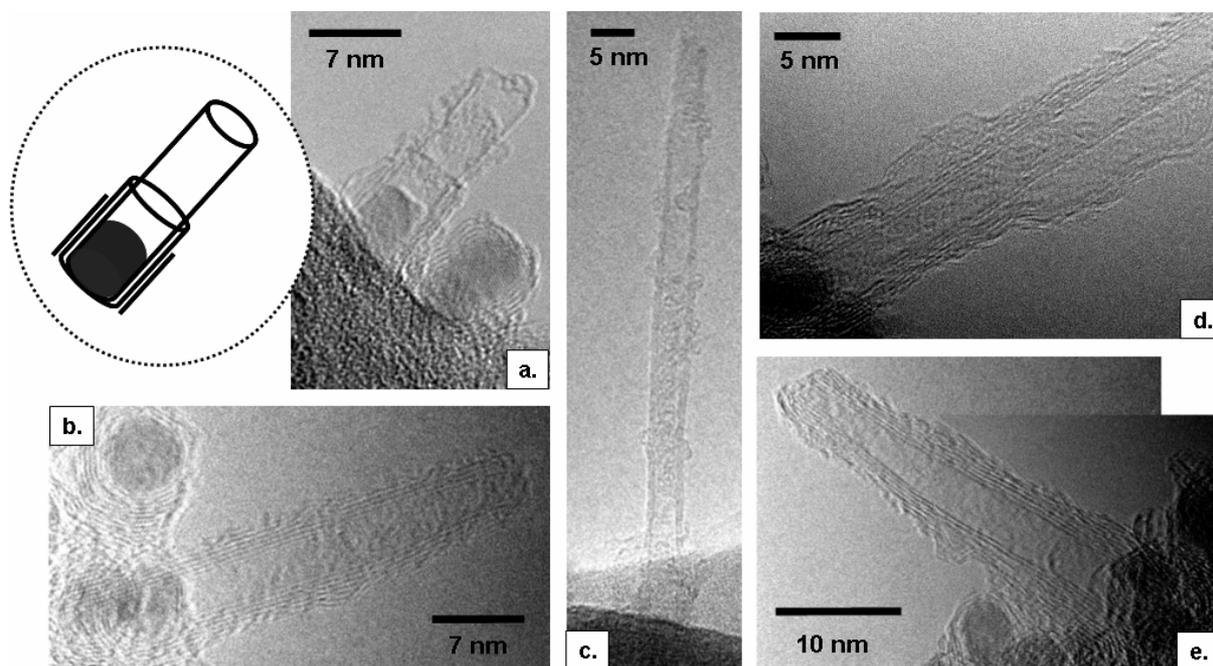
On distingue finalement de nombreuses particules catalytiques qui ont déjà exsudé de nombreuses couches de carbone à l'arrière et sur leurs côtés (Figure 19d). Ces particules sont probablement dans un état préliminaire à la croissance de NTC par le mécanisme « tip-growth ».



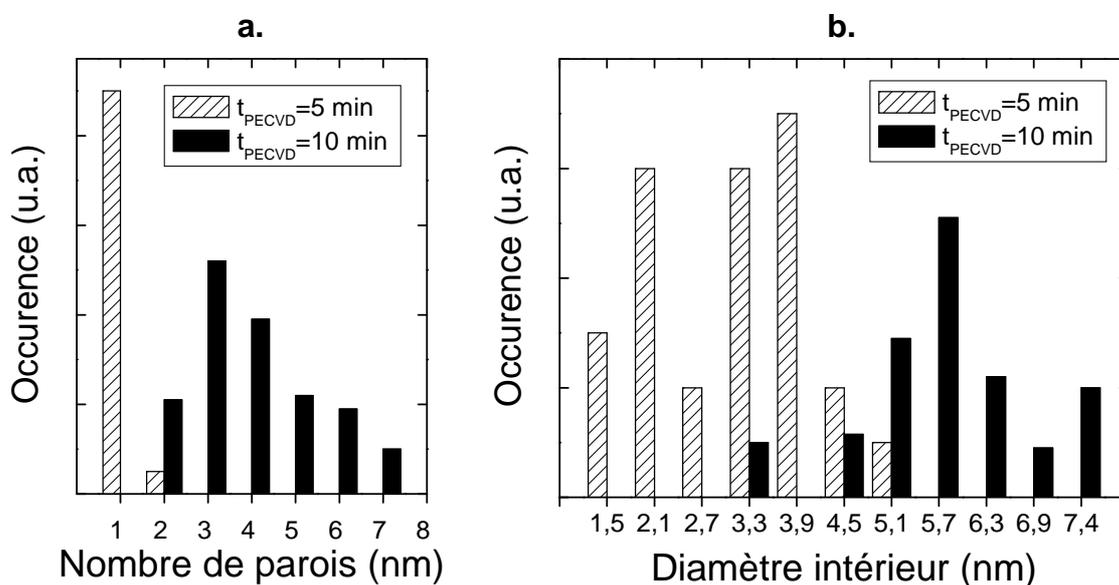
**Figure 19** Oignons observés après 5 minutes de croissance à partir de cobalt : **a.** Vue d'un SWNT accroché au substrat par sa particule catalytique **b.** SWNT **c.** Nanofibre **d.** Particule supportant le mode « tip-growth » aux premiers instants de la croissance

Après 10 minutes de synthèse, aucun SWNT n'a été distingué par MET (Figure 20). Seuls des nanotubes possédant de 2 à 7 parois, des FWNT, sont observés. Comme le montrent les clichés de la figure 20, ces nanotubes suivent le mode « base-growth ». Sur la figure 20a, on remarque que le NTC est composé de quelques cylindres de longueurs différentes, le feuillet extérieur étant le plus court. On retrouve sur de nombreux nanotubes cette caractéristique peu commune par rapport à la littérature. Ces NTC présentent en effet un nombre de parois supérieur à la base qu'au sommet (Figure 20b-20e). Le NTC présenté figure 20d possède de

surcroît des parois externes mal graphitisées qui se détachent des parois intérieures bien structurées.

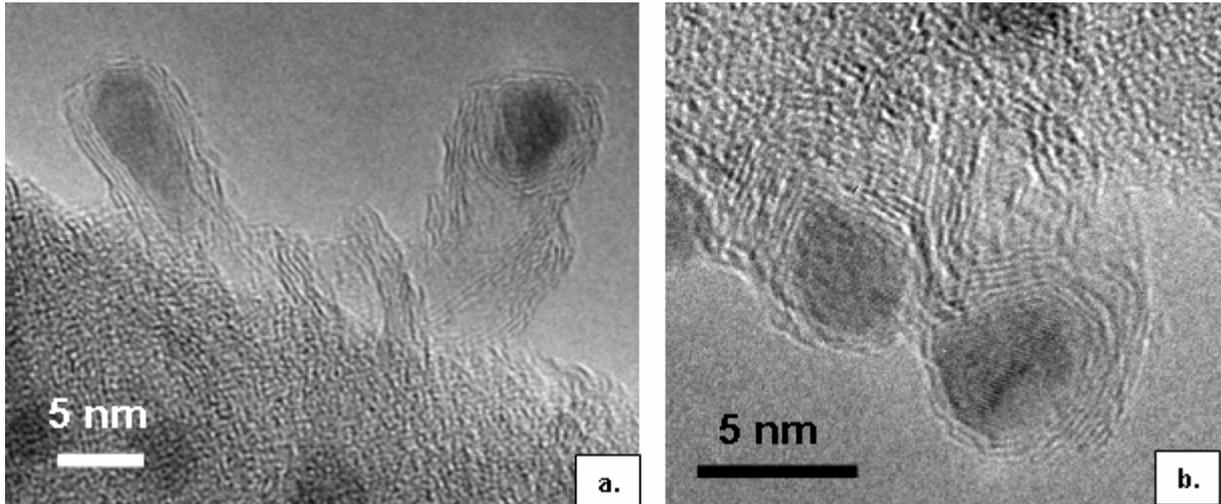


**Figure 20** FWNT observés après 10 minutes de synthèse à partir de 1 nm de cobalt : **a.** NTC constitué de 3 feuillets de tailles différentes **b-e.** FWNT possédant plus de parois à la base qu'au sommet **c.** DWNT **d.** FWNT avec des parois extérieures se décollant



**Figure 21** Nombre de parois et diamètre intérieur des SWN/FWNT synthétisés au premiers instant de la croissance ( $t < 10 \text{ min}$ ) à partir de cobalt sans trace de fer

La figure 21 permet de comparer les caractéristiques structurales des nanotubes obtenus après 5 et 10 minutes. On note d'une part le décalage vers un plus grand nombre de parois et d'autre part vers les grands diamètres (intérieur) lorsque le temps de synthèse est plus long. Le fait que les diamètres soient différents montre que les nanotubes observés après 5 et 10 ne sont pas catalysés à partir des mêmes particules. Cela signifie que les SWNT ne seraient pas « transformés » en FWNT, mais seraient totalement gravés après 10 minutes de synthèse.

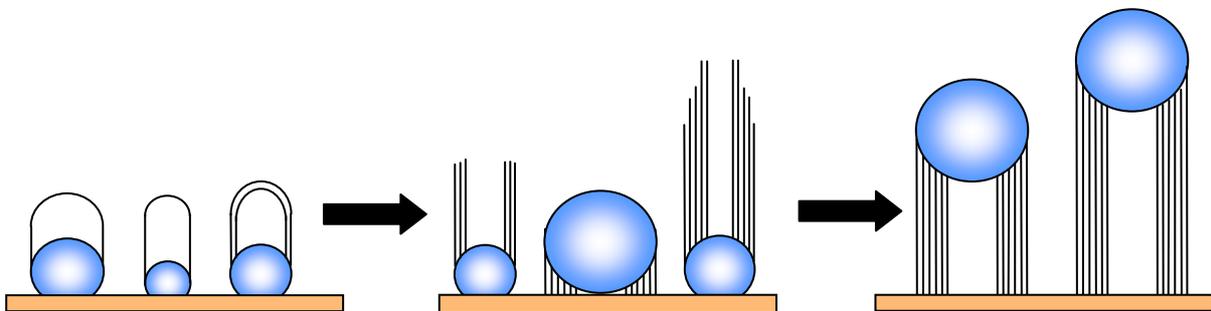


**Figure 22** *Prémisse de la croissance de NTC via le mode « tip-growth » observé après 10 minutes de synthèse :*  
**a.** *Deux particules détachées du substrat* **b.** *Détail de deux catalyseurs extrudant les premiers plans graphitiques*

Après 10 minutes de synthèse, des particules catalytiques légèrement détachées du substrat, et séparées de celui-ci par une structure de type nano-fibre en début de croissance, sont également observées (Figure 22a). Notons que ces catalyseurs possèdent un diamètre supérieur à 5 nm. La figure 22b présente quant à elle des nano-particules à un stade moins avancé : seuls quelques feuillettes se dégagent à l'arrière des particules. Cela montre, dans nos conditions de synthèses, que la structuration du carbone sous forme de MWNT ne s'effectue pas immédiatement mais passe par une phase de nucléation où le carbone est extrudé de manière désordonnée.

#### IV.1.2.c Conclusion sur les études cinétiques

Les deux études cinétiques effectuées ci-dessus présentent des résultats très singuliers. La croissance non linéaire des nanotubes soulève des questions fondamentales quant au mécanisme de croissance de SWNT par PECVD. L'évolution des structures au cours de temps est schématisée ci-après, figure 23.



**Figure 23** *Evolution du type de nanotube observé au cours de la synthèse*

Cette évolution, qui fait apparaître et disparaître des structures, peut être le reflet de phénomènes de gravure, coexistant avec le procédé de dépôt PECVD. En effet, le plasma contient des ions qui possèdent ici une énergie (100 eV) suffisante pour casser des liaisons

C-C et des radicaux susceptibles de graver chimiquement les structures carbonées. Cette hypothèse reste cependant à confirmer clairement à travers l'expérience. D'autre part, de nombreux autres points restent à éclaircir avant d'expliquer complètement la cinétique observée. Les principales questions encore en suspens sont formulées ci-dessous :

- Pourquoi les SWNT laissent-ils rapidement la place à des FWNT ?
- Comment expliquer que les FWNT présentent un nombre de parois variable le long de l'axe ?
- Si les SWNT sont gravés au cours de la croissance, pourquoi cette gravure n'affecterait pas les MWNT ?
- Pourquoi les SWNT et les MWNT croissent-ils via un mécanisme différent : « base-» vs « tip- growth » ?
- Est-il possible de faire croître de manière linéaire les SWNT ou des DWNT par ECR-PECVD?

Les questions énoncées ci-dessus sont autant de pistes de travail pour la suite de l'étude. Certaines réponses seront apportées progressivement au cours de ce chapitre. Ces premières études cinétiques ne sont qu'une étape dans la compréhension des mécanismes intervenant pendant la synthèse. Le scénario complet ne sera émis qu'à la fin de ce chapitre, après avoir réalisé une étude paramétrique ciblée.

### IV.1.3 Compréhension de la cinétique de croissance des NTC

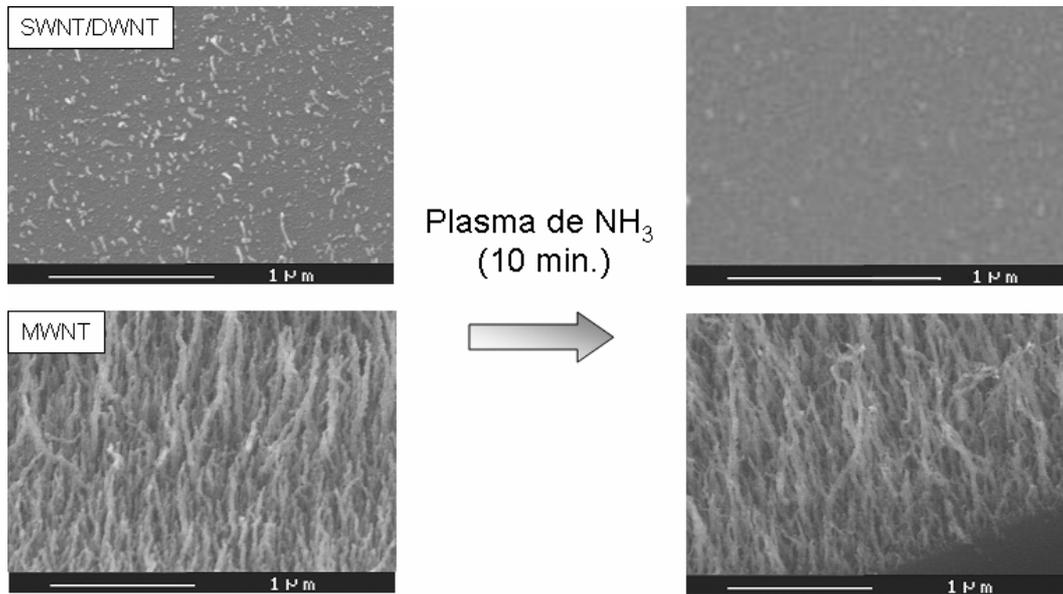
Afin de comprendre la cinétique de croissance des NTC observée au début de ce chapitre, nous avons tout d'abord effectué quelques essais de gravure des NTC. Nous avons ensuite réalisé une étude paramétrique complète (épaisseur du catalyseur, polarisation de la grille, rapport des gaz...) avec des temps de synthèse courts (5 et 15 minutes).

#### IV.1.3.a Essai de gravure des nanotubes de carbone

Pour commencer, il est intéressant de confirmer l'hypothèse de gravure des structures avancée précédemment. Pour cela, nous avons soumis à la fois des SWNT/DWNT (obtenus après 5 minutes) et des MWNT (obtenus après 60 minutes) à un plasma d'ammoniac pur, dans des conditions similaires à celle de la synthèse (1,4 mTorr, 250 W,  $V_{\text{grille}}=100$  V). La durée de ce post-traitement plasma est de 10 minutes. Cela correspond à l'intervalle de temps pendant lequel les SWNT/DWNT « disparaissent » au cours de notre synthèse habituelle.

Les résultats obtenus sont incontestables. Alors que les SWNT/DWNT sont totalement absents de la surface, les MWNT ne semblent pas, à première vue, être affectés par le plasma de  $\text{NH}_3$ . Ainsi, au cours de la synthèse, a lieu une gravure sélective des SWNT par rapport au MWNT. Cela peut se comprendre facilement lorsque l'on considère la structure même des MWNT. Ces derniers, on l'a vu précédemment, possèdent en moyenne 10 à 20 parois. Typiquement, un MWNT peut conserver son intégrité même si quelques unes de ses parois extérieures sont gravées par le plasma. Ce n'est pas le cas des SWNT/DWNT qui eux sont complètement détruits. De plus, pour les MWNT, le catalyseur est au sommet (« tip-

growth ») : la structure du nanotube pourrait être protégée par le catalyseur du flux d'ions accélérés perpendiculairement au substrat.



**Figure 24** Effet d'un traitement plasma d'ammoniac de 10 minutes sur les SWNT/DWNT et les MWNT

On comprend donc mieux la disposition de la PECVD à réaliser la croissance préférentielle de MWNT par rapport aux SWNT. La présence d'ions et de radicaux, intrinsèque aux procédés plasma, aboutit à une destruction sélective des SWNT/DWNT qui a lieu au tout début de la croissance. On notera que la technique ECR, au vu de sa faible pression de travail, était particulièrement adaptée pour mettre en lumière ce phénomène.

Etudions à présent des paramètres de synthèse cruciaux i) qui permettent d'expliquer la croissance des SWNT (quantité de catalyseur déposé) ii) qui interviennent dans la gravure (rapport des flux de gaz dans le mélange, polarisation de la grille).

#### IV.1.3.b Influence de la quantité de catalyseur

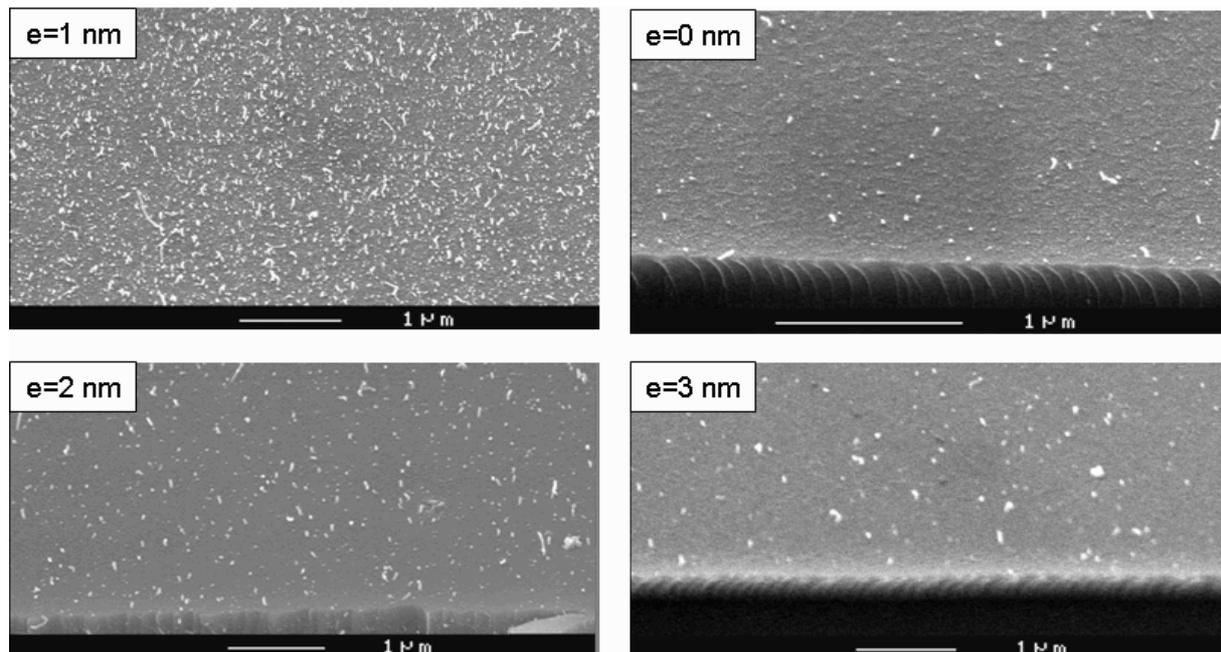
L'influence de la quantité de catalyseur sur la croissance des SWNT/DWNT obtenus après 5 minutes de synthèse est présentée figure 25. Les conditions de dépôt du catalyseur sont standard\* (cf. III.1.1.a).

On remarque que plus l'épaisseur initiale de cobalt utilisée pour la croissance est importante, plus la densité de SWNT/DWNT est faible. La densité de NTC décroît de 30 à 15  $\text{NTC} \cdot \mu\text{m}^{-2}$  lorsque l'épaisseur de cobalt est augmentée de 1 à 2 nm de cobalt. Pour une épaisseur de 3 nm et pour le dépôt témoin ( $e_{Co} = 0$  nm, sans dépôt préalable de catalyseur), la densité de NTC est encore inférieure et est environ égale à 5  $\text{NTC} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ .

Cette évolution signifie que plus la taille des particules de cobalt est grande, moins il y a de possibilités de nucléation de SWNT. Cela n'est pas nouveau en soi et c'est en bon accord avec la littérature qui n'observe jamais de SWNT possédant un diamètre supérieur à 6 nm. Par ailleurs, Hafner *et al.* montrent de manière théorique que la formation de SWNT est défavorisée énergétiquement pour un diamètre du catalyseur supérieur à 3 nm [Hafner 1998].

\* On rappelle que dans les conditions standard, des traces de fer sont observées

On note que la pollution en fer permet la synthèse de NTC au tout début de la croissance. Néanmoins, au vu des densités observées (Figure 25 –  $e_{Co} = 0$  nm), la contribution du fer est considérée comme négligeable.



**Figure 25** Croissance de SWNT/FWNT à partir de différentes épaisseurs de catalyseur.  $e_{Co}=0, 1, 2$  et  $3$  nm

Aux premiers instants de la croissance, on assiste donc à la croissance de SWNT à partir des particules catalytiques les plus petites. On constate que la croissance des MWNT a lieu, quant à elle, sur les particules de plus larges diamètres ( $> 5$  nm d'après nos observations par MET). Si la croissance des NTC est considérée comme étant le résultat d'un phénomène de sursaturation en carbone de la particule catalytique, il est naturel d'observer la croissance de SWNT avant celle des MWNT. En effet, dans une sphère de 3 nm de diamètre (croissance de SWNT) et de 6 nm (cas des MWNT), le nombre d'atome de carbone peut être estimé par le rapport des volumes de ces sphères, soit  $([3/1,5]^3 = 2^3 = 8)$ . Pour la sphère de 6 nm de diamètre, (MWNT), la quantité de carbone est supérieure d'environ un ordre de grandeur par rapport à la sphère de 3 nm (SWNT).

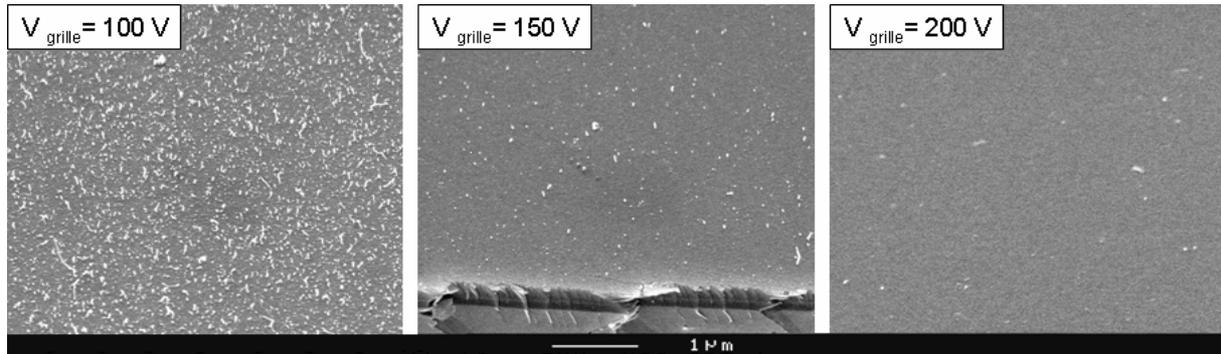
#### IV.1.3.c Effet de la polarisation

Nous avons vu précédemment l'importance des phénomènes de gravure dans la synthèse de nanotubes. Un des paramètres clés qui contrôle cette gravure est la polarisation de la grille. En effet, celle-ci contrôle non seulement l'énergie des ions (directement dépendant de la tension appliquée), mais aussi la densité de radicaux susceptibles de participer à une gravure chimique. Ainsi, lorsque la polarisation est augmentée, une amplification des phénomènes de gravure est attendue.

L'influence de la polarisation de la grille est étudiée sur la croissance de SWNT/DWNT obtenus après 5 minutes ou 15 minutes. Les conditions de croissance sont rappelées ci-dessous, le standard correspondant à une polarisation de la grille à 100 V.

- Dilution des gaz : 1:3 (8,2 sccm de  $NH_3$  ; 2,8 sccm de  $C_2H_2$ )
- Pression totale : 1,4 mTorr

- Température : 700°C
- Epaisseur initiale de cobalt : 1 nm (déposée dans des conditions standard)

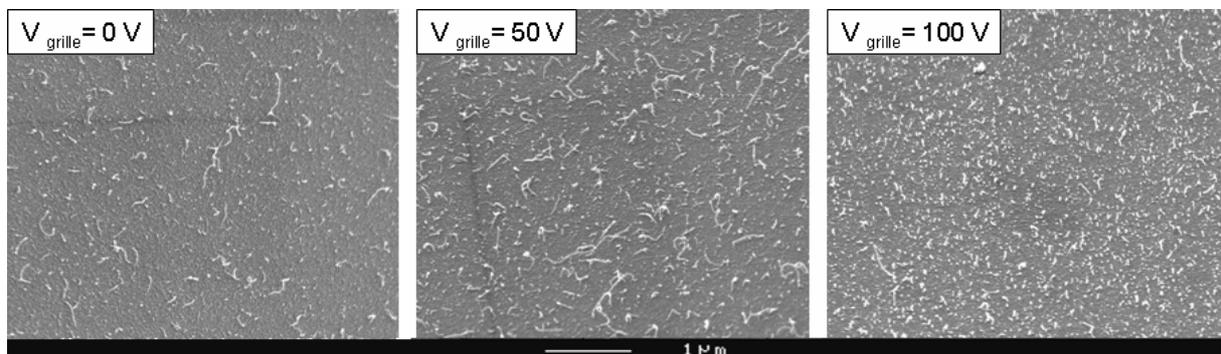


**Figure 26** Effet de la polarisation sur la croissance des SWNT/DWNT ( $V_{\text{grille}} > 100 \text{ V}$ ) pour une synthèse de 5 minutes

La figure 26 montre les images MEB des dépôts obtenus pour une tension de grille supérieure à la polarisation de référence (100 V), après cinq minutes de croissance. On note que la densité des NTC obtenus décroît avec la polarisation. Entre 100 V et 150 V, la densité de NTC passe de 30 à 5 NTC. $\mu\text{m}^2$ . Pour  $V_{\text{grille}}=200 \text{ V}$ , les NTC sont pratiquement inexistantes. Cela signifie que si l'énergie des ions et la densité de radicaux sont plus importants, la croissance de SWNT ne peut avoir lieu. Cette expérience met à nouveau en avant le rôle de la gravure dans notre procédé.

Faut-il donc travailler avec une faible polarisation (voire sans polarisation) pour observer une croissance linéaire de SWNT, *i.e.* non contrecarrée par la gravure ? Pour répondre à cette question, des dépôts d'une durée de 5 minutes ont été effectués avec une polarisation de 50 V et sans polarisation (Figure 27).

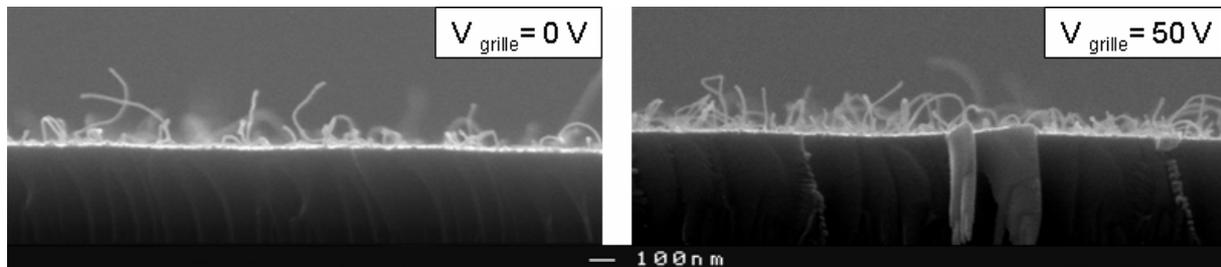
Pour une tension de polarisation de 50 V, la densité de nanotubes est équivalente à celle du dépôt de référence (100 V). Les nanotubes apparaissent cependant plus longs sur les clichés MEB. Alors que les SWNT /DWNT synthétisés à 100 V ne dépassent que très rarement 200 nm, ceux observés à 50 V peuvent atteindre le micromètre, voire plus. Lorsque la grille est reliée à la masse ( $V_{\text{grille}} = 0 \text{ V}$ ), des NTC assez longs ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) sont également observés. On remarque cependant que leur densité est légèrement plus faible.



**Figure 27** Effet de la polarisation sur la croissance des SWNT/DWNT ( $V_{\text{grille}} < 100 \text{ V}$ ) pour une synthèse de 5 minutes

Des images MEB de la tranche sont réalisées afin d'observer l'alignement des NTC obtenus pour une polarisation inférieure à 100 V. Les clichés présentés sur la figure 28

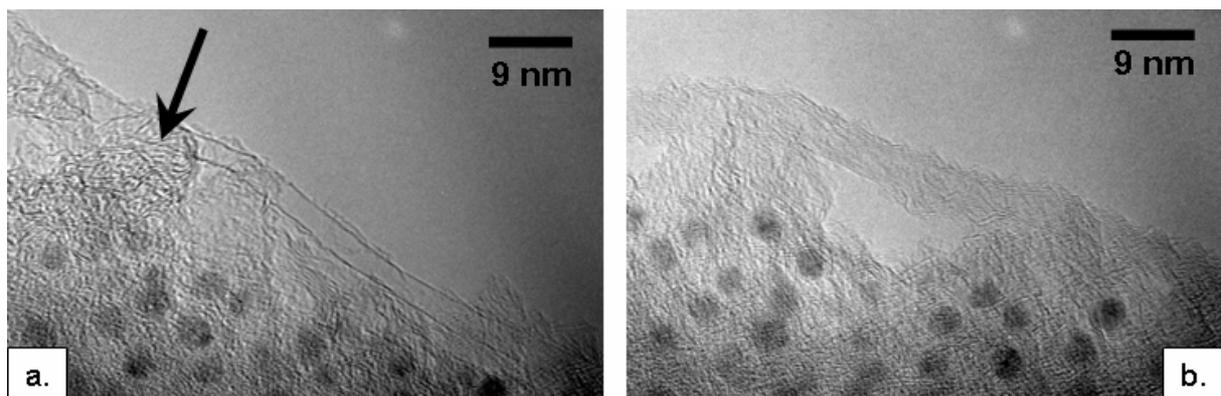
montrent clairement que les NTC obtenus ne possèdent pas d'orientation préférentielle, contrairement aux SWNT/DWNT synthétisés à 100 V. Cela prouve qu'une polarisation supérieure à 50 V est nécessaire pour promouvoir l'alignement vertical des SWNT/DWNT. Cette observation est en bon accord avec les résultats publiés depuis par Maschmann *et al.* [Maschmann 2006 (2)]. Ces derniers montrent l'effet de la polarisation du substrat sur l'alignement vertical des SWNT par M-PECVD, l'orientation perpendiculaire au substrat étant observée pour une polarisation supérieure à 100 V.



**Figure 28** Effet de la polarisation sur la croissance des SWNT/DWNT ( $V_{grille} < 100$  V) pour une synthèse de 5 minutes

Analysons à présent la structure des nanotubes obtenus après cinq minutes de synthèse avec une polarisation inférieure à 100 V. La figure 29 nous montre que les structures synthétisées à 50 V sont des SWNT (Figure 29a) et des FWNT (Figure 29b). Ces structures ne sont pas mieux cristallisées que celles obtenues à 100 V. On remarque de plus la présence de carbone désordonné en grande quantité (Figure 29a – flèche).

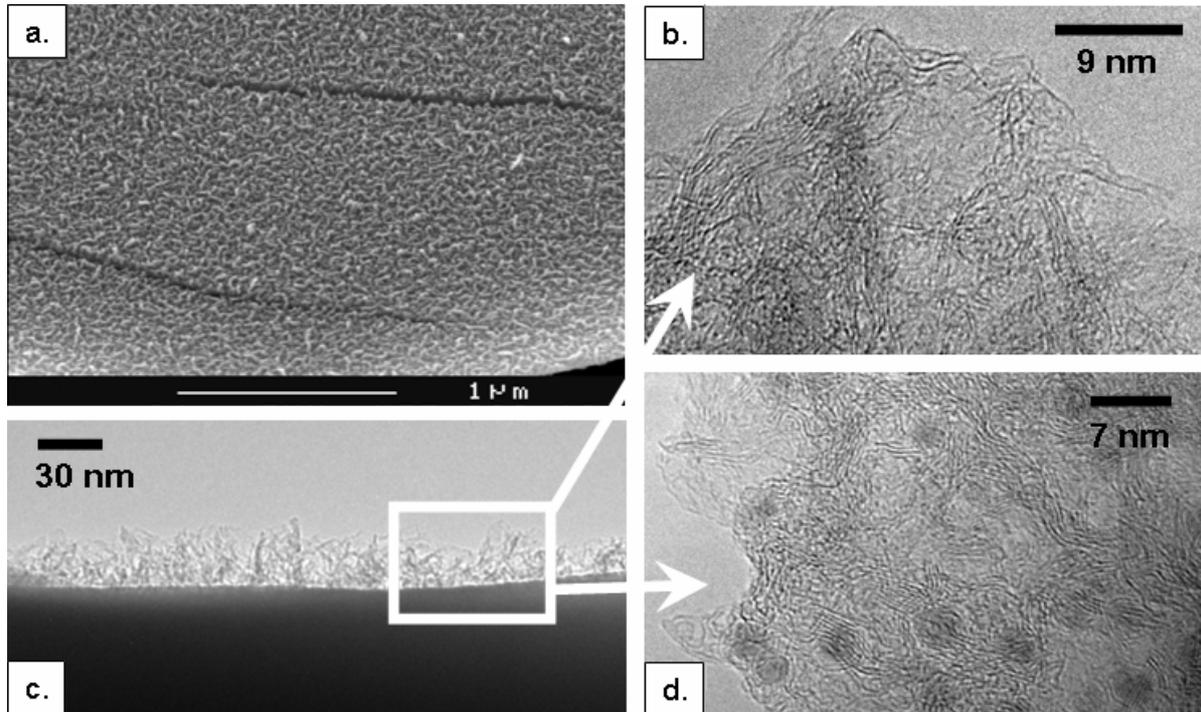
La présence de longs SWNT/FWNT ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) obtenus à faible polarisation prouve que les nanotubes sont moins sujets aux espèces réactives de gravure que ceux obtenus à 100 V. En contrepartie, le carbone désordonné indésirable qui peut se déposer au voisinage des catalyseurs est lui aussi moins gravé : le procédé devient moins sélectif. Rappelons que ce carbone peut être responsable de la perte de l'activité catalytique des particules métalliques. Cela peut expliquer la plus faible densité de NTC observée à 0 V qu'à 50 V.



**Figure 29** SWNT et FWNT synthétisés à 50 V après 5 minutes de croissance (MET) : a. SWNT b. FWNT

Voyons maintenant ce qu'il advient des nanotubes synthétisés après 15 minutes sans polarisation. Une surface très rugueuse sans nanotubes apparents est observée par MEB (Figure 30a). Une analyse MET nous révèle que cette structure rugueuse n'est autre qu'une couche de carbone désordonné à caractère  $sp^2$  de 30 nm (Figure 30c) organisée sous forme de

voiles (Figure 30b). On distingue finalement de nombreuses particules catalytiques enrobées dans ce carbone (Figure 30d).



**Figure 30** Film de carbone obtenu après 15 min. à 0 V : **a.** Image MEB (inclinaison : 45°) **b.** Image haute résolution du carbone désordonné (MET) **c.** Image MET de la tranche **d.** Particules catalytiques enrobées dans du carbone (MET)

Sans polarisation de la grille, on peut supposer que les nanotubes formés après 5 minutes sont peu à peu recouverts de carbone désordonné. Aucun nanotube n'est en effet distingué après 15 minutes de croissance. On peut en déduire que la croissance des NTC a été, dans un premier temps, inhibée par le carbone désordonné. Par la suite, les NTC ont pu être gravés chimiquement (les ions possèdent une énergie faible  $<10$  eV relative au potentiel plasma).

De ces expériences, nous concluons que la polarisation de la grille joue un rôle primordial dans la croissance des SWNT/FWNT, pour notre procédé. L'équilibre entre le dépôt et la gravure qui conduirait à une croissance linéaire des SWNT n'a pas été trouvé. En effet, seuls ces deux cas de figure ont été observés :

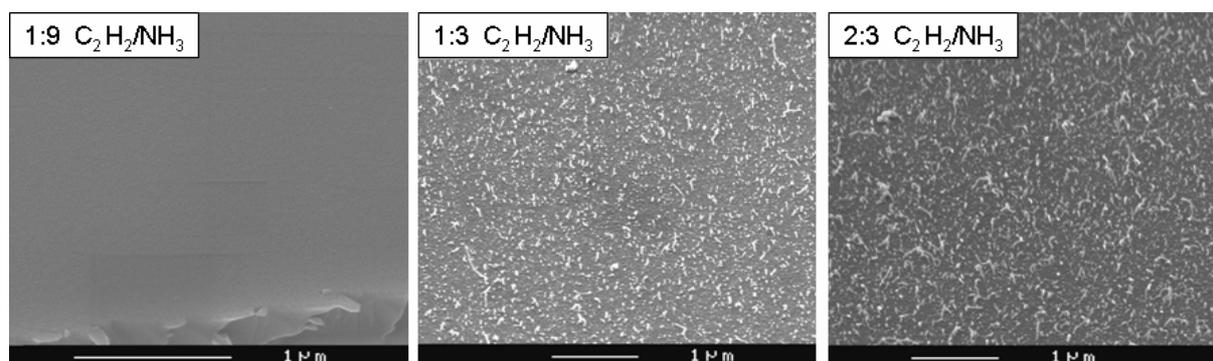
- $V_{\text{grille}} \leq 100$  V. La croissance est inhibée par la présence de carbone désordonné au voisinage du catalyseur (qui reste attaché au substrat). Les SWNT/FWNT étant gravés par la suite, du carbone désordonné est alors majoritairement retrouvé lorsque le temps de synthèse augmente.
- $V_{\text{grille}} > 100$  V. Les SWNT/FWNT ne peuvent pas (ou très difficilement) nucléer. L'énergie des ions est très importante ( $>100$  eV) et la densité de radicaux également ; le phénomène de gravure est prépondérant.

Afin d'achever la compréhension des mécanismes de croissance des SWNT en mélange  $C_2H_2/NH_3$ , il est nécessaire d'étudier l'influence d'un dernier paramètre clé : le rapport de gaz. En effet, à travers la concentration d'ammoniac, utilisé ici comme gaz diluant, ainsi que de la concentration d'acétylène, dont dépend l'apport en espèces carbonées, il va être possible de moduler les phénomènes de croissance et de gravure.

IV.1.3.d Effet du rapport des gaz  $C_2H_2/NH_3$ 

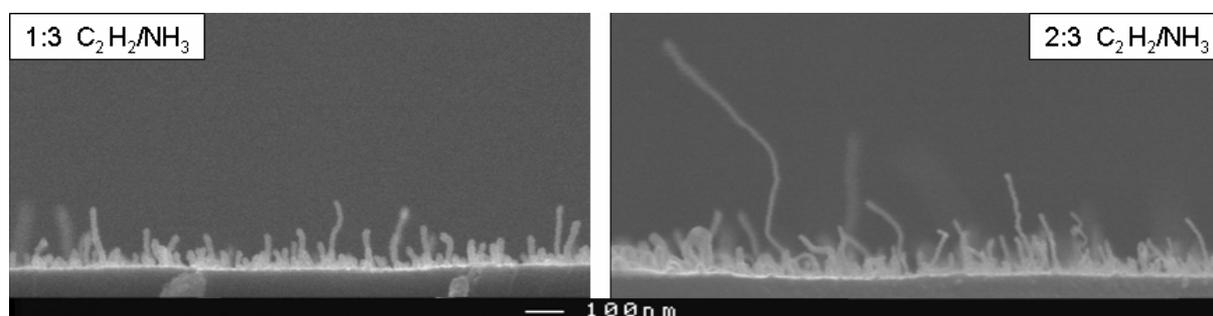
Cette sous-partie présente l'effet du rapport volumique des gaz dans le mélange  $C_2H_2/NH_3$  sur la croissance des SWNT/DWNT obtenus après 5 minutes. Les conditions de synthèse sont rappelées ci-dessous, le point de fonctionnement standard correspondant à un rapport de gaz de 1:3.

- Puissance micro-onde : 250 W
- Polarisation de la grille : 100V
- Pression totale : 1,4 mTorr
- Température : 700°C
- Epaisseur initiale de Cobalt : 1 nm (déposé dans des conditions standard)



**Figure 31** Influence du rapport volumique des gaz dans le mélange  $C_2H_2/NH_3$  sur la croissance de SWNT/DWNT pour une synthèse de 5 minutes (MEB - Inclinaison 45°)

Pour un rapport de 1:9 (1,3 sccm de  $C_2H_2$  ; 12 sccm de  $NH_3$ ), on ne distingue aucune nanostructure par MEB (Figure 31). La surface ne présente en outre aucune rugosité. Comparons maintenant le dépôt obtenu en utilisant un rapport volumique 2:3 (4 sccm de  $C_2H_2$  ; 6,4 sccm de  $NH_3$ ) avec le dépôt standard (1:3). Ces deux échantillons possèdent une densité en nanotubes similaire. La figure 32 permet d'évaluer leur longueur. Pour un rapport de 2:3, on note que les NTC conservent une orientation préférentielle perpendiculaire au substrat. On remarque également qu'ils possèdent une longueur supérieure à ceux synthétisés avec un rapport de 1:3. La taille moyenne des NTC passe de 100 nm (1:3) à 200 nm (2:3) environ. Cette observation démontre que l'apport en carbone est le facteur limitant de la croissance pour une polarisation de grille fixée.

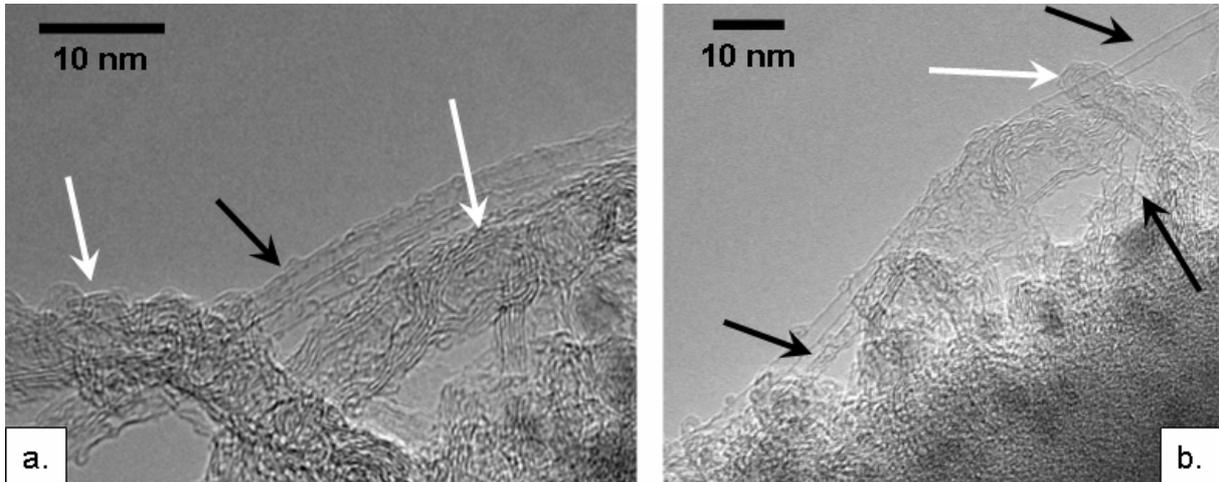


**Figure 32** Effet du rapport volumique des gaz dans le mélange  $C_2H_2/NH_3$  sur la croissance de SWNT/DWNT pour une synthèse de 5 minutes (MEB - Inclinaison 90°)

Les nanotubes synthétisés pour un rapport de 2:3 ont été analysés par MET. On observe principalement des SWNT (Figure 33b – flèches noires) nettement plus longs que ceux

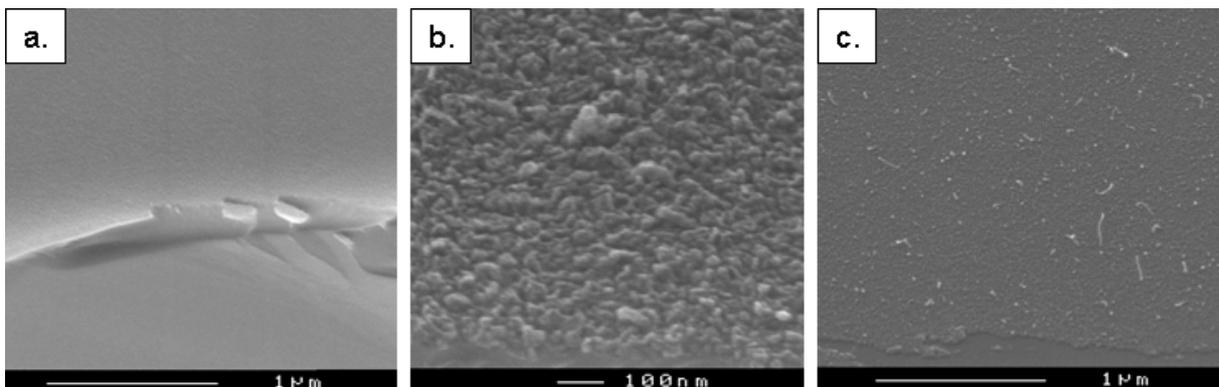
observés en utilisant 1:3  $C_2H_2/NH_3$  comme mélange gazeux (cf. Figure 14). La figure 33a présente un petit fagot composé d'un SWNT et d'un DWNT (Flèche noire). Des TWNT sont aussi occasionnellement rencontrés (Figure 33b – flèche blanche). On distingue finalement des nanofibres possédant un faible diamètre ( $<10$  nm) (Figure 33a – flèches blanches).

Pour résumer, les structures synthétisées avec un rapport de  $C_2H_2/NH_3$  de 2:3 sont similaires à celles obtenues avec 1:3. Il faut néanmoins souligner la présence de carbone désordonné à caractère  $sp^2$  qui est observé en grande quantité pour le mélange 2:3.



**Figure 33** Images MET des NTC synthétisés après 5 minutes avec un rapport des gaz  $C_2H_2/NH_3$  de 2:3 :  
**a.** SWNT et DWNT accolés (flèche noire), nano-fibres (flèches blanches) **b.** SWNT (flèches noires), TWNT (flèche blanche)

Afin de suivre la cinétique de croissance, des dépôts sont réalisés avec un temps de synthèse de 15 minutes. Pour une grande dilution d'acétylène (1:9), il n'y a toujours aucune nanostructure présente en surface. L'échantillon semble exempt de tout carbone (Figure 34a). Il en est autrement du dépôt réalisé avec une forte proportion d'acétylène (2:3). En effet, ce dépôt présente une surface très rugueuse, composée manifestement de carbone désordonné dont très peu de nanotubes se dégagent (Figure 34b).



**Figure 34** Images MEB des dépôts obtenus après 15 minutes de croissance (Inclinaison :  $45^\circ$ ) :  
**a.** 100 V et  $C_2H_2/NH_3$  1:9 **b.** 100 V et  $C_2H_2/NH_3$  2:3 **c.** 0 V et  $C_2H_2/NH_3$  1:9

Il apparaît donc que lorsque la dilution est peu importante (2:3), le carbone indésirable s'accumule en surface et empoisonne rapidement le catalyseur. Les nanotubes synthétisés sont

par la suite gravés et recouverts de carbone désordonné. Il s'agit là des mêmes phénomènes observés en l'absence d'une polarisation.

Par contre, avec une faible proportion d'acétylène (1:9), on constate que le carbone susceptible de se déposer est gravé en continu. C'est pour cela qu'aucune structure n'est observable ni après 5 minutes ni après 15 minutes. Aussi, un essai présenté figure 34c est réalisé avec une très faible proportion de carbone (1:9) mais cette fois-ci sans polarisation. On observe seulement quelques nanotubes épars émergeant d'une couche composée de carbone désordonné. Cet échantillon montre qu'il faudrait réduire à nouveau la fraction d'acétylène (<1:9) pour éviter la formation de ce carbone à polarisation nulle. Toutefois, si la dilution est trop forte, on risque, même sans polarisation, de graver le carbone au fur et à mesure. Au mieux, des SWNT non orientés pourraient être obtenus, mais ils présenteraient une vitesse de croissance très faible.

Pour conclure cette partie, nous tenons à souligner qu'en mélange  $C_2H_2/NH_3$ , nous n'avons jamais observé une croissance linéaire des SWNT/FWNT. Dans de nombreuses conditions de synthèse, ces SWNT/FWNT, synthétisés après cinq minutes, sont remplacés en effet après quinze minutes par du carbone désordonné à caractère  $sp^2$  (Tableaux 1-2). Les résultats obtenus en changeant le rapport volumique des gaz ou la polarisation montrent que l'équilibre entre la structuration du carbone sous forme de SWNT (dépôt) et la gravure du carbone par les espèces réactives du plasma n'a pas pu être atteint en mélange  $C_2H_2/NH_3$ . Il sera donc nécessaire de rechercher cet équilibre à l'aide d'un autre mélange gazeux. Avant de présenter les résultats obtenus en mélange  $C_2H_2/H_2$ , une étude montrant l'influence du plasma et de la température de synthèse sur la croissance de SWNT/DWNT est présentée.

**Tableau 1** Type de structures observées au cours du temps pour différentes polarisations de grille

Polarisation	Temps de synthèse	
	5 min.	15 min.
0 V	SWNT	Carbone désordonné
0 V	SWNT/DWNT + Nano-fibres	Carbone désordonné + Nano-fibres
200 V	Aucune nano-structure	-

**Tableau 2** Type de structures observées au cours du temps pour différents rapports volumiques de gaz  $C_2H_2/NH_3$

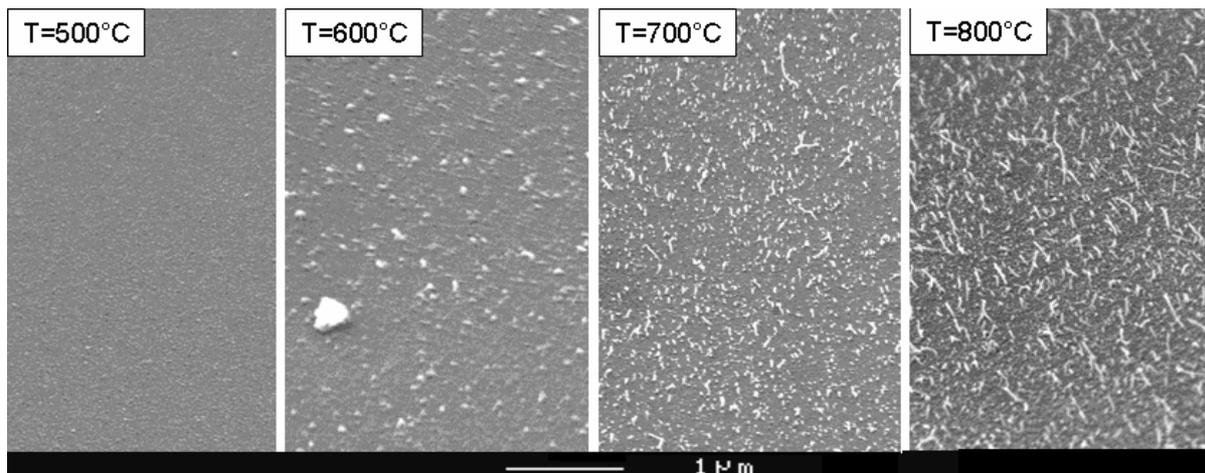
Rapport de $C_2H_2/NH_3$	Temps de synthèse		
	5 min.	15 min.	60 min
2 :3	SWNT/DWNT + Carbone désordonné	Carbone désordonné	-
1 :3	SWNT/DWNT + Nano-fibres	Carbone désordonné + Nano-fibres	MWNT
1 :9	Aucune nano-structures	Aucune nano-structures	-

#### IV.1.4 Effet de la température sur la croissance de SWNT/DWNT

L'influence de la température de synthèse sur les SWNT/DWNT après 5 minutes de croissance a été étudiée. Les conditions de synthèse sont les suivantes :

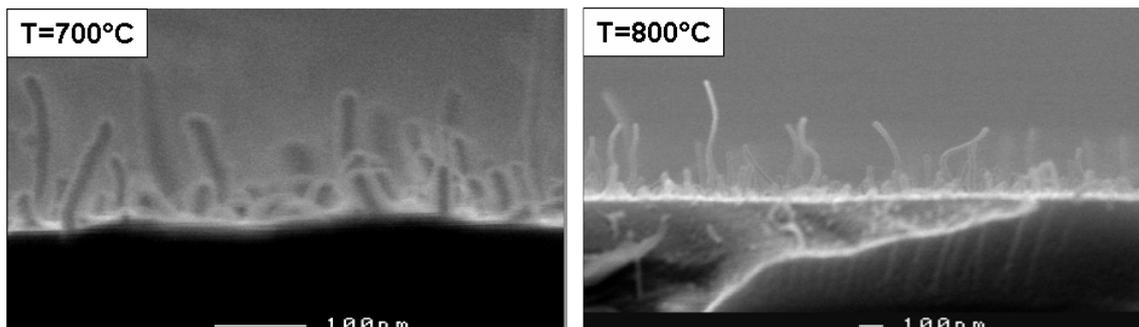
- Temps de synthèse : 5 minutes
- Epaisseur initiale de cobalt :  $e_{Co}=1$  nm
- Polarisation de la grille : 100V
- Pression totale : 1,4 mTorr
- Dilution des gaz  $C_2H_2/NH_3$  : 1:3 (2,8 sccm de  $C_2H_2$  ; 8,2 sccm de  $NH_3$ )

La figure 35 montre, dans nos conditions de synthèse, qu'il n'est pas possible de réaliser la croissance significative de SWNT/DWNT pour une température inférieure à 700°C. En effet, à 500 °C, l'échantillon présente une surface sans contraste, et à 600 °C, seules des petites structures, pouvant correspondre à des nanotubes aux premiers stades de la croissance, sont distinguées. A 700 °C, c'est l'échantillon standard qui comportent des SWNT et DWNT. Des nanotubes sont également distingués à plus haute température (800°C).



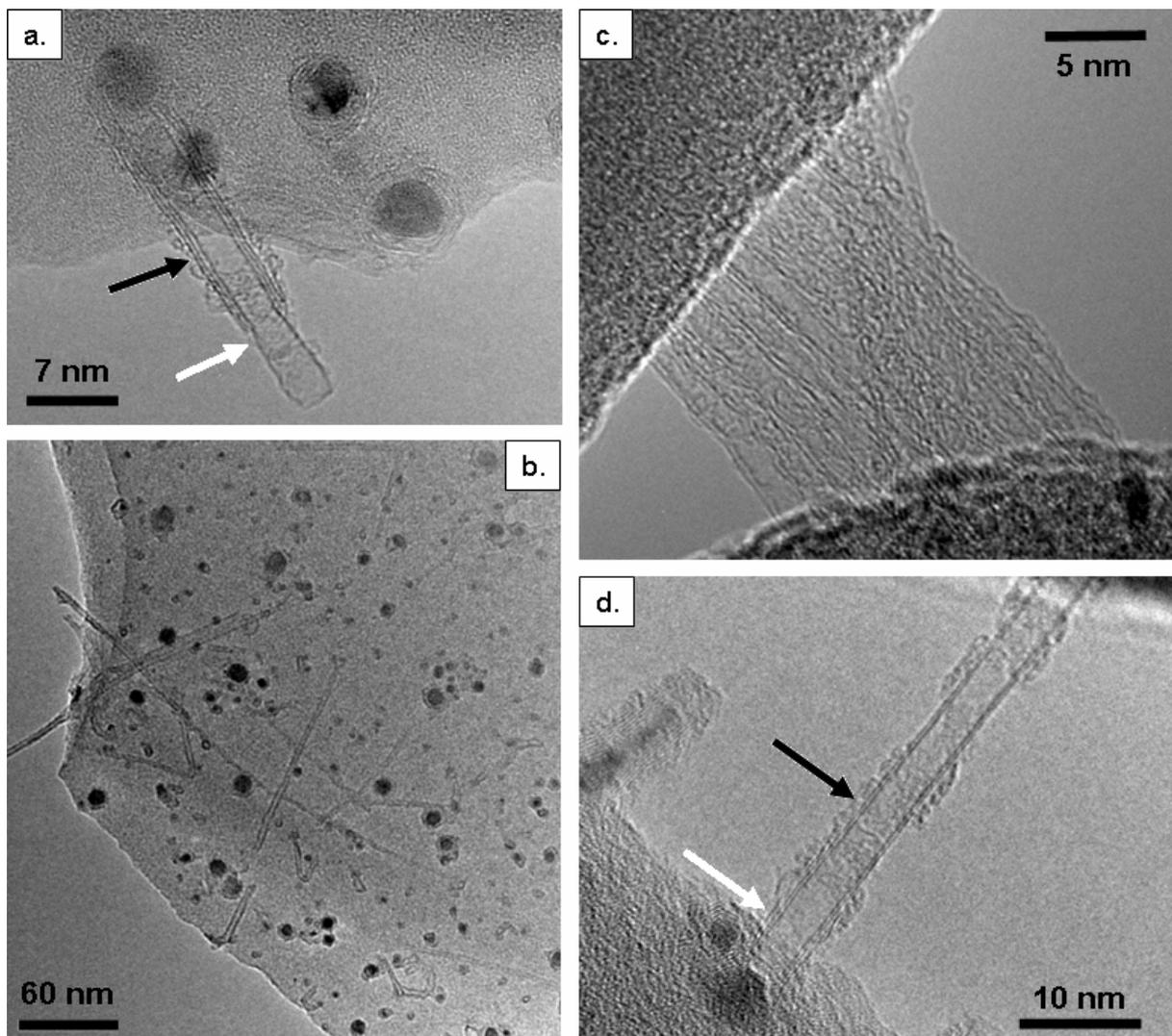
**Figure 35** Effet de la température de synthèse sur la croissance des SWNT/DWNT

On note figure 35 que les nanotubes synthétisés à 800 °C sont plus longs que ceux obtenus à 700 °C. Des nanotubes d'une longueur maximale de 500 nm peuvent être observés (Figure 36).

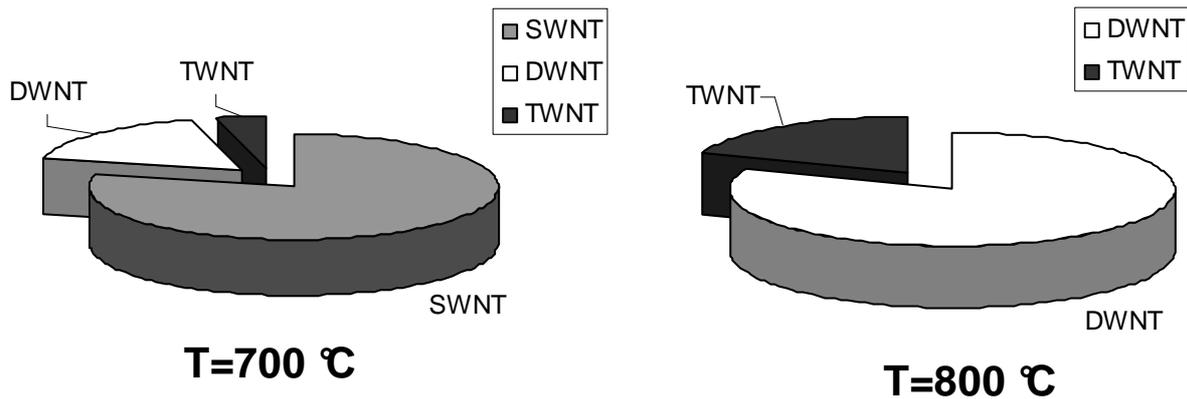


**Figure 36** SWNT/FWNT synthétisés à 700°C et 800°C (MEB – inclinaison : 90°)

Les nanotubes synthétisés à 800 °C ont été analysés par MET. La figure 37b donne une vision globale du dépôt. Les plus petites particules sont celles qui supportent la croissance des nanotubes alors que les plus grosses sont entourées par des coques de graphite. Le mécanisme de croissance est de type « base-growth ». Les figures 37a et 37d montrent distinctement la particule, le nanotube et le substrat. Pour ces deux NTC, le nombre de parois à la base est plus important qu'au sommet. La figure 37c présente de nombreux nanotubes regroupés et assemblés en fagot. Les nanotubes synthétisés à 800 °C sont en majorité des nanotubes double-feuillet (82 %), les autres structures observées étant des triple-feuillets (Figure 38). Il faut noter qu'aucun SWNT n'a pu être observé sur ce dépôt (Figure 38).



**Figure 37** Images MET des nanotubes synthétisés à 800 °C : **a.** NTC possédant 2 parois à la base (flèche noire) et une seule paroi au sommet (flèche blanche) **b.** Vision globale des particules catalytiques isolées supportant la croissance de NTC **c.** Fagot de DWNT **d.** NTC possédant 3 parois à la base (flèche blanche) et deux parois au sommet (flèche noire)

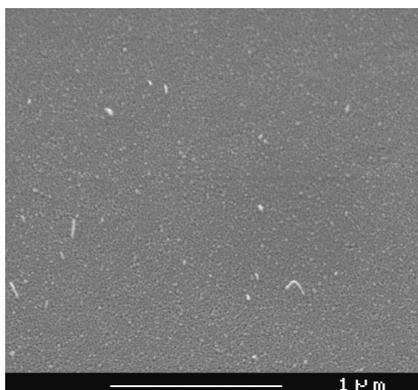


**Figure 38** Effet de la température sur le nombre de parois des structures obtenues après 5 minutes en mélange 1:3  $C_2H_2/NH_3$

L'augmentation de la température a au moins deux effets simultanés sur la croissance :

- *La température favorise la croissance de NTC à plusieurs parois.* Ce résultat est en accord avec la littérature. En effet, on remarque que les DWNT sont synthétisés par CVD à des températures plus élevées ( $\sim 900^\circ C$  –cf. chapitre I) que les SWNT. La température de synthèse la plus faible reportée pour une croissance sélective de DWNT est de  $800^\circ C$  [Ago 2004] alors que des SWNT peuvent être obtenus sélectivement dès  $350^\circ C$  [Cantoro 2006 (1)].
- *L'augmentation de la température permet d'obtenir des nanotubes plus longs.* La vitesse de croissance est directement corrélée à la vitesse de diffusion du carbone dans le catalyseur qui suit la loi d'Arrhenius [Ducați 2002]. La vitesse de croissance augmente donc avec la température.

Sur certains nanotubes observés par MET, le nombre de feuillets n'est pas constant le long du nanotube. La figure 37a présente un TWNT (flèche noire) dont l'extrémité est un mono-feuillet (flèche blanche). De même, sur la figure 37d, il y a trois parois à la base du nanotube alors qu'il y en a deux sur le reste du nanotube. Ce phénomène, déjà été observé précédemment, sera discuté à la fin de ce chapitre.



**Figure 39** Image MEB du dépôt de 15 minutes à  $800^\circ C$

Afin de vérifier si la température est susceptible de modifier l'équilibre entre la croissance et la gravure, un dépôt de 15 minutes a été effectué à  $800^\circ C$  (Figure 39). Le résultat est similaire à celui observé à  $700^\circ C$ . L'ensemble des structures a été gravé et seuls quelques nanotubes (ou nanofibres) sont distingués. Cela confirme l'impasse dans laquelle on est conduit si on désire synthétiser des SWNT/DWNT micrométriques en mélange  $C_2H_2/NH_3$ .

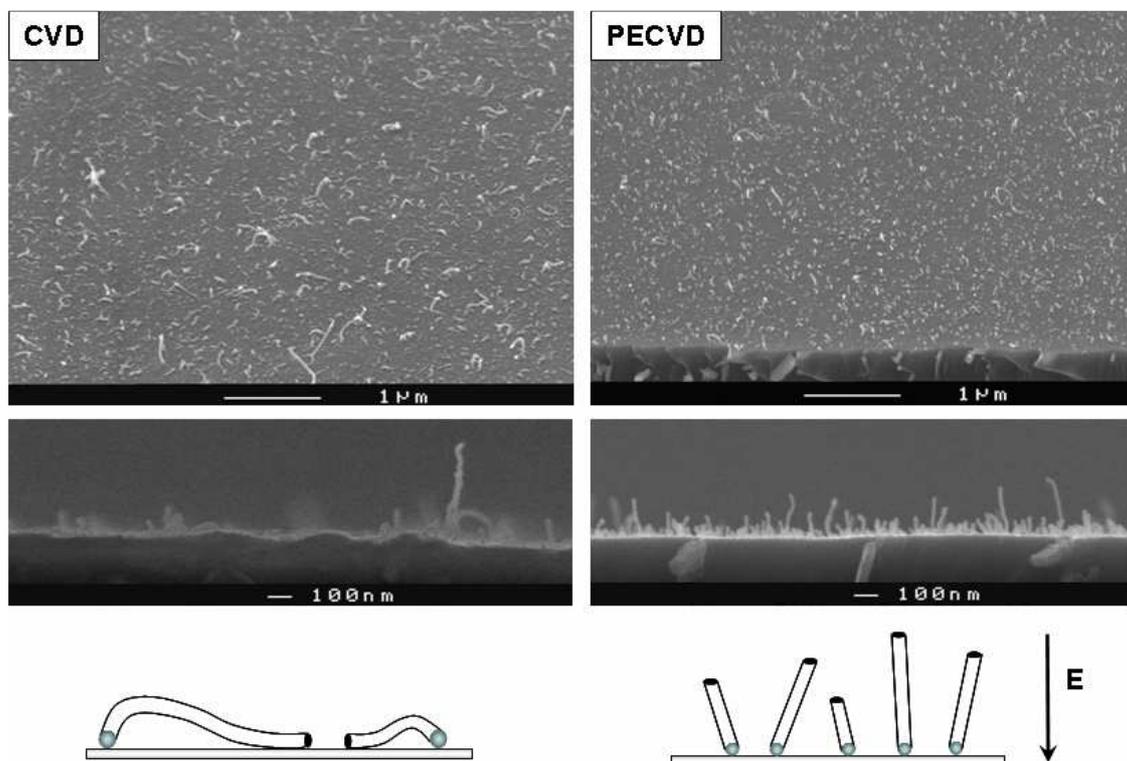
## IV.1.5 Comparaison CVD/PECVD, influence du plasma sur la croissance des SWNT/FWNT

L'impact du plasma sur la synthèse de SWNT a été étudié dans cette sous-partie en comparant les SWNT synthétisés précédemment avec des SWNT obtenus sans plasma, par CVD simple. Les conditions de synthèse par CVD sont les mêmes que le dépôt PECVD standard, à savoir :

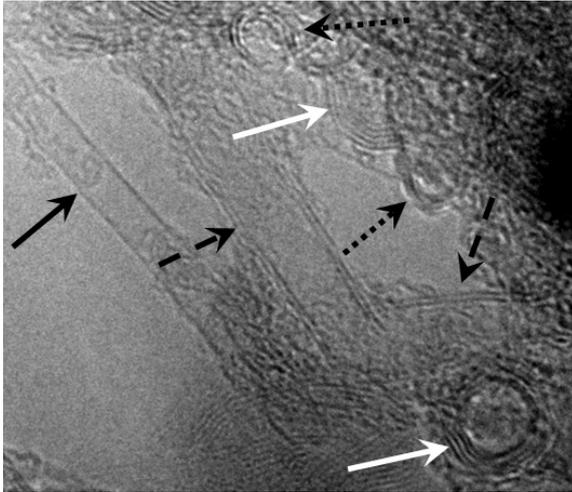
- Température : 700°C
- Temps de synthèse : 5 minutes
- Pression totale : 1,4 mTorr
- Dilution des gaz : 1:3 (8,2 sccm de  $\text{NH}_3$  ; 2,8 sccm de  $\text{C}_2\text{H}_2$ )
- Epaisseur initiale de cobalt : 1 nm

### IV.1.5.a Morphologie/structure des NTC obtenus par CVD

Les images MEB des dépôts obtenus à 700°C par CVD et par PECVD montrent des morphologies bien distinctes (Figure 40). Alors que des SWNT/DWNT courts (< 250 nm) et orientés sont observés en PECVD, les NTC obtenus par CVD atteignent 500 nm et ne semblent pas suivre d'orientation particulière. Très peu d'entre eux ont leur extrémité apparente en dehors du substrat. Pour la plupart, une grande partie du tube reste en contact avec le substrat.



**Figure 40** Comparaison entre les NTC obtenus après 5 minutes de synthèse sans et avec plasma

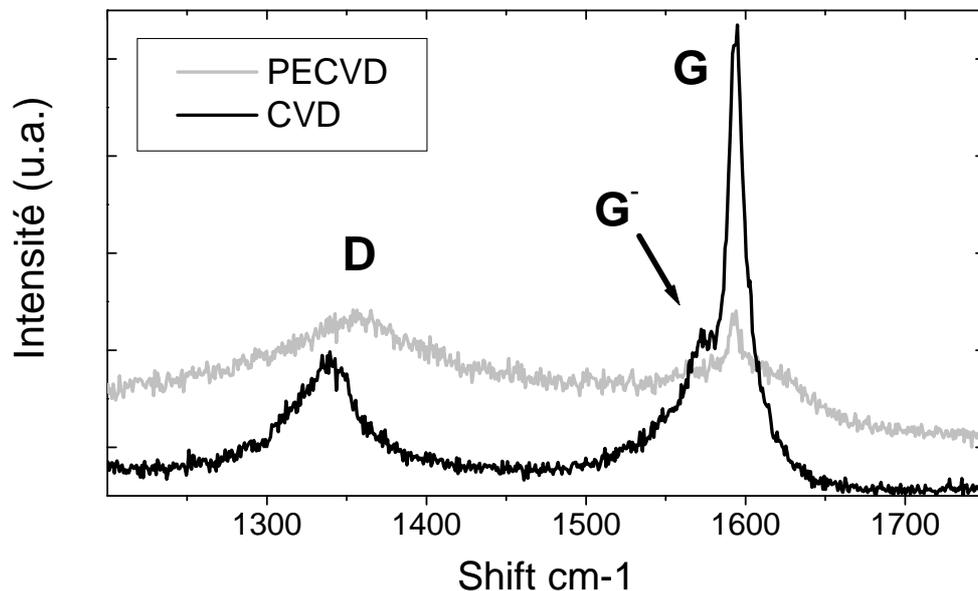


**Figure 41** Structure des nanotubes synthétisés par CVD simple

L'analyse structurale par MET des nanotubes synthétisés par CVD est présentée figure 41. On remarque que le dépôt est assez peu sélectif. Des SWNT (flèche noire pleine) ainsi que des DWNT (flèche en tirets) peuvent être observés. Sur le cliché, on distingue aussi de nombreux nanotubes en coupes, tels des TWNT (flèches noires pointillées) ou des nanotubes possédant quatre parois (flèches blanches). Aucun indice concernant le mode de croissance n'a cependant pu être décelé. On suppose que le mode est « base-growth » comme en PECVD.

#### IV.1.5.b Analyse de l'ordre local par spectroscopie Raman des dépôts CVD/PECVD

Afin de comparer l'ordre local du carbone entre les dépôts effectués en CVD et en PECVD dans les mêmes conditions de mélange de gaz, de température et de pression, nous avons analysés les échantillons par spectroscopie Raman ( $\lambda=514$  nm).



**Figure 42** Spectre Raman des nanotubes synthétisés en 5 minutes en CVD et en PECVD

Malgré la présence de SWNT et de DWNT sur les deux échantillons, les bandes de respiration aux basses fréquences (RBM) n'ont pas pu être détectées. Cela peut s'expliquer d'une part par la faible densité et la faible longueur des nanotubes présents sur le substrat. Les nanotubes ont de plus un diamètre moyen centré autour de 2,5 nm. Le signal RBM est donc attendu à une plage de fréquence très difficilement atteignable expérimentalement ( $f \sim 248/d < 100$  cm<sup>-1</sup>).

Les spectres présentés figure 42 sont enregistrés sur la plage de fréquences correspondant aux bandes D et G. De très grandes différences sont observées entre les deux échantillons analysés sans préparation particulière. Le rapport des intensités des bandes D et G, indicateur de l'ordre local du carbone  $sp^2$  passe de 1 en PECVD à 0,25 en CVD. Cela signifie que le carbone présent est globalement mieux graphitisé sur le dépôt réalisé en CVD qu'en PECVD. Il semble que sur le dépôt PECVD, le signal des nanotubes se superpose à un signal correspondant à du carbone désordonné. On remarque en effet que la bande G est très large mais piquée à son extrémité. Ce carbone désordonné correspond vraisemblablement aux nano-fibres et au carbone désordonné parfois rencontré au voisinage des nanotubes. C'est le signal de ces structures qui domine le spectre.

Au contraire, on peut considérer que le spectre du dépôt réalisé par CVD représente uniquement des nanotubes de carbone. La bande G est en effet très bien définie et la bande D faible. On distingue également sur le spectre la bande  $G'$ , issue de la levée de dégénérescence du mode de vibration  $E_{2g}$  (bande G) due à l'anisotropie du nanotube. Cette bande  $G'$  est observée de manière générale sur des SWNT [Dresselhaus 2002] ou sur les DWNT [Başca 2003], les niveaux de vibration étant progressivement dégénérés pour les grands diamètres.

Les spectres Raman montrent que, dans nos conditions CVD, le précurseur hydrocarboné ne libère son hydrogène qu'en surface du catalyseur et non au niveau du substrat. Au contraire, en PECVD, le carbone peut se déposer sur toutes les surfaces, y compris entre les particules catalytiques. N'étant pas suffisamment gravé, c'est lui qui participe majoritairement au signal Raman.

En conclusion, la méthode CVD à basse pression a permis d'obtenir des SWNT et FWNT bien graphitisés et de manière « propre », sans surplus de carbone désordonné indésirable. Néanmoins, les nanotubes synthétisés ne sont pas orientés de manière perpendiculaire au substrat. Il sont donc de peu d'utilité pour certaines applications, de type émission froide par effet de champ par exemple.

Nous avons vu dans cette partie les limitations de la méthode PECVD pour la croissance de SWNT ou de FWNT orientés. En mélange  $C_2H_2/NH_3$ , les phénomènes de gravure dus aux ions et radicaux présents dans le plasma contrecarrent la synthèse de ces structures. Afin de trouver une solution à ce problème, nous avons modifié la chimie/physique du plasma en changeant de mélange gazeux. C'est un mélange d'acétylène dilué dans l'hydrogène qui est proposé et étudié dans la partie suivante.

## IV.2 - Optimisation des paramètres plasma pour la synthèse de SWNT/FWNT en mélange $C_2H_2/H_2$

L'hydrogène est utilisé dans cette partie comme agent diluant de l'acétylène. On s'attend, en utilisant ce gaz, à atténuer les phénomènes de gravure physique mis en évidence dans la section précédente et ainsi à optimiser les conditions de synthèse des SWNT et FWNT. En effet, les ions  $H^+$  ou  $H_2^+$  formés dans le plasma possèdent une masse très inférieure aux ions  $NH_3^+$  ou  $N_2^+$  générés dans un plasma d'ammoniac. La pulvérisation physique sera donc considérablement atténuée.

Une étude paramétrique a été réalisée à partir de ce mélange gazeux. Nous étudierons l'influence du rapport volumique des gaz dans le mélange, de la polarisation et de la température. Nous suivrons également l'évolution des structures avec le temps de synthèse. Les synthèses présentées dans cette étude ont été effectuées à partir d'un film de cobalt d'environ 1,5 nm déposé dans des conditions standard.

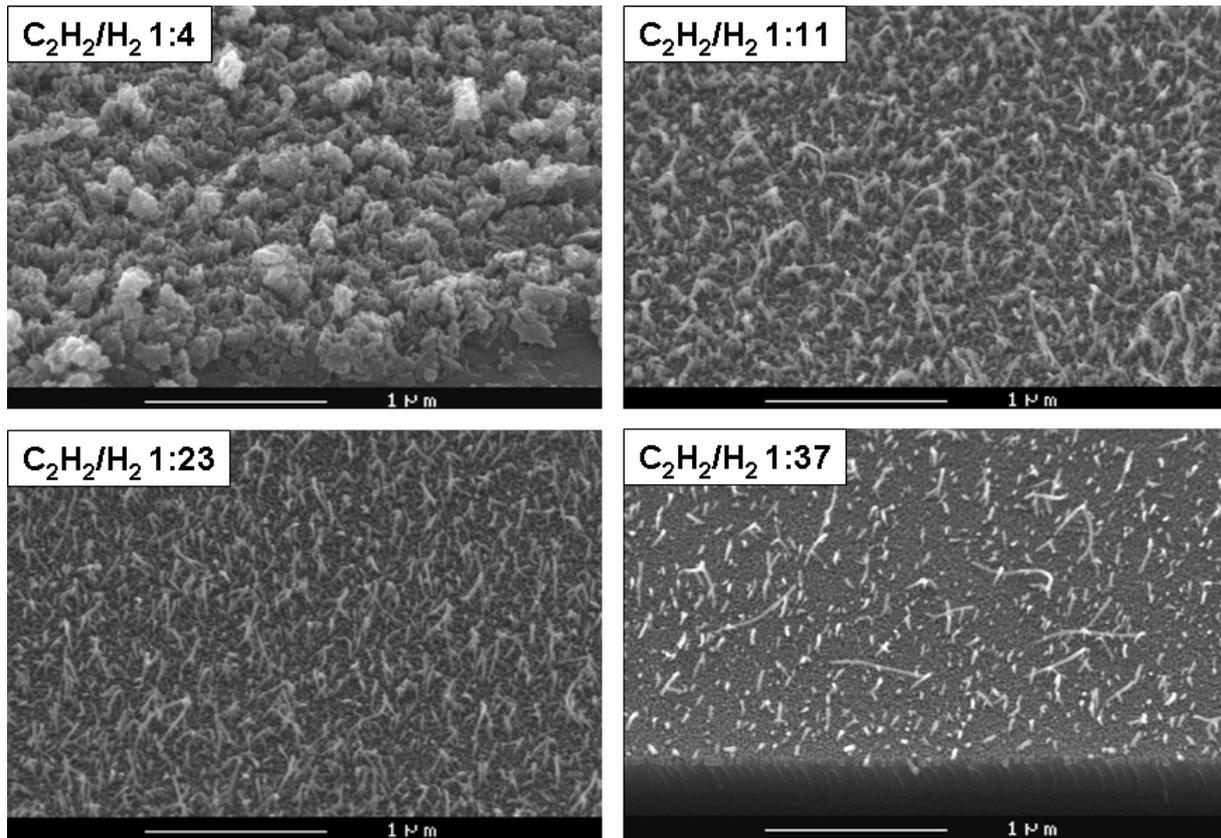
### IV.2.1 Effet du rapport des gaz $C_2H_2/H_2$

Tout d'abord, l'influence du rapport de gaz  $C_2H_2/H_2$  sur la croissance des nanotubes a été étudiée. Le flux de carbone est balayé dans une gamme de 0,4 à 2,9 sccm en conservant la pression constante à 1,6 mTorr. Les conditions de croissance sont les suivantes :

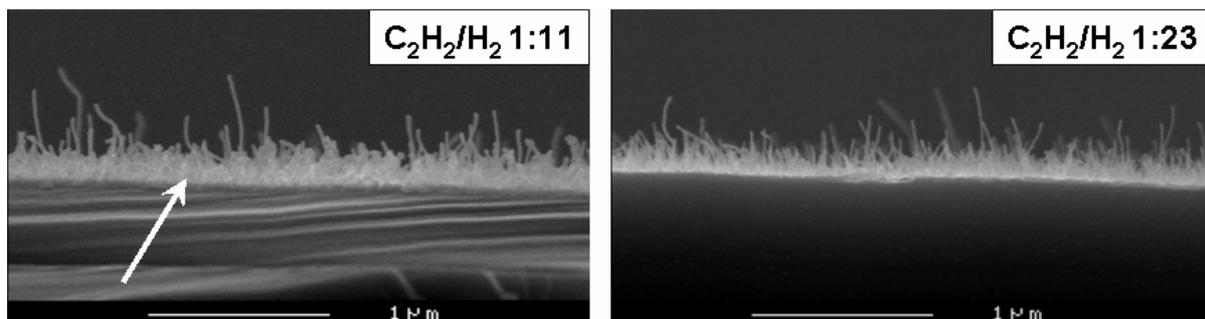
- Puissance micro-onde : 250 W
- Polarisation de la grille : 100V
- Température : 700°C
- Epaisseur initiale de cobalt : 1,5 nm (déposée dans des conditions standard)
- Temps de dépôt : 60 minutes

#### IV.2.1.a Morphologie des FWNT synthétisés en mélange $C_2H_2/H_2$

La figure 43 présente les quatre dépôts réalisés avec un rapport des flux  $C_2H_2/H_2$  de 1:4, 1:11, 1:23 et 1:37. Pour une forte concentration de carbone (1:4), seule une couche carbonée rugueuse de quelques centaines de nanomètres est obtenue. Aucun nanotube n'est visible sur ce dépôt. Lorsque le rapport en carbone est réduit à 1:11, des nanotubes sont observés. Ils semblent émerger d'une couche de carbone qui peut être distinguée lorsque l'échantillon est analysé sur la tranche (Figure 44 – flèche). Avec un apport en carbone encore plus faible (1:23), une forte densité de nanotubes est obtenue. On ne distingue plus cette fois la présence de la couche épaisse de carbone à l'interface avec le substrat. Ces nanotubes possèdent une longueur moyenne de 200 nm, certains atteignant 500 nm (Figure 44). Avec une dilution encore plus forte (1:37), des NTC sont toujours obtenus mais leur densité est plus faible. La figure 44 montre aussi que les nanotubes présentent une orientation préférentielle perpendiculaire au substrat.



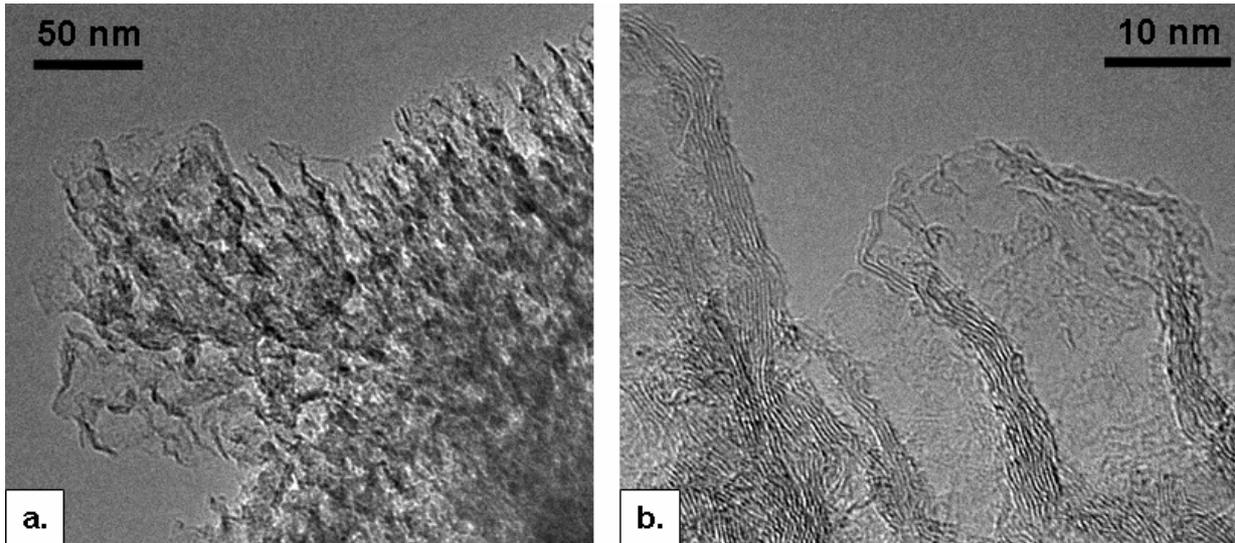
**Figure 43** Effet du rapport volumique des gaz dans le mélange  $C_2H_2/H_2$  sur la croissance des nanotubes pour une polarisation de grille de 100 V (MEB- inclinaison :  $45^\circ$ )



**Figure 44** Effet du rapport volumique des gaz dans le mélange  $C_2H_2/H_2$  sur la croissance des nanotubes pour une polarisation de grille de 100 V (MEB- inclinaison :  $90^\circ$ )

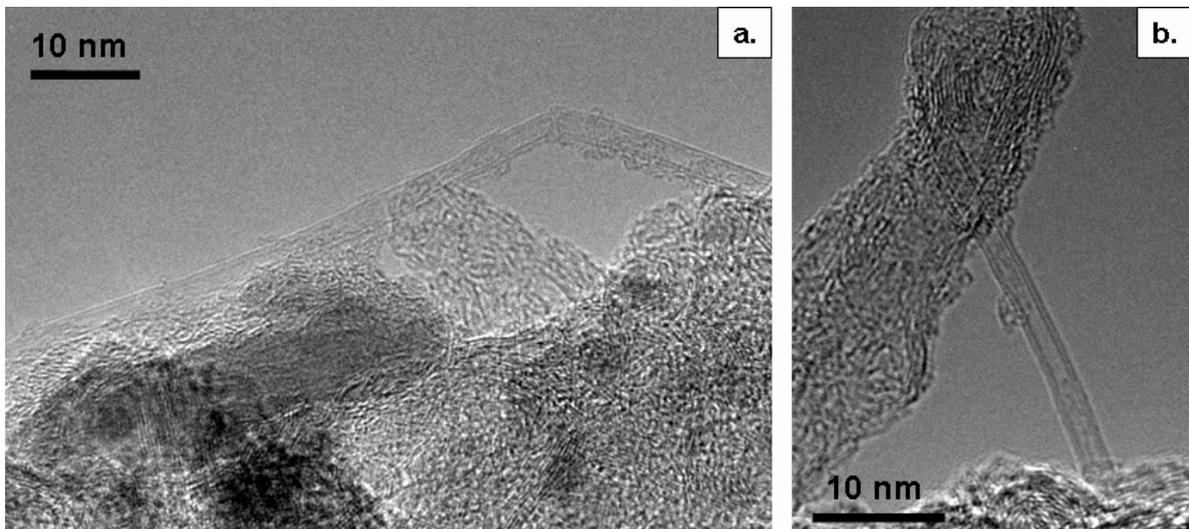
#### IV.2.1.b Structure des FWNT synthétisés en mélange $C_2H_2/H_2$

Les structures observées précédemment au MEB ont été analysées par MET. La figure 45 montre les images de la couche obtenue avec un fort taux de carbone (1:4). On note que celle-ci est peu dense et nanostructurée sous forme de voiles de graphène. Des feuillets de carbone sont obtenus de manière orientée perpendiculairement au substrat et présentent des nanointertes en surface (Figure 45b).

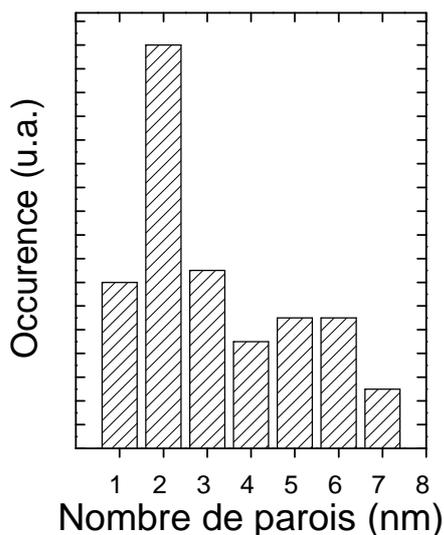


**Figure 45** Images MET des voiles de graphène obtenus pour une faible dilution du carbone ( $C_2H_2/H_2$  1:4) :  
**a.** Images à faible grandissement **b.** Image à fort grandissement laissant apparaître les feuillets de carbone

L'observation par MET du dépôt réalisé à partir d'un rapport volumique de 1:11 confirme la présence de nanotubes. Ces NTC ne s'apparentent aucunement aux larges MWNT synthétisés après 60 minutes en mélange  $C_2H_2/NH_3$  (Figure 6). Ils présentent en effet un très faible diamètre ( $<10$  nm) et possèdent un nombre réduit de parois ( $<7$ ), ce sont donc des FWNT. La figure 46 montre des DWNT entourés de carbone mal structuré. On note que la sélectivité entre le carbone désordonné et les nanotubes est faible pour cette dilution. Il n'est pas encore possible d'affirmer sur ce dépôt si le mécanisme de croissance est de type « base- » ou « tip-growth ». Aucune extrémité de nanotube n'a pas pu être imagée clairement.

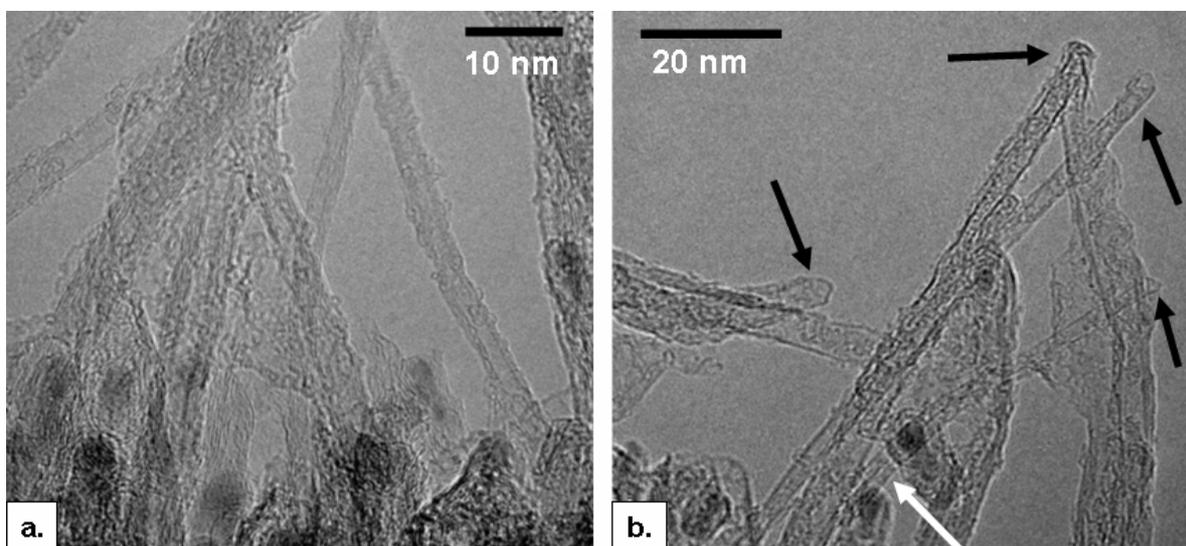


**Figure 46 a-b.** DWNT et carbone désordonné synthétisés à partir d'un rapport  $C_2H_2/H_2$  1:11

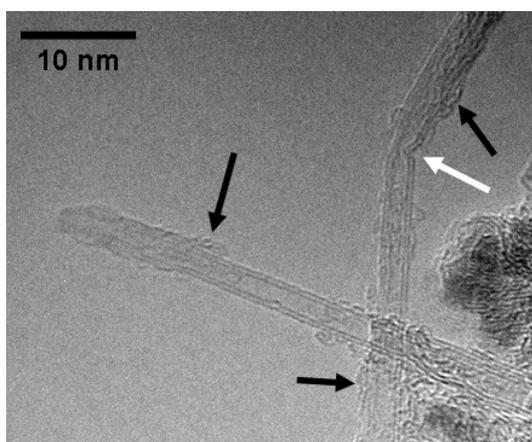


**Figure 47** Nombre de parois des FWNT synthétisé avec  $C_2H_2/H_2$  1:23

Sur le dépôt obtenu avec un rapport de 1:23, de nombreux NTC peuvent être observés. La sélectivité entre les nanotubes et le carbone désordonné est nettement supérieure au dépôt précédent et de nombreux NTC peuvent être imagés. Ces NTC sont des FWNT ; la figure 47 montrent qu'ils possèdent entre une et sept parois, la majorité d'entre eux étant des DWNT. Ils sont isolés les uns de autres, même si quelques NTC peuvent être présents sous forme de petits fagots de 2 à 3 NTC (Figure 48 – flèche blanche). Le mécanisme de croissance « base-growth » est clairement observé pour ce dépôt. En effet, aucune nano-particule n'est visible au sommet des nanotubes (Figure 48 –flèches noires).



**Figure 48 a-b.** Images MET des FWNT synthétisés à partir d'un rapport  $C_2H_2/H_2$  1:23. Les flèches noires indiquent l'absence de particules catalytiques au sommet des FWNT, confirmant ainsi le mode « base-growth »



**Figure 49** FWNT synthétisés à partir d'un rapport  $C_2H_2/H_2$  1:37

Les nanotubes synthétisés avec le mélange  $C_2H_2/H_2$  1:37 sont eux aussi des nanotubes possédant peu de parois et suivant le mode de croissance « base-growth ». La figure 49 montre des DWNT dont l'un laisse apparaître son extrémité sans catalyseur. On note d'une manière générale que les FWNT présentés ici possèdent, tout comme ceux obtenus en mélange  $C_2H_2/NH_3$ , beaucoup de défauts (flèche blanche). Par ailleurs, on observe généralement du carbone amorphe au niveau des parois des FWNT (flèches noires).

#### IV.2.1.c Bilan sur l'effet du rapport volumique des gaz $C_2H_2/H_2$ :

Il a été montré dans cette sous-section que  $H_2$  peut servir de gaz de dilution au  $C_2H_2$  pour la croissance de SWNT et de FWNT. L'augmentation de la dilution permet dans un premier temps d'améliorer la sélectivité entre le dépôt de carbone désordonné et la croissance de nanotubes. Au-delà d'un seuil, *i.e.* lorsqu'une sélectivité maximale est atteinte, la densité des NTC commence à décroître. Un compromis entre densité et sélectivité a été obtenu pour une forte dilution de l'acétylène (1:23) après 60 minutes de synthèse, pour notre procédé.

Notons que le compromis entre densité et sélectivité a lieu pour une dilution de l'acétylène dans l'hydrogène beaucoup plus élevée que celle utilisée en mélange  $C_2H_2/NH_3$  (1:23 contre 1:3). Cela prouve que  $H_2$  est beaucoup moins efficace que  $NH_3$  comme agent gravant (c'est ce qui était attendu). Ceci explique la présence des SWNT/FWNT même après 60 minutes de croissance. Rappelons qu'il n'a pas été possible d'obtenir des SWNT/FWNT après 15 minutes en mélange  $C_2H_2/NH_3$ .

Afin de mieux comprendre les mécanismes qui régissent la sélectivité entre NTC/Carbone désordonné et de contrôler plus finement notre procédé de synthèse, il est nécessaire d'étudier un deuxième paramètre clé de la synthèse : la polarisation de la grille.

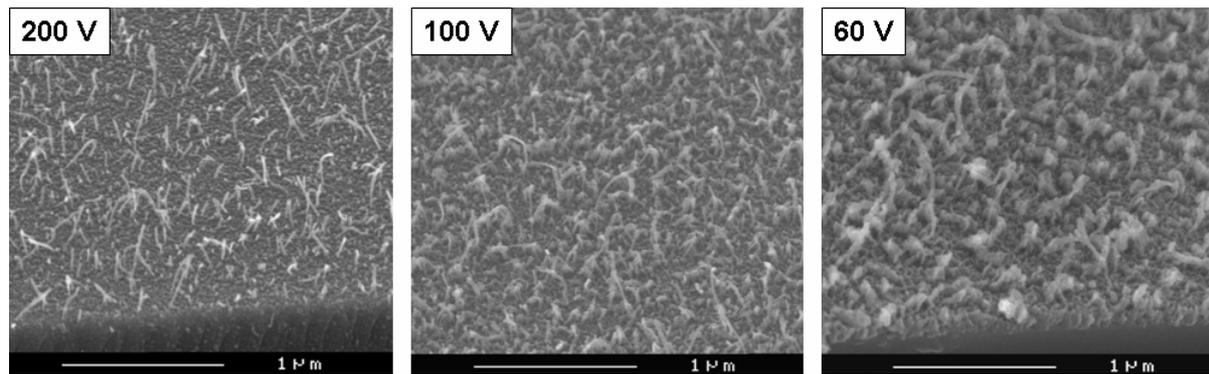
### IV.2.2 Effet de la polarisation sur la croissance de FWNT en mélange $C_2H_2/H_2$

L'influence de la polarisation est étudiée dans cette partie. Les conditions de synthèse utilisées sont les suivantes :

- Puissance micro-onde : 250 W
- Pression totale : 1,6 mTorr
- Température : 700°C
- Epaisseur initiale de Cobalt : 1,5 nm (déposé dans des conditions standard)
- Temps de dépôt : 60 minutes

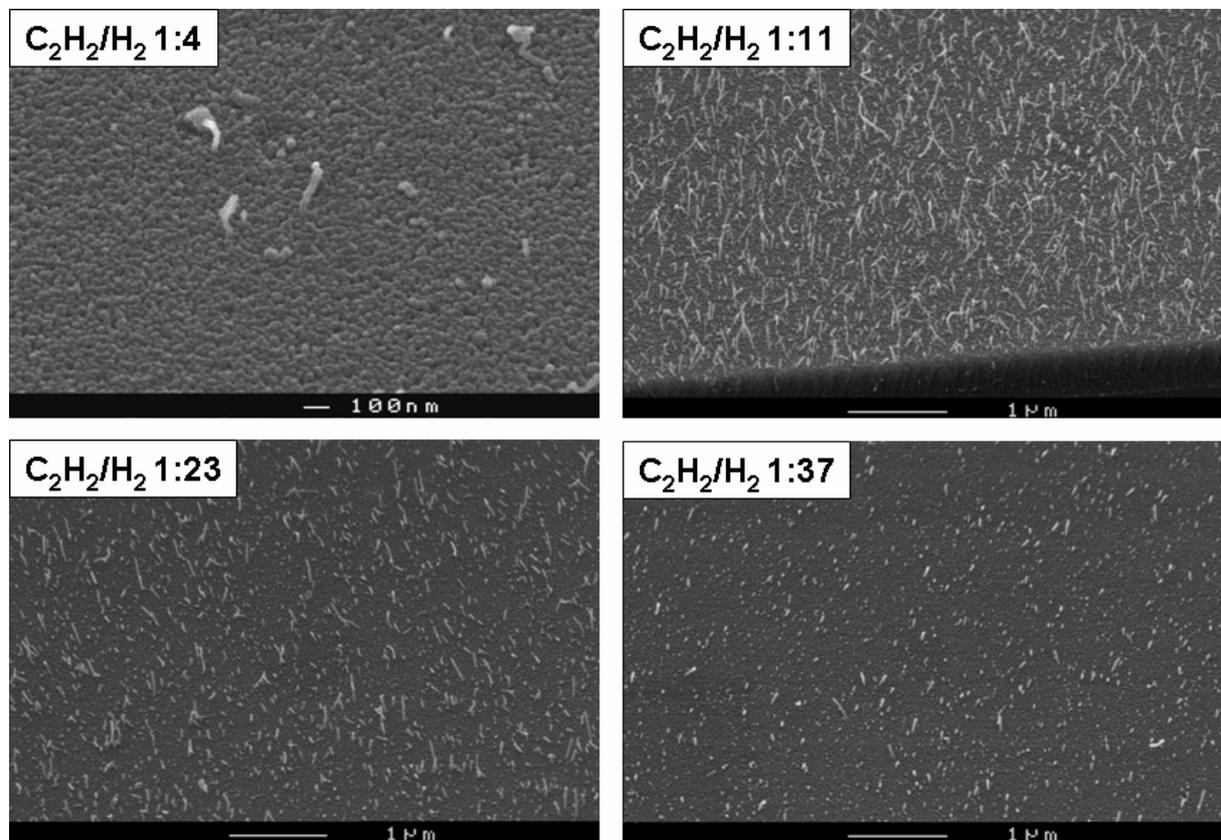
#### IV.2.2.a Morphologie des FWNT synthétisés en fonction de la polarisation

La figure 50 présente les dépôts réalisés avec une polarisation de 60, 100 et 200 V pour un rapport volumique  $C_2H_2/H_2$  fixé à 1:11. On observe sur le dépôt à 200 V des NTC bien isolés les uns des autres contrairement à celui effectué à 100 V où les nanotubes sont moins bien distingués du carbone désordonné. L'échantillon réalisé à 60 V est principalement constitué d'une couche épaisse (~150 nm) de carbone de laquelle quelques NTC épars sont distingués. Ces trois résultats montrent que la polarisation permet d'augmenter efficacement la sélectivité entre le carbone désordonné et les FWNT. Il faut aussi remarquer que des NTC peuvent être synthétisés à 200 V, ce qui n'a pas été possible en mélange  $C_2H_2/NH_3$ . Ceci prouve que l'impact sur les FWNT des ions produits dans un plasma riche en hydrogène est moindre par rapport aux effets constatés dans un plasma à base de  $NH_3$ .



**Figure 50** Effet de la polarisation sur la croissance des FWNT avec  $C_2H_2/H_2$  1:11

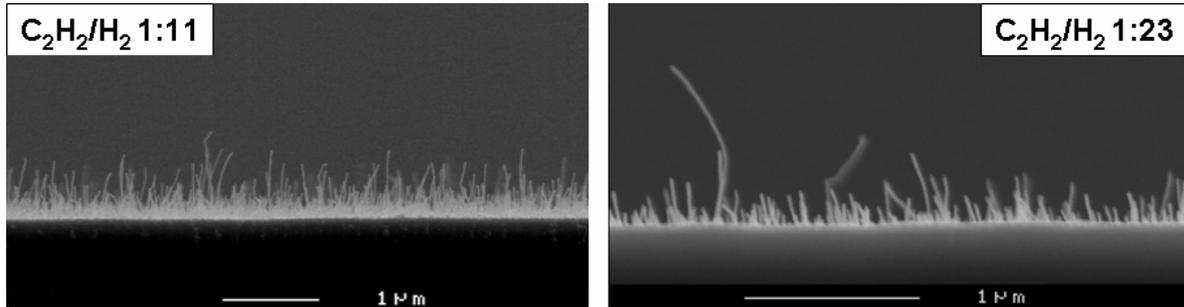
Afin d'évaluer plus finement l'influence de la polarisation sur la croissance de FWNT, une série de quatre dépôts a été réalisée à 200 V en faisant varier le rapport des flux de gaz  $C_2H_2/H_2$  de 1:4 à 1:37 (Figure 51). Ces quatre échantillons sont donc à comparer deux à deux avec la série de dépôts effectuée à 100 V présentée dans la sous-section précédente figure 43.



**Figure 51** Influence du rapport volumique des gaz dans le mélange  $C_2H_2/H_2$  sur la croissance des nanotubes pour une polarisation de grille de 200 V (MEB- inclinaison :  $45^\circ$ )

Pour un rapport des flux de gaz de 1:4, une couche de carbone épaisse de 100 nm environ est déposée. Au dessus de cette couche, très peu de nanotubes sont distingués. Pour une dilution de l'acétylène de 1:11, une forte densité de nanotubes est obtenue ( $\sim 50 \text{ NTC} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ). Les nanotubes restent cependant bien séparés les uns des autres. Ils peuvent atteindre  $1 \mu\text{m}$  de longueur et suivent une orientation perpendiculaire au substrat (Figure 52). Lorsque la proportion d'acétylène est réduite à 1:23, des nanotubes plus courts, d'une longueur moyenne

de 150 nm sont synthétisés. Leur densité est aussi plus faible ( $\sim 20$  NTC/ $\mu\text{m}^2$ ). Notons que ces NTC conservent un bon alignement vertical (Figure 52).

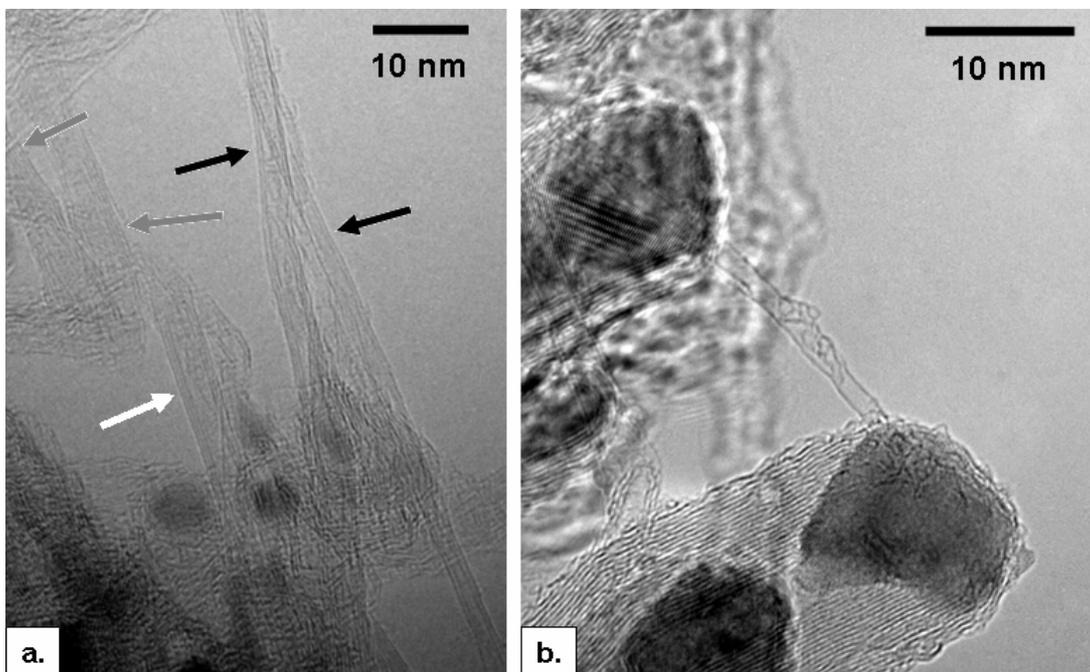


**Figure 52** Effet du rapport volumique des gaz dans le mélange  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$  sur la croissance des nanotubes pour une polarisation de grille de 200 V (MEB- inclinaison :  $90^\circ$ )

En réduisant la proportion d'acétylène dans l'hydrogène à 1:37, le dépôt de nanotubes perd encore en densité ( $\sim 10$  NTC/ $\mu\text{m}^2$  vs.  $20$  NTC/ $\mu\text{m}^2$  précédemment). Les nanotubes obtenus sont plus courts et ne dépassent pas la longueur de 100 nm.

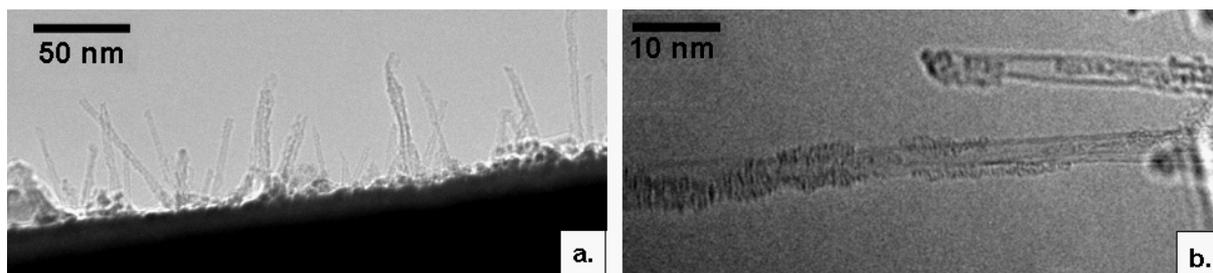
#### IV.2.2.b Morphologie des FWNT synthétisés en fonction de la polarisation

Les nanotubes présentés précédemment à travers les images MEB ont été analysés par MET. Les NTC synthétisés avec un rapport des gaz de 1:11 sont des FWNT. La figure 53a révèle la présence de DWNT (flèches noires) de TWNT (flèche blanche) et de nanotubes à 4-5 parois (flèches grises). Sept feuillet peuvent être, au maximum, dénombré sur les FWNT analysés.



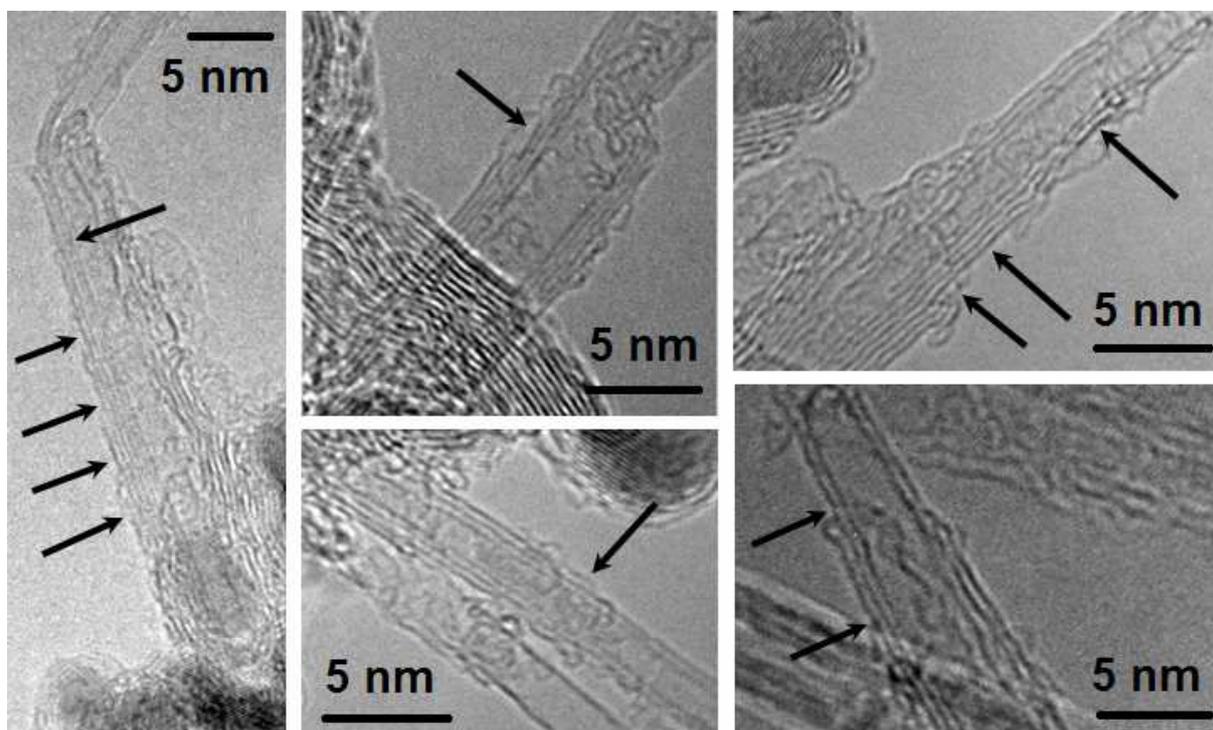
**Figure 53** Images MET de NTC synthétisés à 200 V avec un rapport  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$  de 1:11 :  
**a.** DWNT (flèches noires), TWNT (flèche blanche), autres FWNT possédant plus de parois (flèches grises) **b.** Large MWNT cohabitant avec un SWNT

En plus des FWNT, des nanoparticules entourées de carbone désordonné peuvent être distinguées sur ce dépôt. Mais ce qui est inattendu, au regard des images MEB, c'est la présence de MWNT (voire de nano-fibres) de large diamètre (10-15 nm) sur le dépôt (Figure 53b). Ces nano-fibres/MWNT suivent une croissance en mode « tip-growth » et sont présentes à la base des FWNT. Elles sont très courtes et ne dépassent pas 100 nm de longueur. La figure 53b montre un MWNT cohabitant avec un nanotube monofeuillet. De la même manière qu'en mélange  $C_2H_2/NH_3$ , les particules possédant des diamètres importants supportent la croissance en mode « tip-growth » de larges MWNT (diamètre  $> 10$  nm). Nous discuterons des mécanismes de croissance à la fin de ce chapitre.



**Figure 54** Images MET de NTC synthétisés à 200 V avec un rapport  $C_2H_2/H_2$  de 1:23 :  
**a.** Image à faible grandissement montrant l'orientation perpendiculaire des FWNT **b.** Image à fort grandissement d'un SWNT et d'un DWNT

En ce qui concerne le mélange  $C_2H_2/H_2$  (1:23), seuls des FWNT sont observés. C'est ce que montre l'image MET de la tranche de l'échantillon, où aucun MWNT ne peut être distingué (Figure 54a). Ces FWNT possèdent entre 1 et 5 feuillets, ce qui est inférieur au nombre de parois des FWNT synthétisés en mélange 1:11. Cela suggère qu'un plus fort flux de carbone favorise la formation de nanotubes possédant plus de parois.



**Figure 55** FWNT synthétisés à 200 V avec un rapport des gaz  $C_2H_2/H_2$  de 1:11 possédant un nombre de parois qui varie le long de l'axe. Chaque flèche indique la présence d'une paroi supplémentaire.

Une analyse plus fine des FWNT synthétisés en mélange  $C_2H_2/H_2$  1:11 montre, sur certains d'entre eux, un nombre de parois variable le long du nanotube (Figure 55). Le nombre de feuillets est plus important à la base qu'à leur sommet. Cette particularité avait déjà été remarquée sur quelques nanotubes synthétisés en mélange  $C_2H_2/NH_3$  1:3 (cf. Figure 20). La figure 55 présente une mosaïque de ces FWNT. Chaque flèche indique la présence d'une marche où le FWNT est décrétementé (ou incrémenté) d'un ou de deux feuillets.

Cette caractéristique a été relativement peu rapportée dans la littérature. Elle a été observée sur des MWNT [Iijima 1993(2)] ou sur des DWNT [Saito, Y 2003] produits par arc électrique. Dans le cas des méthodes CVD catalytiques, seul un groupe, s'intéressant à la synthèse de nanotubes de nitrure de bore, a observé des nanotubes possédant un nombre de paroi qui varie le long de l'axe [Ma 2003]. Saito *et al.*, qui obtiennent ces structures dans une atmosphère d'hydrogène, expliquent la présence de nanotubes hybrides SWNT/DWNT par une gravure partielle due à l'hydrogène du plasma.

Les ions et radicaux graverait donc d'abord les parois extérieures, en effeuillant les FWNT parois par parois. Cela constitue une première hypothèse. Il est aussi possible de penser que le FWNT pourrait croître paroi par paroi. Dans cette seconde hypothèse (inverse de la première), le catalyseur supporterait d'abord la croissance d'un SWNT avant de structurer une seconde, une troisième... paroi. La première hypothèse reste cependant plus crédible au vu des résultats déjà obtenus, l'impact des phénomènes de gravure ayant déjà été mis en exergue à plusieurs reprises dans ce chapitre.

#### IV.2.2.c Bilan sur l'effet de la polarisation en mélange $C_2H_2/H_2$

Dans cette sous-section, nous avons montré que la polarisation joue un rôle majeur dans la croissance de FWNT. Pour une polarisation inférieure à 60 V aucun FWNT n'a été synthétisé. En accroissant la polarisation, les ions sont d'autant plus accélérés et le plasma enrichi en radicaux. Le phénomène de gravure et, par conséquent la sélectivité, se trouvent renforcés.

Pour une polarisation fixe de 200 V, l'augmentation de la dilution d'acétylène permet tout d'abord d'améliorer la sélectivité entre le carbone désordonné et la croissance de nanotubes. Puis, comme il a été observé pour une tension de 100 V, au-delà d'un certain rapport volumique, la longueur ainsi que la densité des FWNT commencent à décroître.

Le meilleur compromis entre densité et sélectivité a été obtenu à 200 V, pour une dilution de l'acétylène dans l'hydrogène de 1:11. Rappelons qu'à 100 V, le même compromis est observé pour une dilution de l'acétylène de 1:23. Cela signifie que la fenêtre optimale de dépôt de FWNT peut se déplacer en variant à la fois la polarisation et le rapport volumique des gaz plasmagènes. Ces deux paramètres sont en effet intimement liés. Il est donc possible d'obtenir, d'une manière générale, le même type de dépôt en ajustant simultanément ces deux paramètres. Ainsi, deux conditions *a priori* différentes vont donner les mêmes structures. C'est le cas pour les conditions (100 V ; 1:23)/(200 V ; 1:11), optimales pour la croissance des FWNT, mais c'est aussi le cas pour les conditions de synthèse (100 V ; 1:37) et (200 V ; 1:23) qui conduisent à la croissance de FWNT similaires en densité et en longueur. (Figures 43, 51).

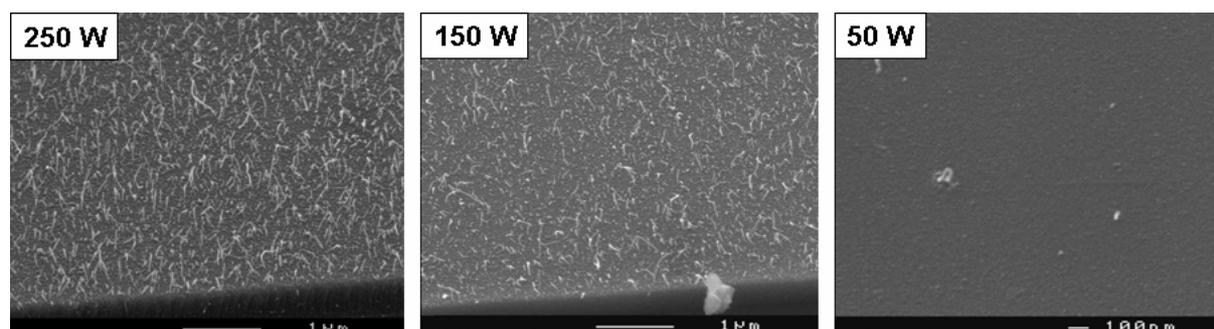
Afin de parfaire la comparaison entre les mélanges  $C_2H_2/H_2$  et  $C_2H_2/NH_3$  pour la croissance de FWNT, nous avons réalisé une étude cinétique en mélange  $C_2H_2/H_2$ . Pour les deux conditions de synthèse optimales de FWNT, l'évolution des structures au cours du temps sera étudiée. Ce sera l'objet de la partie IV.2.4.

### IV.2.3 Effet de la puissance du plasma sur la croissance de FWNT en mélange $C_2H_2/H_2$

Une étude de l'influence de la puissance du plasma sur la croissance des FWNT a été réalisée. Il s'agit là d'un autre paramètre important qui a été peu exploré dans la littérature. Bae *et al.* montrent que les SWNT/DWNT sont d'autant mieux cristallisés que la puissance plasma est faible [Bae, E.J. 2005]. D'autre part, Delzeit *et al.* montrent que la synthèse de MWNT n'est possible qu'à une faible puissance ( $< 50$  W) ; des nanofibres étant obtenues pour des puissances supérieures [Delzeit 2002]. Ces résultats démontrent implicitement que la puissance plasma agit sur les phénomènes de gravure : lorsque la puissance est élevée, il n'est plus possible de synthétiser des SWNT ou des MWNT bien cristallisés. Dans cette partie, la puissance micro-onde est variée de 0 à 250 W, les conditions de synthèse de notre étude sont les suivantes :

- Température : 700°C
- Polarisation de la grille : **200 V**
- Dilution de l'acétylène  $C_2H_2$  : **1:11**
- Pression totale : 1,6 mTorr
- Epaisseur initiale de cobalt : 1,5 nm (déposé dans des conditions standard)
- Durée des dépôts : 60 minutes

Tous les dépôts présentés jusqu'à présent ont été effectués à 250 W. Lorsque la puissance micro-onde est réduite à 150 W, peu de différences sont observées. La densité de FWNT semble cependant plus faible (Figure 56). A 50 W, seuls de très rares nanotubes peuvent être observés sur le substrat (densité  $\ll 1$  NTC. $\mu m^{-2}$ ). Un dépôt réalisé par CVD sans polarisation ni plasma a aussi été réalisé. A l'instar du dépôt réalisé à 50 W, la densité de NTC obtenue est extrêmement faible ( $\ll 1$  NTC. $\mu m^{-2}$ ).



**Figure 56** Effet de la puissance plasma sur la croissance de FWNT en mélange  $C_2H_2/H_2$

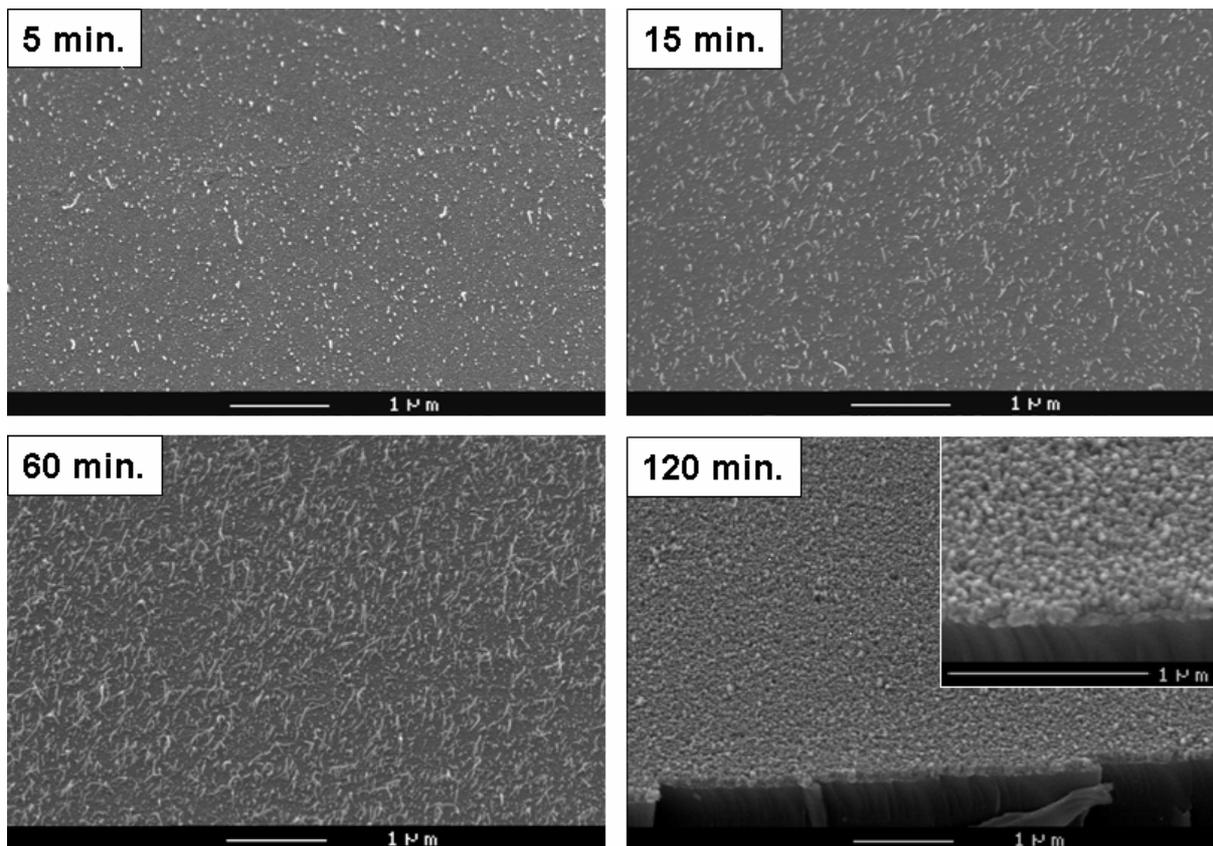
Cette étude montre, dans nos conditions, que le plasma est indispensable à la croissance des FWNT (contrairement au mélange  $C_2H_2/NH_3$ ). Elle met par ailleurs en relief le rôle bénéfique du plasma pour la croissance des nanotubes. L'acétylène qui est ici introduit en faible quantité (1,2 sccm) ne suffit pas par CVD simple à réaliser une croissance significative de NTC. Au contraire, le plasma garantit ici une quantité suffisante de précurseurs carbonés déjà partiellement déshydrogénés susceptibles de participer à la croissance.

## IV.2.4 Evolution des structures au cours du temps

L'influence du temps de dépôt sur la structure des FWNT a été étudiée dans cette partie. Dans un premier temps, les conditions de synthèse utilisées sont les suivantes :

- Polarisation de la grille : **200 V**
- Dilution de l'acétylène dans  $C_2H_2/H_2$  : **1:11**
- Pression totale : 1,6 mTorr
- Température : 700°C
- Epaisseur initiale de cobalt : 1,5 nm (déposé dans des conditions standard)

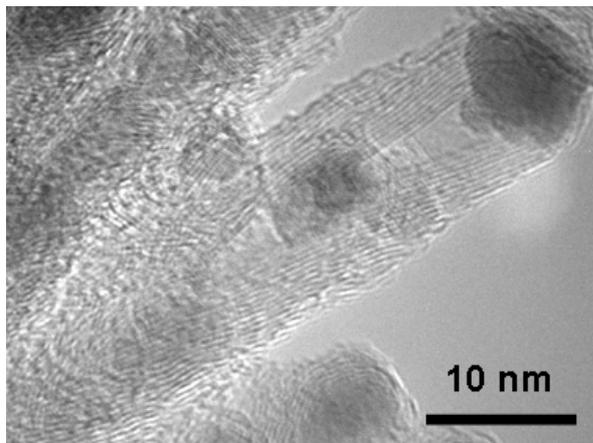
La figure 57 montre l'évolution avec le temps de croissance des structures synthétisées à 200 V avec un rapport volumique des gaz  $C_2H_2/H_2$  de 1:11. La croissance des FWNT semble linéaire entre 5 et 60 minutes. Après 120 minutes de croissance, un changement complet de la morphologie du dépôt est observé. Aucun FWNT n'est distingué au MEB, seule une couche rugueuse épaisse de 100-150 nm est observée. Une analyse MET révèle que cette couche est composée de nanofibres/MWNT qui suivent un mode de croissance « tip-growth » (Figure 58).



**Figure 57** FWNT synthétisés à 200 V et  $C_2H_2/H_2$  1:11 à différents instants de la croissance

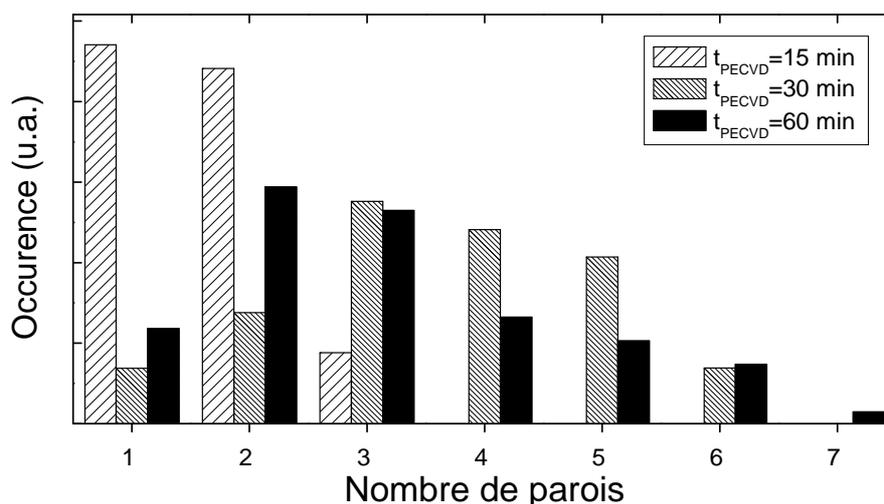
Analysons maintenant la structure des FWNT obtenus pour des temps de synthèse allant de 15 à 60 minutes. La figure 59 présente l'évolution du nombre de parois au cours du temps. Après 15 minutes de synthèse, seuls des SWNT, des DWNT et quelques TWNT sont observés par MET. Après 30 minutes, on observe des FWNT dont le nombre de parois est distribué de 1 à 6. Quant aux FWNT synthétisés après 60 minutes, une distribution quasi-similaire de 1 à 7

feuillet est observée. Ainsi, après 30 minutes, tous les FWNT susceptibles de croître sur les catalyseurs de petite taille sont nucléés.



**Figure 58** Nanofibre synthétisée après deux heures à 200 V avec 1:11  $C_2H_2/H_2$

Les nanofibres/MWNT, déjà distinguées après 60 minutes de croissance, sont après 120 minutes les seules structures visibles. L'ensemble des FWNT synthétisés après 60 minutes a donc été gravé. Il s'agit du même phénomène observé en mélange  $C_2H_2/NH_3$ . Seulement ici, le flux de carbone est beaucoup plus faible et les phénomènes de gravures sont eux aussi atténués. Il en résulte une plus grande inertie concernant la transition FWNT  $\rightarrow$  MWNT qui a lieu après 60 minutes alors qu'elle a lieu après seulement 15 minutes en mélange  $C_2H_2/NH_3$ .



**Figure 59** Evolution temporelle du nombre de parois des FWNT synthétisés à 200 V avec 1:11  $C_2H_2/H_2$

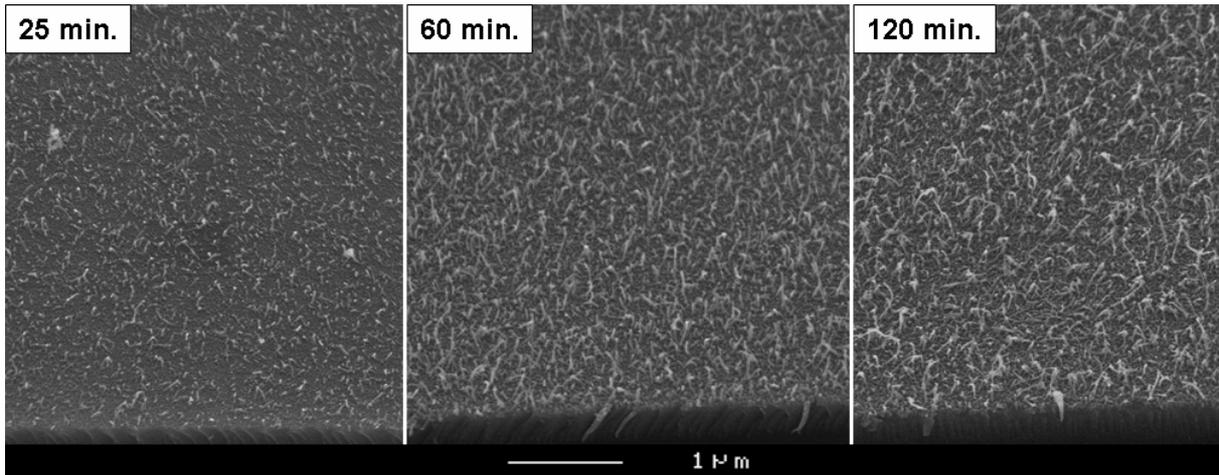
Cette étude montre que ce sont des SWNT et DWNT qui sont synthétisés dans un premiers temps. Les FWNT qui possèdent un nombre supérieur de parois ne sont synthétisés qu'après un temps plus long. En résumé, cette étude statistique nous permet de discriminer le temps de nucléation des SWNT/DWNT de celui des FWNT au nombre de feuillets plus important [Gohier 2006]. Il est raisonnable de penser que la nucléation et la croissance d'une paroi prend beaucoup moins de temps que la nucléation et la croissance de plusieurs feuillets.

En ce qui concerne les MWNT et nanofibres observés, ils possèdent un temps de nucléation beaucoup plus long, supérieur à 30 minutes. Cette durée, plus importante qu'en mélange  $C_2H_2/NH_3$  (>15 minutes) s'explique par un flux de carbone plus faible (1,2 vs 2,8 sccm).

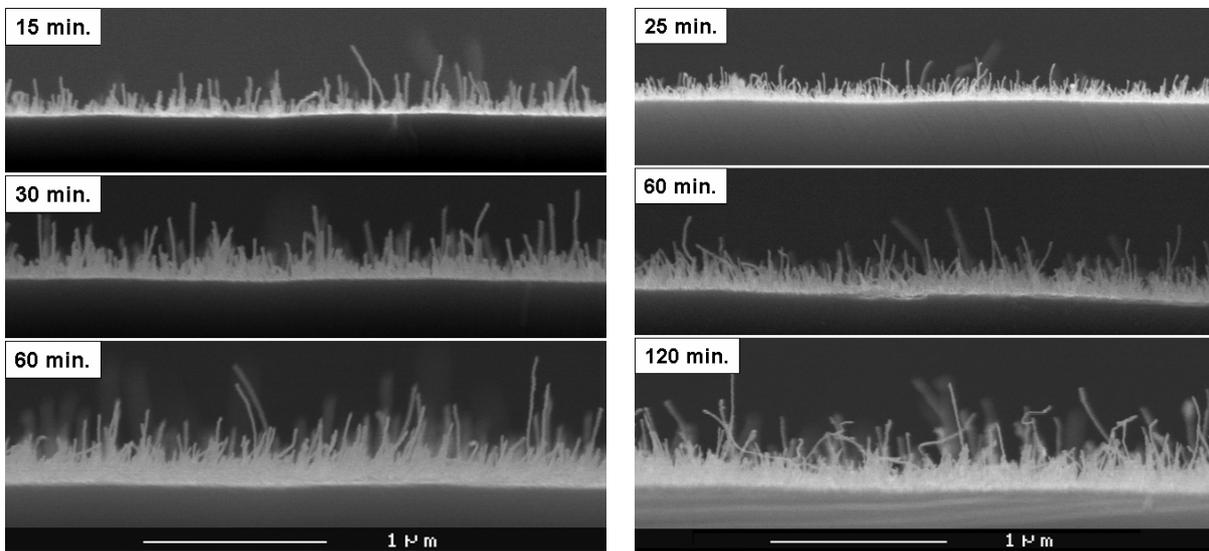
L'évolution des FWNT au cours du temps a aussi été suivie pour les conditions de synthèse suivantes :

- Polarisation de la grille : **100 V**
- Dilution de l'acétylène  $C_2H_2/H_2$  : **1:23**

- Les autres paramètres sont identiques à ceux utilisés pour les dépôts précédents.



**Figure 60** Evolution temporelle des FWNT synthétisés à 100 V et  $C_2H_2/H_2$  1:23



**Figure 61** Evolution des FWNT en fonction du temps de dépôt. **Colonne de gauche** 200 V et  $C_2H_2/H_2$  1:11  
**Colonne de droite** 100 V et  $C_2H_2/H_2$  1:23 (MEB – inclinaison : 90°)

Entre 25 et 60 minutes, la croissance semble linéaire (Figure 60). Les FWNT peuvent atteindre 200 nm après 25 minutes et 500 nm après 60 minutes. Lorsque le temps de synthèse atteint 120 minutes, les FWNT semblent encore plus longs mais leur taille n'a pas doublé. Notons par ailleurs que la longueur moyenne peut difficilement être estimée au vu de l'orientation imparfaite des nanotubes. On remarque par ailleurs sur la figure 61 que l'orientation perpendiculaire des FWNT est mieux assurée lorsque la tension de la grille est fixée à 200 V.

Pour cette seconde condition de synthèse (100 V ; 1:23), la croissance des FWNT apparaît assez linéaire jusqu'à 120 minutes de synthèse. Il est cependant possible que ces structures disparaissent au profit de MWNT/nanofibres pour un temps de dépôt encore plus long.

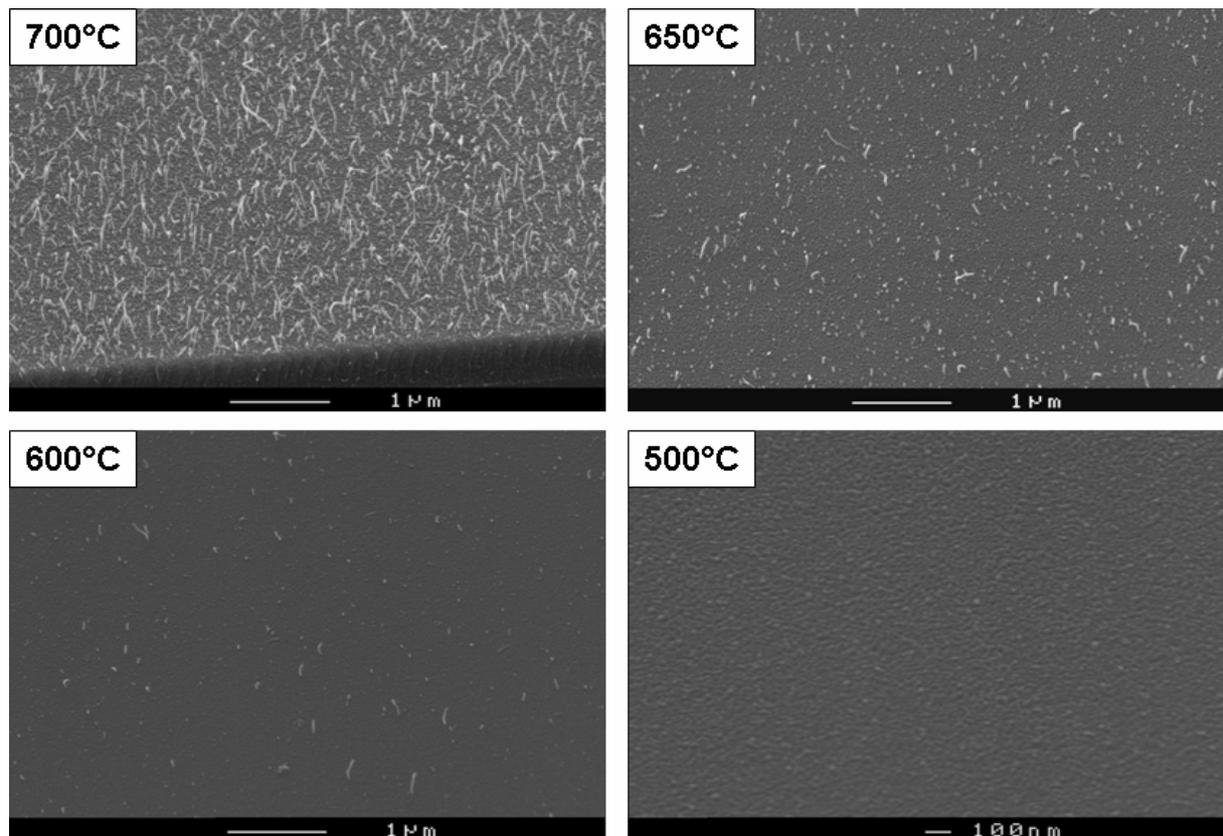
Pour résumer, des FWNT de longueur importante (de l'ordre du micromètre) peuvent être obtenus en mélange  $C_2H_2/H_2$ , ce qui est notablement plus long que ceux obtenus en mélange  $C_2H_2/NH_3$  (< 250 nm). De plus, pour la condition de synthèse étudiée ci-dessus (100 V ;

$C_2H_2/H_2$  1:23), la croissance peut se poursuivre jusqu'à un temps de dépôt de 120 heures. Cela répond à la question posée dans la section I.1.2.c (*Est-il possible de faire croître de manière linéaire les SWNT ou des DWNT ?*)

## IV.2.5 Effet de la température sur la croissance des FWNT en mélange $C_2H_2/H_2$

Les essais de croissance de SWNT à basse température en utilisant les conditions de synthèse en mélange  $C_2H_2/NH_3$  ont été infructueux (cf. IV.1.4). Ces conditions conduisent dès 700 °C à des FWNT très courts et la plage de synthèse est très restreinte en terme de temps de synthèse et de polarisation. On l'a vu dans les parties précédentes, les conditions en mélanges  $C_2H_2/H_2$  autorisent au contraire une plus large gamme de dépôts de FWNT. Les premiers essais à basse température (< 700°C) ont été réalisés dans les conditions suivantes :

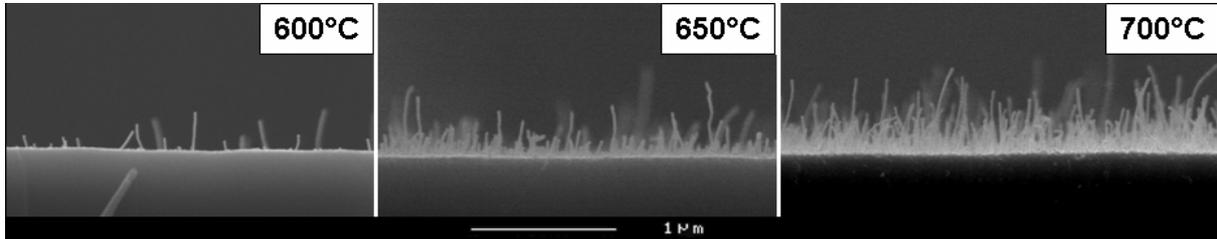
- Polarisation de la grille : **200 V**
- Dilution de l'acétylène  $C_2H_2$  : **1:11**
- Pression totale : 1,6 mTorr
- Epaisseur initiale de cobalt : 1,5 nm (déposé dans des conditions standard)
- Durée du dépôt : 60 minutes



**Figure 62** Effet de la température sur la croissance des FWNT en mélange 1:11  $C_2H_2/H_2$  à 200V (MEB – inclinaison : 45°)

A 700°C, il s'agit d'un dépôt standard de NTC dont la densité est environ  $\sim 30 \text{ NTC} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ . Lorsque l'on décroît la température de synthèse, c'est à la fois la densité des FWNT et leur

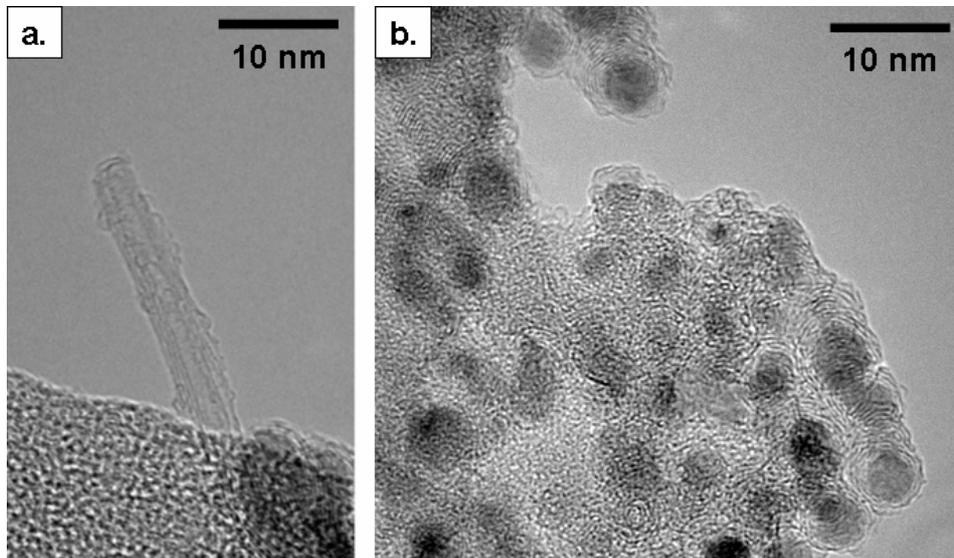
longueur qui diminuent jusqu'à un certain seuil en deçà duquel aucun NTC ne peut être synthétisé. Ce seuil est observé entre 600 et 500°C (Figure 62). Lorsque la température passe de 700°C à 650°C, la densité de NTC diminue de 30 à 15 NTC. $\mu\text{m}^{-2}$ . La densité n'est que d'environ 5 NTC. $\mu\text{m}^{-2}$  à 600°C.



**Figure 63** Effet de la température sur la croissance des FWNT en mélange 1:11  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$  à 200V (MEB – inclinaison : 90°)

La figure 63 permet d'apprécier la taille et l'orientation des FWNT obtenus à basse température. Ces FWNT sont au maximum longs de 300 nm à 600 °C alors qu'ils peuvent dépasser les 500 nm à 700°C. On note à nouveau l'alignement vertical des FWNT synthétisés pour l'ensemble des températures.

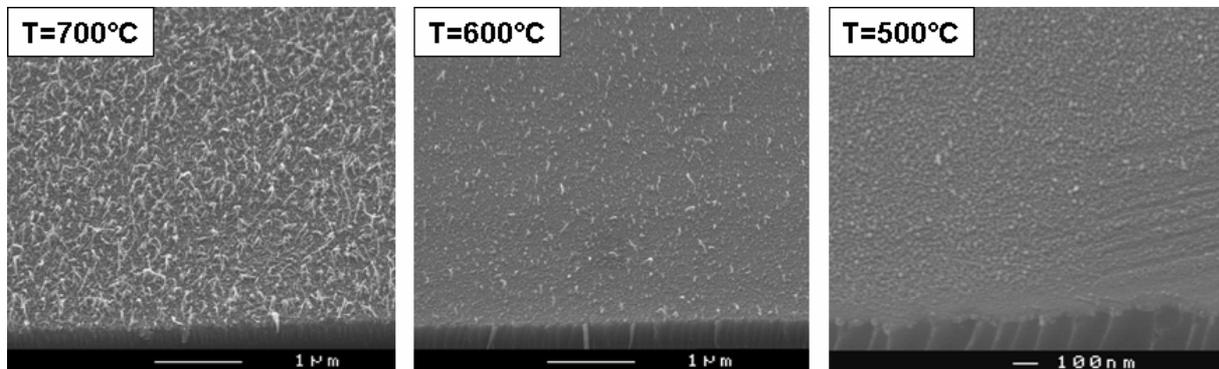
A travers cette étude, on montre que la température peut être un bon moyen de contrôle de la densité des FWNT. Des FWNT bien isolés les uns des autres peuvent par ce biais être obtenus. Il s'agit donc d'un paramètre qui peut être intéressant à étudier pour la préparation d'échantillons destinés à l'émission par l'effet de champ. Reste que dans cette optique, un compromis doit être trouvé entre la densité et la longueur des FWNT.



**Figure 64** Structures synthétisées à 600°C : a. FWNT à 4 parois b. Particules enrobée de carbone

Les structures obtenues à 600 °C ont été analysées par MET. La faible densité des FWNT ne nous permet pas de réaliser une statistique sur le nombre de parois. Cependant la figure 64a confirme que les nanotubes observés au MEB sont toujours des FWNT suivant le mode « base-growth ». Ces FWNT cohabitent avec de nombreuses particules catalytiques enrobées de coques de carbone (Figure 64b). A 500°C, seul ce genre de particules est observable sur le dépôt.

Il apparaît que des FWNT peuvent être obtenus à basse température (600°C), même s'ils sont courts et présents en très faible densité. Nous allons maintenant tester les autres conditions de polarisation et de dilution qui ont donné d'autres bons résultats à 700°C afin d'effectuer la synthèse de FWNT à basse température. Les paramètres de synthèse sont les suivants :  $V_{\text{grille}}=100\text{ V}$  ;  $C_2H_2/H_2$  1:23 ;  $t_{\text{dépôt}} = 120\text{ minutes}$ .

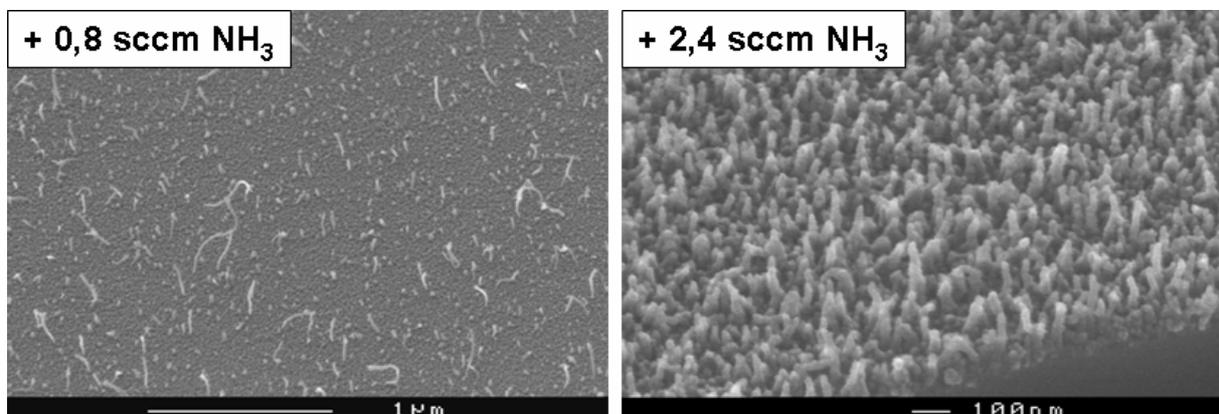


**Figure 65** Effet de la température sur la croissance des FWNT en mélange 1:23  $C_2H_2/H_2$  à 100V (MEB – inclinaison : 45°)

Dans ces conditions de synthèse, on remarque que le seuil en température pour la croissance des FWNT est toujours compris entre 500 et 600°C. On note aussi que la température influe de manière similaire sur la densité des FWNT. Mais cette fois, la densité de FWNT à 600°C est plus importante, de l'ordre de  $10\text{ NTC}\cdot\mu\text{m}^{-2}$  (Figure 65). Pour aller plus loin dans l'étude de la croissance des FWNT à basse température, il sera intéressant d'étudier l'influence du substrat. Certains groupes ont en effet montré que l'oxyde de silicium n'était pas le substrat le plus adéquat pour ce type de synthèse [Hongo 2003].

#### IV.2.6 Synthèse en mélange $C_2H_2/H_2/NH_3$

Pour clôturer l'étude sur la croissance des FWNT, des essais de synthèse en mélange ternaire  $C_2H_2/H_2/NH_3$  ont été réalisés. Les conditions de polarisation et de mélange utilisées sont (200 V ; 1:11  $C_2H_2/H_2$ ). Un faible flux d'ammoniac (0,8 et 2,4 sccm) est ajouté au mélange, la pression ne dépassant pas 1,8 mTorr.



**Figure 66** Synthèses en mélange  $C_2H_2/H_2/NH_3$

Les dépôts présentés figure 66 sont à comparer avec le dépôt standard (200 V ; 1 :11 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) montré sur les figures 51, 57 et 62. Lorsque 0,8 sccm de NH<sub>3</sub> est ajouté au mélange de synthèse, on remarque que la densité de nanotubes diminue (~30 → ~15 NTC.µm<sup>-2</sup>). Lorsque 2,4 sccm est ajouté au mélange, aucun FWNT n'a pu être synthétisé. Seuls des MWNT/nanofibres d'une longueur maximale de 200 nm sont synthétisés.

Il était attendu que l'ammoniac favoriserait la destruction des FWNT. Cela se traduit, pour un faible flux (0,8 sccm), par une densité plus faible de FWNT. Pour un flux plus important (2,4 sccm), l'ammoniac inhibe totalement la croissance des FWNT. Ce qui est plus surprenant, c'est que l'ammoniac favorise en parallèle la croissance de MWNT/nanofibres.

Ce comportement peut être expliqué par le pouvoir gravant plus important de l'ammoniac. Celui-ci grave de manière plus efficace (que le mélange C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> simple) le carbone désordonné (et les FWNT par la même occasion) qui se dépose en surface, minimisant ainsi l'empoisonnement du catalyseur. Par ailleurs, la chimie du plasma est modifiée, et l'ajout d'ammoniac peut favoriser la dissociation de la molécule d'acétylène. Cela conduit à une densité plus importante de précurseurs carbonés participant à la croissance des NTC.

## IV.3 - Mécanismes de croissance

Dans cette partie, nous discuterons des mécanismes de croissance des NTC observés au cours de ce chapitre. Dans un premier temps, nous décrirons le scénario de croissance établi à partir des résultats obtenus en mélanges standards 1:3 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (100 V) et 1:11 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (200 V). Ensuite, nous nous attarderons sur la transition « base-growth » → « tip-growth » mise en évidence au cours de ce travail.

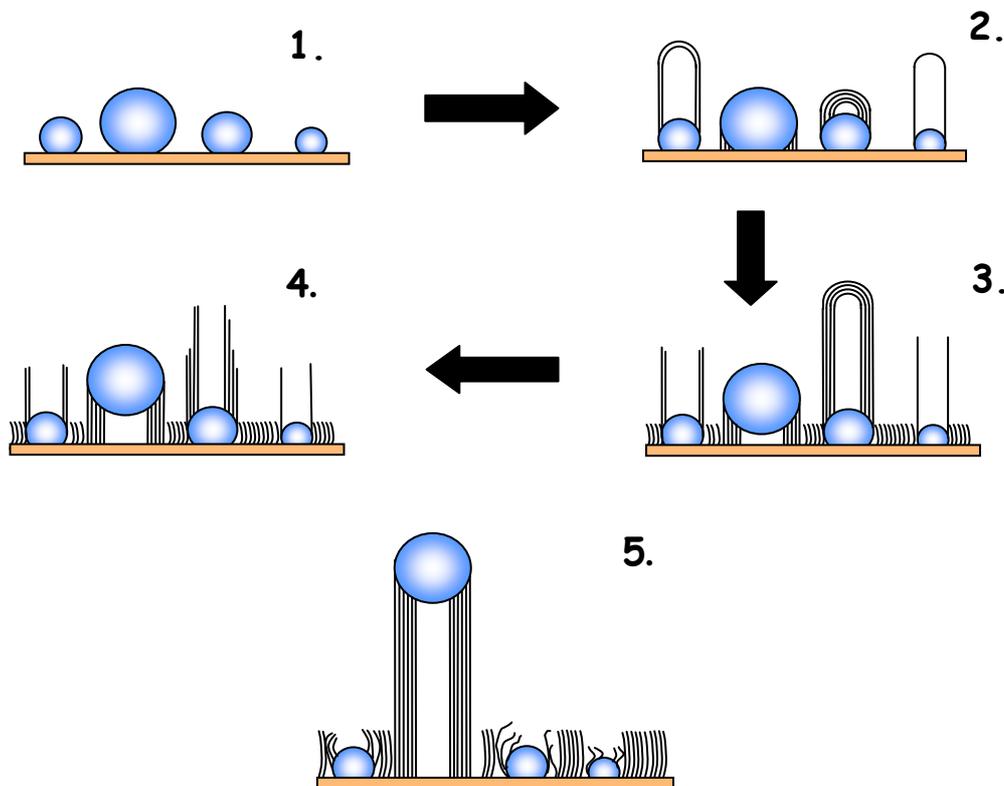
### IV.3.1 Scénario de la croissance en PECVD

La transition observée entre la croissance de FWNT suivant le mode « base-growth » et la croissance de MWNT suivant le mode « tip-growth » a été mise en évidence pour les deux mélanges C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (Figures 10-11) et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (Figures 57-58). Nous proposons un scénario de croissance qui explique ce phénomène intrinsèque au procédé PECVD. La croissance est décrite en cinq étapes et illustrée figure 67 :

1. Après recuit du film métallique ultra mince (< 2 nm), le catalyseur utilisé pour la synthèse se présente sous forme de nanoparticules distribuées en diamètre (< 15 nm). Certaines de ces particules sont suffisamment petites (< 4 nm) pour pouvoir supporter la croissance de SWNT.
2. La phase de nucléation de nanotubes possédant peu de parois notamment celle des SWNT et de DWNT est rapide. Ce sont ces structures qui sont observées après 5 minutes en mélange 1:3 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (Figure 14) ou après 15 minutes en mélange 1:11 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (Figure 59).
3. Plus le nombre de parois est important, plus la phase de nucléation du nanotube est longue. C'est pour cette raison que les FWNT possédant plus de deux parois sont observés après une durée de synthèse plus longue, typiquement 10 minutes en

mélange 1:3  $C_2H_2/NH_3$  (Figure 20) et 30 minutes en mélange  $C_2H_2/H_2$  (Figure 59). Notons qu'au cours de la croissance par PECVD, du carbone désordonné indésirable peut se déposer au voisinage du catalyseur (Figure 42).

4. Rappelons qu'au cours de la synthèse, a lieu une compétition entre les phénomènes de gravure et la croissance des nanotubes. Si la croissance prédomine dans les premiers instants de la synthèse, les phénomènes s'inversent si le temps de dépôt est allongé. En effet, le carbone désordonné qui s'accumule conduit à un empoisonnement progressif des catalyseurs restés accrochés au substrat, *i.e.* ceux qui supportent la croissance des FWNT. Au-delà d'un seuil, les phénomènes de gravure l'emportent sur la croissance et les FWNT sont détruits. Ce seuil est estimé à 15 minutes en mélange 1:3  $C_2H_2/NH_3$  (Figure 15) et à environ une heure en mélange 1:11  $C_2H_2/H_2$  (à 200 V) (Figure 57). Nous avons mis en évidence que la gravure des FWNT s'apparente à un « effeuillage ». La gravure commence par les sommets (là où les liaisons covalentes sont énergétiquement moins stables) et se poursuit par les parois extérieures formant ainsi des structures en forme de marche (Figures 20, 55).



**Figure 67** Scénario de croissance des nanotubes en PECVD. 1- Nano-particules catalytiques 2- Formation des SWNT et FWNT 3- Dépôt de carbone désordonné au voisinage des catalyseurs 4- Inhibition de la croissance en mode « base-growth » et gravure des FWNT 5- Poursuite de la croissance des MWNT

5. La nucléation de MWNT/nano-fibres est, d'après nos observations, beaucoup plus longue, typiquement supérieure à 15 minutes en mélange 1:3  $C_2H_2/NH_3$  et à 30 minutes en mélange 1:11  $C_2H_2/H_2$ . La croissance de ces structures a lieu au niveau des particules les plus larges (> 5 nm typiquement) et suit le mode « tip-growth ». Plusieurs explications peuvent être avancées pour justifier la présence de MWNT après un temps de synthèse très long. Notons tout d'abord que les MWNT/nanofibres

sont partiellement protégés par le catalyseur du flux ionique énergétique et anisotrope provenant du plasma. De plus, le catalyseur qui se détache du substrat au cours de la croissance n'est pas empoisonné par le carbone désordonné qui se dépose au pied du nanotube. Finalement, ces MWNT/nanofibres possèdent un nombre important de parois ( $>10$ ), ce sont donc des structures plus robustes que les FWNT. Pour ces raisons, seuls les MWNT/nanofibres sont présentes pour des temps de synthèse longs, à savoir 30 minutes en mélange 1:3  $C_2H_2/NH_3$  (Figure 10) et environ 120 minutes en mélange 1:11  $C_2H_2/H_2$  (Figure 57).

La durée des étapes et leur enchaînement sont différents en fonction du mélange utilisé. Ces étapes sont plus longues en mélange 1:11  $C_2H_2/H_2$  qu'en mélange 1:3  $C_2H_2/NH_3$ . Cela s'explique par la dilution plus forte du gaz hydrocarboné en mélange  $C_2H_2/H_2$ . L'empoisonnement du catalyseur par le carbone désordonné nécessite plus de temps. Par ailleurs, la gravure étant moins efficace en mélange  $C_2H_2/H_2$ , l'observation de MWNT/nanofibres de manière exclusive est retardée.

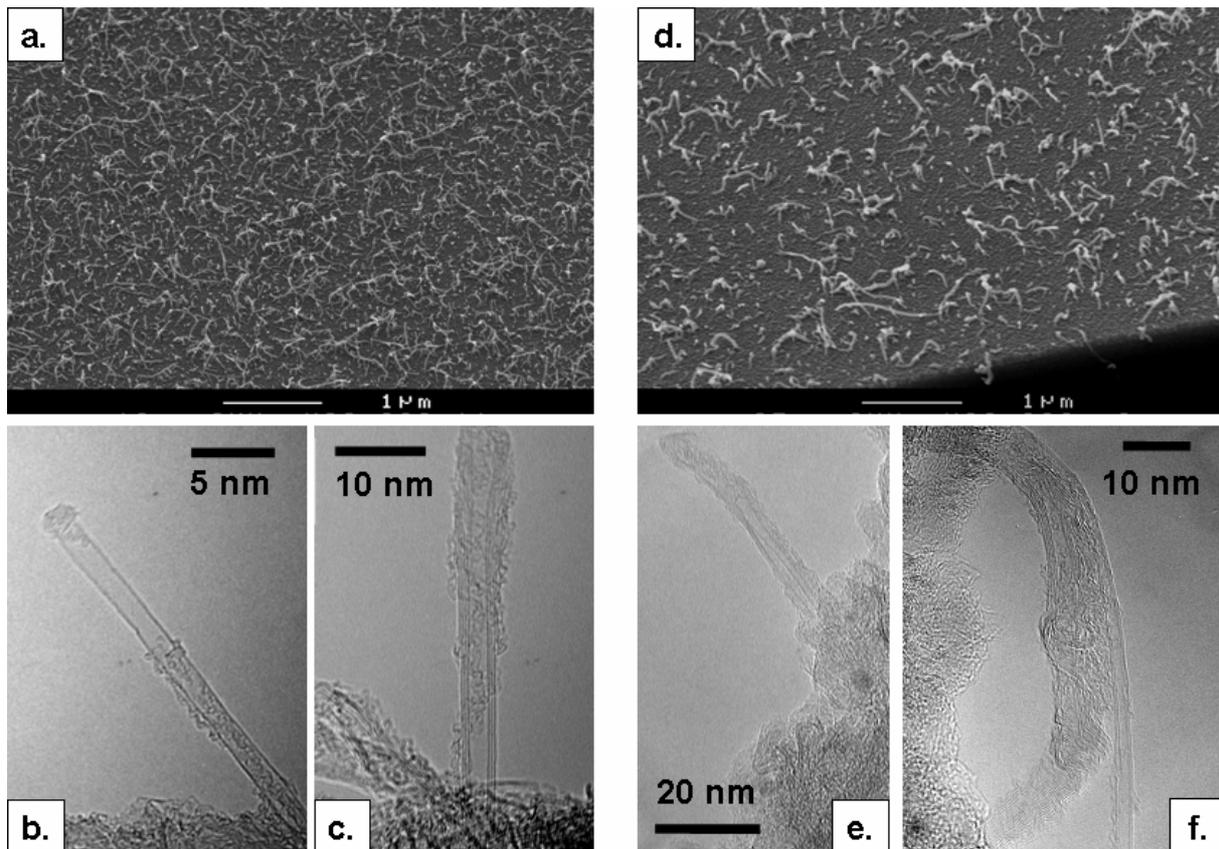
Les phénomènes de gravure mis en évidence dans ce chapitre ainsi que les comportements assez différents observés entre les mélanges  $C_2H_2/NH_3$  et  $C_2H_2/H_2$  permettent de mieux comprendre les résultats obtenus dans la littérature. D'une manière générale, les méthodes PECVD employés pour la synthèse de SWNT sont du type M-PECVD [Li 2005][Wang, Y.Y. 2004][Wang, W.L. 2006][Maschmann 2006(1)] ou des configurations de type RF-PECVD diffusif [Kato 2003][Zhong 2005][Bae, E.J. 2005][Li 2005]. Dans ces configurations, le substrat n'est que rarement polarisé. Cela évite un bombardement ionique trop intense qui pourrait limiter la croissance des SWNT. Lorsque le substrat est polarisé, la tension de polarisation appliquée est faible ( $-30$  V) [Kato 2003] et/ou le mélange utilisé est  $C_2H_2/H_2$  [Maschmann 2006(1)]. Le seul groupe qui a obtenu des SWNT/DWNT en mélange  $C_2H_2/NH_3$  utilisait un substrat non polarisé [Wang, Y.Y. 2004]. Lorsque le mélange est  $C_2H_2/NH_3$  et le substrat est polarisé, seules des nanofibres de faible diamètre peuvent être synthétisées à défaut des SWNT [Hofmann 2005][Cantoro 2006(2)]. Ces observations, en accord avec nos résultats, mettent en avant l'universalité des comportements et mécanismes mis en évidence à travers ce travail.

### IV.3.2 Transition du mode de croissance « base-growth » → « tip-growth »

Nous avons observés à travers ce chapitre que les particules les plus grosses supportent la croissance de MWNT en mode « tip-growth » et les plus petites la croissance de FWNT en mode « base-growth ». Rappelons que des traces de fer sont observées au cours de cette étude. Il est donc possible que ces deux métaux possèdent des propriétés catalytiques différentes conduisant à un mode de croissance différent. Nous avons déjà vu dans le chapitre III que le cobalt et le fer pouvaient suivre le mode « tip-growth ». Reste à démontrer que ces mêmes catalyseurs peuvent chacun suivre le mode « base-growth ». Pour cela, nous avons réalisé ici des synthèses avec des couches minces ( $\sim 1$  nm) de cobalt et de fer à l'aide de la plaque de carbone fixée au niveau de la source ECR (cf partie III.1.1.b). La synthèse a été effectuée

avec cette même configuration qui permet de protéger le substrat de toute contamination par du fer issu des parois. Les conditions de synthèse des FWNT utilisées sont les suivantes :

- Température : 700°C
- Puissance micro-onde : 250 W
- Polarisation de la grille : 100 V
- Mélange des gaz  $C_2H_2/H_2$  : 1:11
- Pression totale : 1,6 mTorr
- Durée des dépôts : 120 minutes
- Epaisseur initiale de catalyseur :  $e_{Fe}=1$  nm,  $e_{Co}=1$  nm



**Figure 68** FWNT synthétisés à partir de : **a-c.** Cobalt (1 nm) **d-f.** Fer (1 nm). **a.** Image MEB (inclinaison : 45°) **b.** SWNT **c.** TWNT **d.** Image MEB (inclinaison : 45°) **e.** Nano-fibre **f.** DWNT

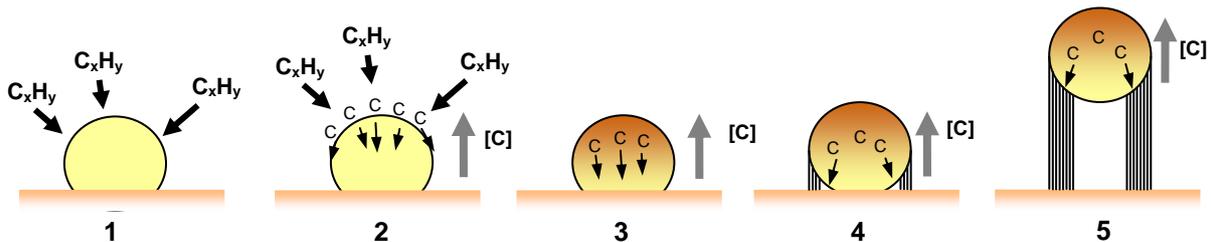
Les figures 68b, 68c, 68e et 68f montrent clairement que les NTC synthétisés sont des FWNT. Aucun catalyseur n'est présent au sommet des FWNT, le mode de croissance est donc pour les deux métaux de type « base-growth ». Ces résultats montrent donc clairement qu'un même catalyseur peut supporter la croissance de NTC suivant les modes « tip- » ou « base-growth », en fonction de son diamètre.

Dans la littérature, à une exception près [Dai 1996(2)], la croissance des SWNT ou des DWNT suit un mode de croissance par la base [Haça 2004][Maruyama 2005][Alvarez 2001]. Le mode de croissance des MWNT est, par contre, variable. Dans le cas d'un substrat d'oxyde de silicium, la croissance est généralement « tip-growth » [Hofmann 2005][Chhowalla 2001]. Elle est par contre « base-growth » lorsque le catalyseur possède une interaction forte avec le

substrat [Bower 2000][Choi, J.S. 2002]. Trois articles reportent une transition dans la croissance des NTC en PECVD :

- Hofmann *et al.* observent une transition abrupte entre la croissance de nanofibres « bamboo-like » à large diamètre (> 40 nm) synthétisées avec une forte épaisseur de catalyseur et la croissance de nanofibres à faible diamètre (< 5 nm) synthétisées lorsque les films catalytiques sont inférieurs à 2 nm [Hofmann 2005]. Cependant, ils ne parviennent pas à prouver que le mode de croissance bascule de « tip-» à « base growth ».
- Song *et al.* observent une transition entre les deux modes de croissance. Le mécanisme dépend de la configuration du catalyseur. S'il est présent sous forme d'une particule isolée, c'est le mode « tip-growth » qui est observé. Si les particules sont interconnectées les unes par rapport aux autres, c'est le mode « base-growth » qui est suivi, ceci est dû à l'interaction trop forte avec le substrat [Song 2004].
- Delzeit *et al.* présentent une transition entre des nanofibres à large diamètre et des MWNT à faible diamètre pour le même catalyseur. Les MWNT sont obtenus à faible puissance plasma et suivent le mode « base growth » alors qu'à forte puissance, seules des nanofibres observant le mode « tip-growth » sont synthétisées [Delzeit 2002]. Ce résultat peut être interprété par le scénario de croissance présenté figure 67. A faible puissance les phénomènes de gravures sont peu importants, des MWNT à faible diamètre peuvent être synthétisés via le mode « base-growth ». A plus forte puissance, seules des nano-fibres en mode « tip-growth » sont observées.

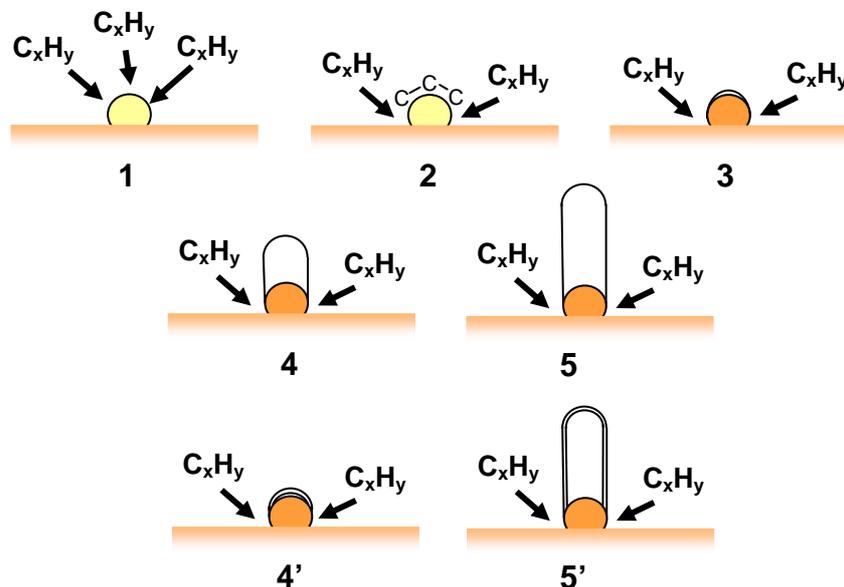
Les résultats obtenus par Hoffmann *et al.* sont donc ceux qui se rapprochent le plus de nos observations. Nous nous proposons maintenant d'expliquer comment et pourquoi les FWNT sont synthétisés en suivant le mode « base-growth » alors que la croissance des MWNT observe le mécanisme inverse.



**Figure 69** Scénario de croissance expliquant la croissance des MWNT en mode « tip-growth » :  
 1- Nano-particules exposées au flux des espèces du plasma 2- Déshydrogénation des hydrocarbures et diffusion du carbone dans le catalyseur 3- Sursaturation du carbone 4- Extrusion du carbone de la particule catalytique sous forme de feuillets graphitiques cylindriques 5- Poursuite de la croissance du MWNT en mode « tip-growth »

Le scénario de croissance à partir de particules de grandes dimensions (>5 nm) est le suivant (Figure 69). Le précurseur s'absorbe et se déshydrogène en surface du catalyseur. Le carbone atomique qui s'accumule commence ensuite à diffuser au sein du catalyseur. Il s'établit alors un gradient de concentration qui sert de force motrice à la croissance [Ducati 2002]. Le carbone est extrudé à l'extrémité opposée de la particule et se structure sous forme

tubulaire. La particule se détache donc du substrat dû au carbone présent à l'interface. Notons que la nucléation et la croissance du nanotube induit des contraintes mécaniques au niveau de la particule catalytiques qui entraîne des déformations [Helveg 2004]. Pour des raisons pratiques, la particule catalytique est représentée sur la figure 69 de manière sphérique.



**Figure 70** Scénario de croissance expliquant la croissance des SWNT et FWNT en mode « base-growth » :  
 1- Nano-particules exposées au flux des espèces du plasma 2- Déshydrogénation des hydrocarbures  
 3- Formation d'une « calotte » graphitique 4-5- Croissance du SWNT en mode « base-growth »  
 4'- Formation d'une deuxième calotte sous la première 5'- Croissance du DWNT en mode « base-growth »

Le scénario est différent pour les particules de très faibles diamètres, celles susceptibles de supporter la croissance des SWNT ou des FWNT. Le carbone atomique formé en surface du catalyseur se structure pour former une calotte qui recouvre partiellement la surface de la particule (Figure 70). La formation de cette calotte sphérique a été confirmée par des observations de croissance *in situ* par MET [Hofmann 2007][Zhu 2005]. Ce *nucelus* interdit alors l'accès du précurseur gazeux par le dessus. Celui-ci ne peut se déshydrogéniser qu'au dessous de la particule catalytique. Le carbone atomique peut alors diffuser sous le catalyseur. A ce stade deux voies sont envisageables :

- Le catalyseur est de très faible diamètre et le flux de carbone qui arrive continuellement va se structurer au niveau des extrémités de la calotte. Celle-ci se détache ensuite de la particule pour former un SWNT. Par la suite, la croissance sera toujours alimentée par la base (Figure 70 – étapes 4 et 5).
- Le diamètre du catalyseur est suffisamment important pour qu'une deuxième, troisième, quatrième... calotte se forment au dessous de la première. Le nombre possible de ces *nuclei* dépend directement du diamètre de la particule, (expérimentalement, on observe des FWNT avec un nombre maximal de 7 parois). Lorsque le nombre maximal de *nuclei* est atteint, la position la plus favorable énergétiquement pour le carbone se situe sur les extrémités des *nuclei* qui se détachent de la particule et conduisent à la croissance des FWNT.

Pour résumer, la formation ou non d'une calotte de carbone hémisphérique au niveau du catalyseur semble être l'étape clé qui détermine le mode de croissance ultérieur du nanotube. Il est donc maintenant nécessaire de comprendre les aspects microscopiques qui permettent de favoriser la formation de cette structure dans le cas des particules de faibles dimensions (< 5 nm). Une des pistes de travail est de considérer les énergies d'interaction carbone-catalyseur vis-à-vis de l'énergie carbone-substrat. Une modification de ces énergies en fonction de la taille du catalyseur permettrait en effet d'expliquer la diffusion ou non du carbone vers le substrat et par conséquent l'un ou l'autre des mécanismes.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réussi à décorrélérer la croissance de MWNT et de SWNT/FWNT. Par le biais d'une étude cinétique, nous avons mis en évidence les éléments pouvant limiter la croissance de SWNT par PECVD. En effet en utilisant un mélange  $C_2H_2/NH_3$  (mélange couramment utilisé en PECVD) les effets de gravure sont prédominants et les nanotubes possédant un nombre limité de parois sont facilement gravés au cours de la synthèse. Ils ne peuvent être observés qu'aux premiers instants de la croissance.

En employant l'hydrogène comme gaz diluant, ces effets indésirables sont limités. En effet, un plasma en mélange  $C_2H_2/H_2$  possède un caractère gravant très inférieur à un plasma  $C_2H_2/NH_3$ . En outre, à travers les deux paramètres clés que sont le rapport volumique des gaz et la polarisation, il est possible de contrôler avec une grande latitude la croissance de SWNT ou de FWNT.

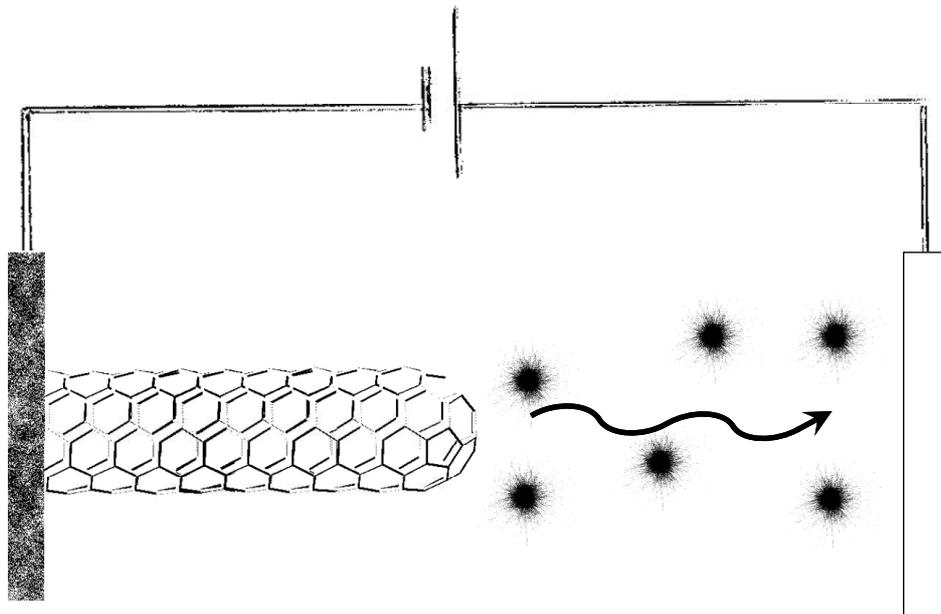
D'un point de vue fondamental, une étude cinétique nous a permis de discriminer le temps de nucléation des FWNT. Nous avons observé que ce temps de nucléation dépendait directement du nombre de feuillets contenus dans le FWNT. D'autre part, nous avons mis en évidence que la croissance des MWNT suivait un mode de croissance différent de celui des FWNT et que les MWNT possédaient un temps de nucléation plus important. Des scénarii de diffusion et de structuration du carbone ont été proposés afin d'expliquer pourquoi les plus petites particules supportent la croissance « base-growth » de FWNT, alors que celles qui possèdent un plus grand diamètre supportent la croissance en mode « tip-growth » de MWNT.

D'un point de vue technologique, des SWNT/FWNT possédant une orientation préférentielle perpendiculaire au substrat ont pu être synthétisés de manière isolée les uns par rapports aux autres pour une température minimale de 600°C. Ces structures sont très prometteuses, particulièrement pour des applications du type effet de champ. Il est à présent nécessaire de pouvoir les réaliser sur des substrats conducteurs afin de tester leurs potentialités. C'est l'objet du travail présenté dans le chapitre suivant.



# Chapitre V

*Synthèse à basse température et  
caractérisation par émission de  
champ de FWNNT orientés*





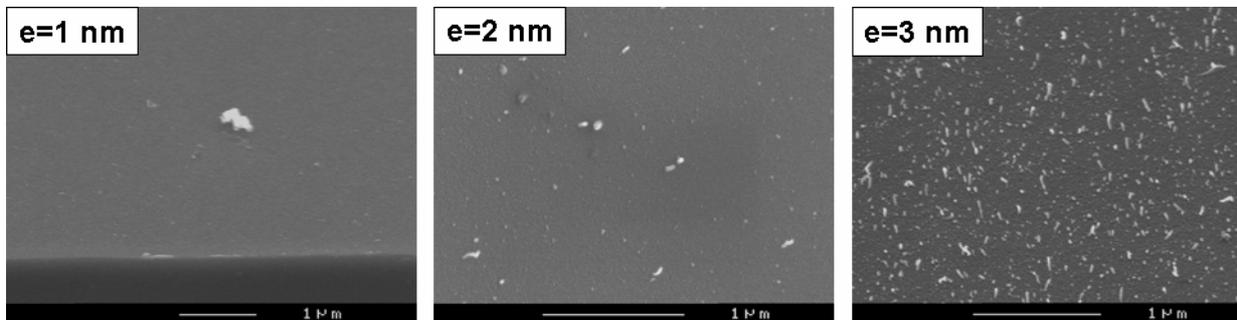
*Ce chapitre est consacré aux propriétés d'émission de champ des nanotubes de carbone possédant peu de parois. Pour cela, il est nécessaire de réaliser la synthèse de ces FWNT sur des substrats conducteurs. C'est l'objet de la première partie qui s'intéresse, en particulier, à la croissance de FWNT sur du silicium et de l'aluminium. La deuxième partie du chapitre concerne les propriétés d'émission par effet de champ des dépôts. Nous discuterons de l'influence de la morphologie des FWNT sur les propriétés émissives.*

## V.1 - Synthèse de FWNT sur substrat conducteur

### V.1.1 Synthèse de FWNT sur silicium

La synthèse de FWNT peut être réalisée directement sur des substrats de silicium (dopés p), comme le montre les résultats qui suivent. L'effet de l'épaisseur du cobalt a été étudié dans cette partie. Trois épaisseurs de cobalt ont été utilisées pour l'étude : 1, 2 et 3 nm. Les conditions de synthèse sont les suivantes :

- Dilution  $C_2H_2/NH_3$  : 1:3 (2,8 sccm de  $C_2H_2$  ; 8,2 sccm de  $NH_3$ )
- Pression totale : 1,4 mTorr
- Tension de grille : 100 V
- Température : 700°C
- Temps de dépôt : 5 min.
- Puissance micro-onde : 250 W



**Figure 1** Effet de l'épaisseur de cobalt sur la croissance de FWNT sur silicium (inclinaison : 45°)

La densité de nanotubes augmente avec l'épaisseur de cobalt déposée (Figure 1). Alors qu'aucune structure n'est distinguée avec 1 nm de cobalt, environ 1 NTC. $\mu m^{-2}$  est obtenu avec 2 nm de cobalt. C'est avec 3 nm que la plus grande densité de nanotubes ( $\sim 15$  NTC. $\mu m^{-2}$ ) est observée. Ces nanotubes possèdent une longueur maximale de 300 nm et présente une orientation préférentielle, perpendiculaire au substrat.

La figure 2 présente l'analyse structurale des NTC synthétisés sur silicium recouvert de 3 nm de cobalt. Ces NTC sont des FWNT. La figure 2a révèle un TWNT bien cristallisé fermée au sommet par trois demi-fullerènes et la figure 2b montre un DWNT. Le mécanisme de croissance suit le mode « base-growth ». Rappelons que celui-ci est souvent rencontré dans la littérature lorsque la croissance est réalisée sur du silicium. Le catalyseur métallique a en

effet tendance à former un siliciure et par conséquent la nano-particule reste accrochée au substrat lors de la croissance [Choi, G.S. 2002] [Park 2002] [Bower 2000].

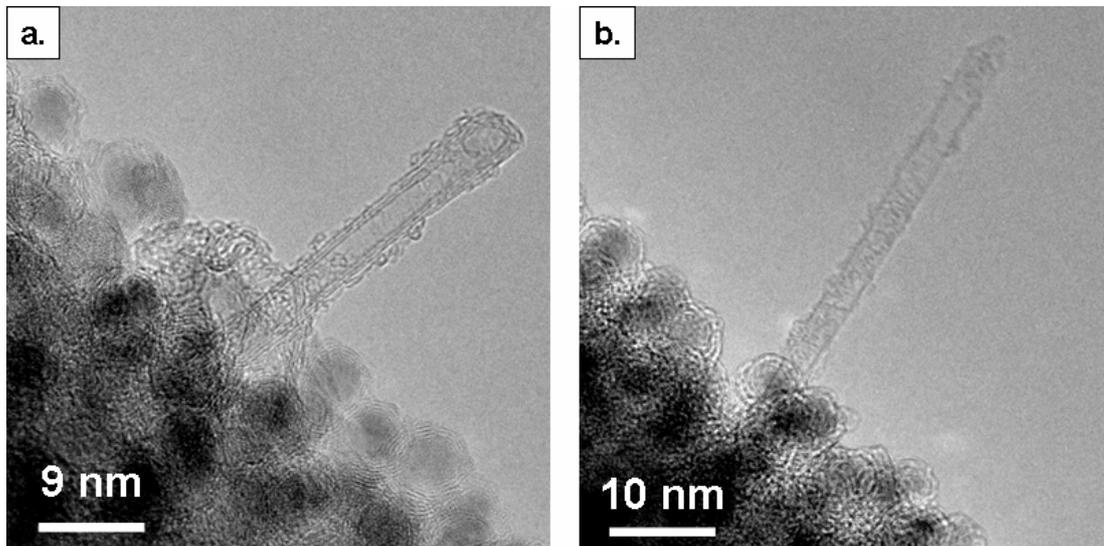


Figure 2 FWNT synthétisés sur silicium : a. TWNT b. SWNT

La structuration après recuit de films catalytiques déposés sur du silicium a déjà été étudiée par d'autres groupes. Il est montré que la croissance peut avoir lieu à partir de siliciure métallique. Il est cependant indispensable que le catalyseur conserve sa forme d'îlots [Esconjauregui 2007]. Le respect de ce dernier critère dépend de la manière dont diffuse le métal dans le silicium et par conséquent dépend de l'épaisseur du film métallique et du type de recuit. Tentons dans notre cas d'expliquer l'effet de la quantité de catalyseur sur la croissance des FWNT sur silicium. Prenons l'exemple des dépôts réalisés à partir de 1 et 3 nm de cobalt. Le scénario de croissance est présenté figure 3.

- Lorsque l'épaisseur de cobalt est faible (1 nm), l'ensemble du métal est supposé se transformer en siliciure. La topographie de ce siliciure n'étant pas adéquate, aucun NTC n'est synthétisé.
- Pour une épaisseur de 3 nm, seule une partie du Co réagit avec le silicium pour former un composé de type  $\text{Co}_x\text{Si}_y$ . Ainsi, les NTC peuvent croître à partir des îlots de cobalt purs n'ayant pas réagi avec le substrat et restant en surface.

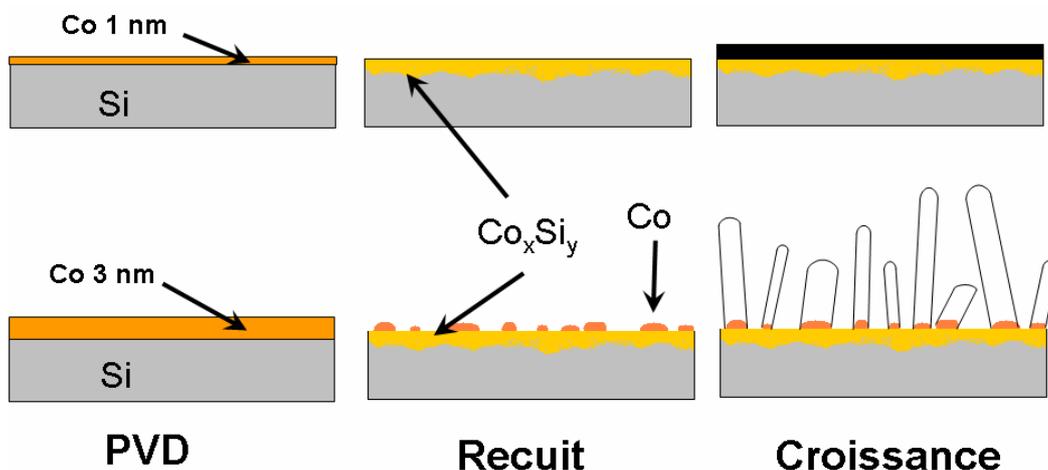


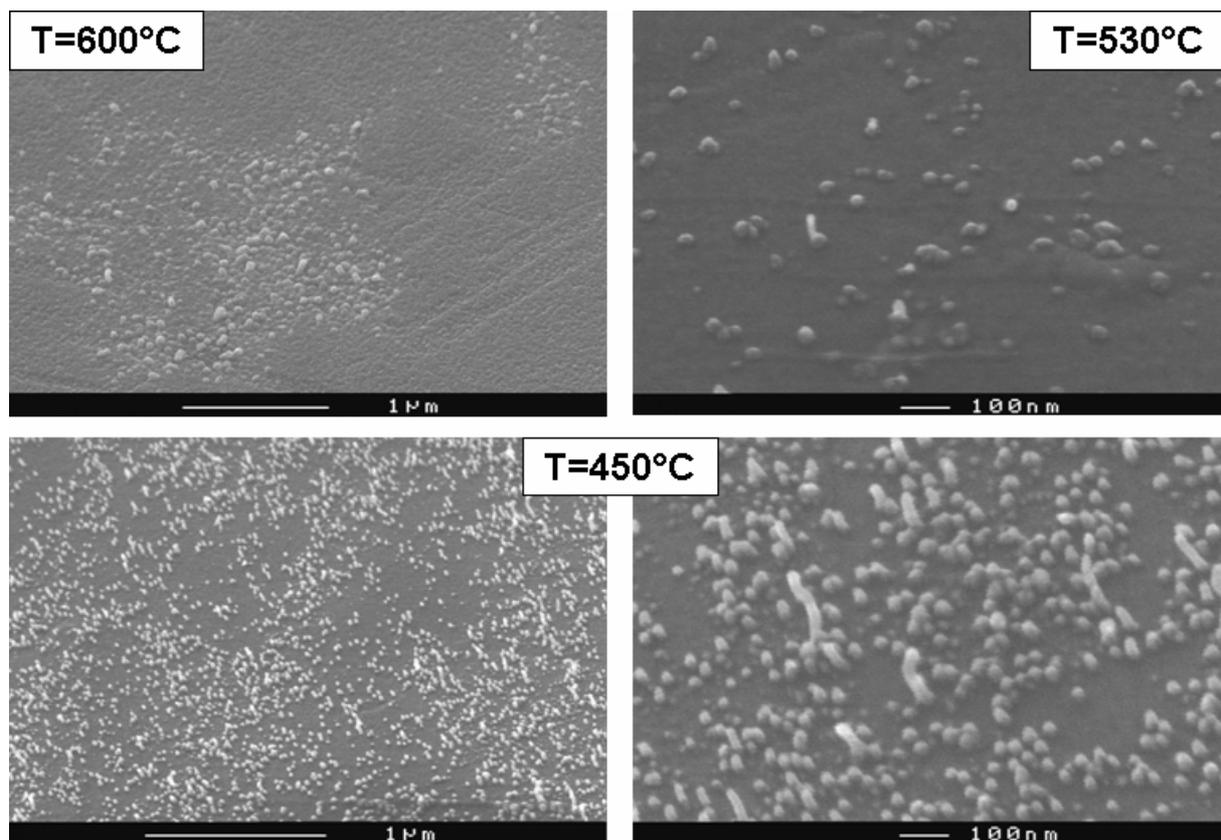
Figure 3 Scénario de croissance des FWNT sur Silicium

## V.1.2 Synthèse de NTC sur TiN

Il a été montré dans la littérature que le nitrure de titane pouvait être utilisé avec succès comme couche barrière [Teo 2003 (2)] [Rao 2000] [Shin 2004]. Ce composé étant par ailleurs un bon conducteur électrique, nous présentons dans cette partie la croissance de NTC sur des substrats de Si recouverts d'une couche de TiN. La synthèse a été réalisée à trois températures différentes (450, 530, 600°C) en utilisant les conditions suivantes :

- Dilution  $C_2H_2/H_2$  : 1:23 (13,8 sccm de  $H_2$  ; 0,6 sccm de  $C_2H_2$ )
- Polarisation de la grille : 100 V
- Pression totale : 1,6 mTorr
- Temps de dépôt : 120 minutes
- Epaisseur de cobalt : 1,5 nm

Les images MEB des différents dépôts sont présentées figure 4. A 600 et 530°C, seuls quelques dômes épars sont distingués par MEB. La croissance des NTC n'est significative qu'en abaissant la température. En effet, à 450°C, des NTC très courts (<150 nm) sont obtenus avec une densité moyenne de  $\sim 280 \text{ NTC} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ .



**Figure 4** Effet de la température sur la croissance de NTC sur TiN (inclinaison : 45°)

On peut expliquer l'évolution des dépôts en fonction de la température par la mobilité du cobalt en surface. Si les particules de cobalt sont très mobiles sur TiN, c'est probablement le cas à haute température, il risque de se former de très gros îlots de catalyseur (>100 nm) à partir desquels la croissance de NTC devient impossible dans nos conditions. La taille des îlots reste nanométrique ( $\ll 100 \text{ nm}$ ) pour des températures plus faibles (<500 °C), ce qui

autorise la croissance des NTC. Shin *et al.* montrent en effet une augmentation de la taille des flots métalliques avec la température de dépôt de catalyseur sur TiN. [Shin 2004].

Les structures synthétisées à 450°C ont été analysées par MET (Figure 5). La figure 5a montre clairement qu'il s'agit de nanofibres de carbone. Le cœur de ces structures est difficilement discernable. En outre, les franges discernables au MET s'organisent en structures de type « stacked-cup » voire « herring-bone ». Ces fibres mesurent quelques dizaines de nanomètres et croissent via le mode « tip-growth » (Figure 5a). La figure 5b permet de visualiser deux fibres dans toute leur longueur (Leur base est indiquée par une flèche). On observe que la base du tube est très bien définie et est constituée, comme le corps de la fibre, d'un empilement d'hémisphères de carbone.

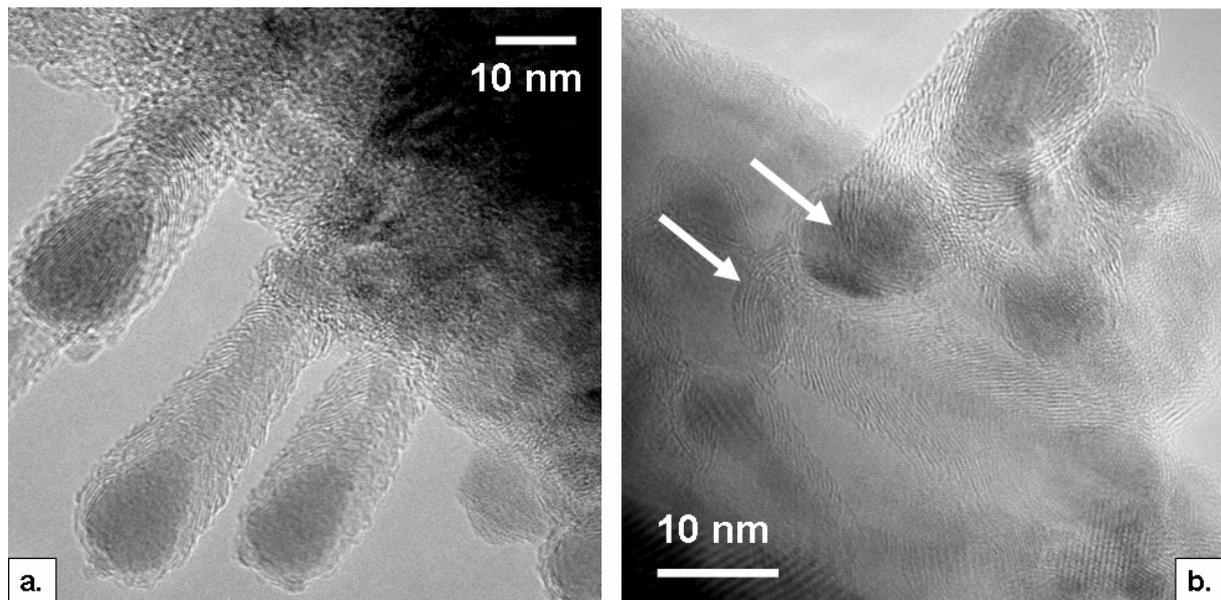


Figure 5 a-b. Caractérisation MET des NTC obtenus à 450°C sur TiN

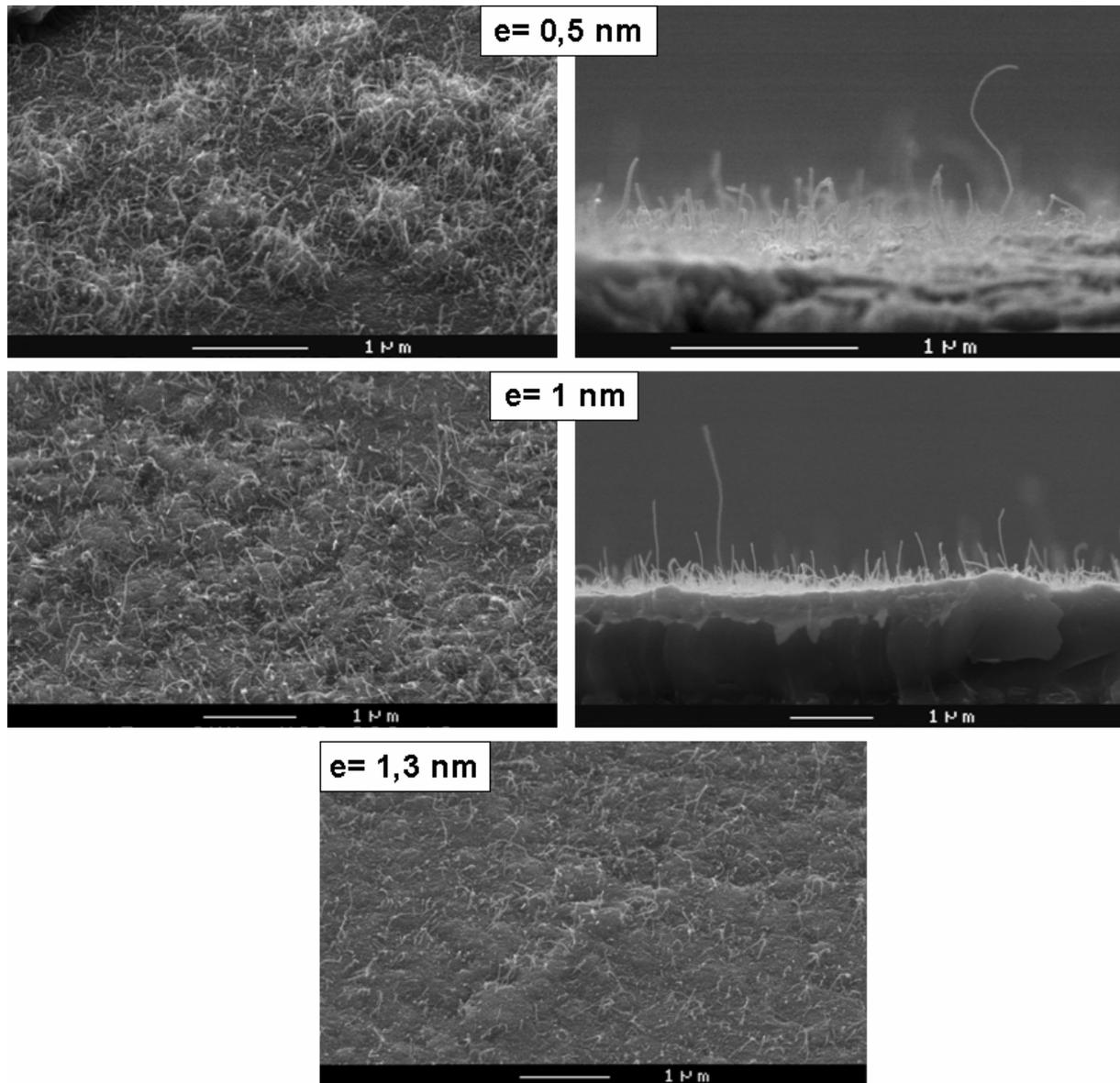
Aucune structure sur ce dépôt ne suit le mode « base-growth ». En considérant les modèles présentés dans le chapitre précédent figures 69 et 70, on en déduit qu'aucune particule de taille inférieure à 5 nm n'a pu être obtenue en utilisant le TiN, même pour les faibles épaisseurs de métal utilisées. La non formation de particules nanométriques peut avoir comme origine la grande mobilité du catalyseur en surface du TiN. Cette hypothèse peut donc expliquer à la fois l'absence de croissance à relativement haute température (> 500°C) ainsi que l'absence de FWNT lorsque la croissance a lieu.

### V.1.3 Synthèse de FWNT sur aluminium

L'aluminium peut être utilisé comme substrat pour la croissance de nanotubes de carbone. Son action semble bénéfique pour la synthèse des NTC, plus particulièrement pour la croissance de SWNT [Zhong 2005][Hongo 2003]. C'est par ailleurs sur de l'aluminium qu'a été réalisée la croissance de SWNT à très basse température (350°C) [Cantoro 2006 (1)]. Nous utiliserons dans cette partie des substrats de silicium recouvert d'un film épais d'aluminium (> 100 nm). Nous étudierons dans un premier temps l'effet de la quantité de catalyseur déposé et ensuite l'influence de la température sur la croissance.

## V.1.3.a Effet de l'épaisseur de cobalt comme catalyseur

Les conditions de synthèse utilisées dans cette section sont identiques à celle employées précédemment sur TiN. La température est fixée à 600 °C et l'épaisseur de catalyseur varie de 0,5 à 1,3 nm.

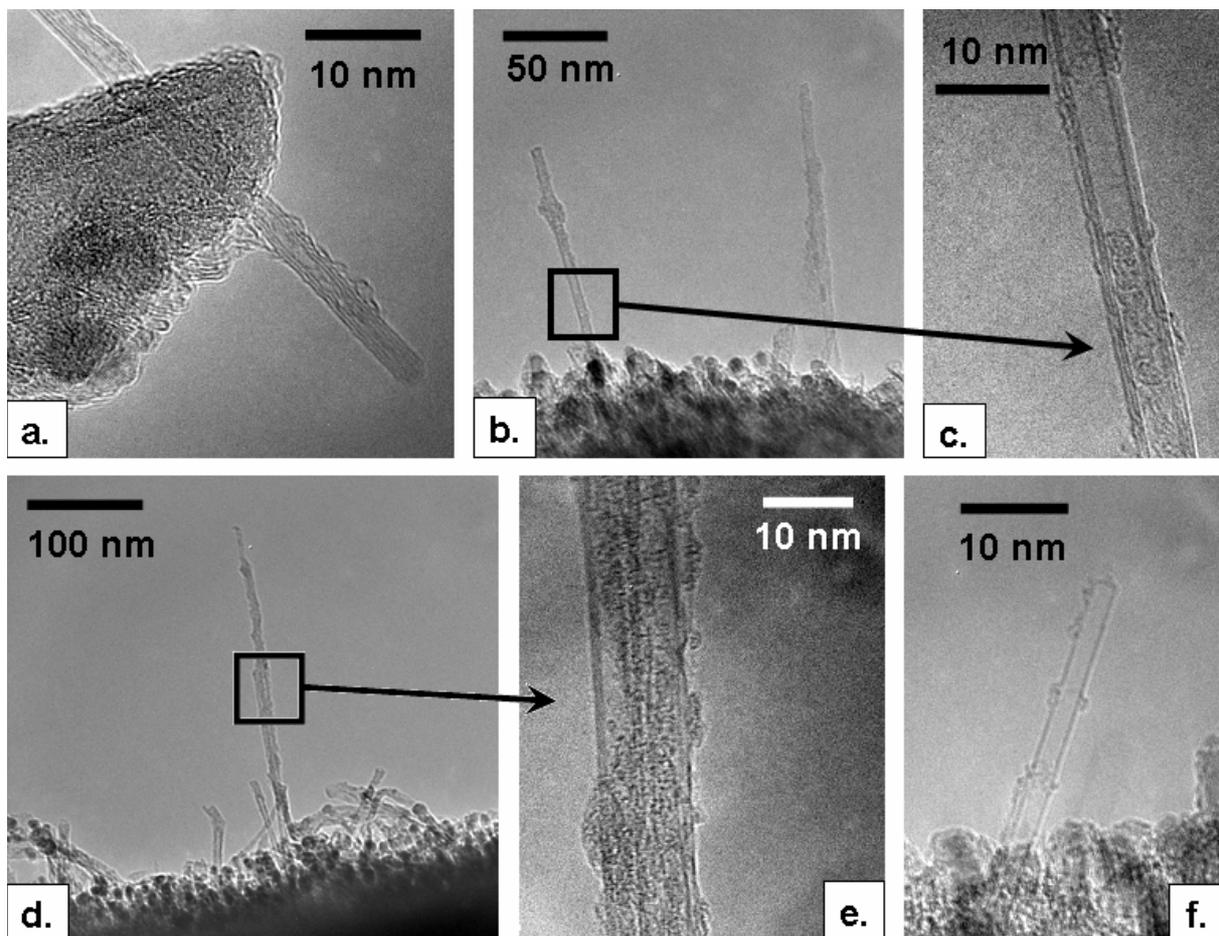


**Figure 6** Caractérisation par MEB des NTC obtenus à 600°C sur aluminium

Les dépôts réalisés à partir de 1 et 1,3 nm de catalyseur sont quasi similaires (Figure 6). On note cependant une plus faible densité de NTC pour 1,3 nm. Les NTC synthétisés à partir de 1 nm présentent une orientation préférentielle perpendiculaire au substrat. La longueur des NTC n'est pas uniforme et peut atteindre 2 μm pour les plus longs. On remarquera que cette valeur est double comparée à la longueur maximale des NTC synthétisés dans les mêmes conditions plasma, mais sur SiO<sub>2</sub>.

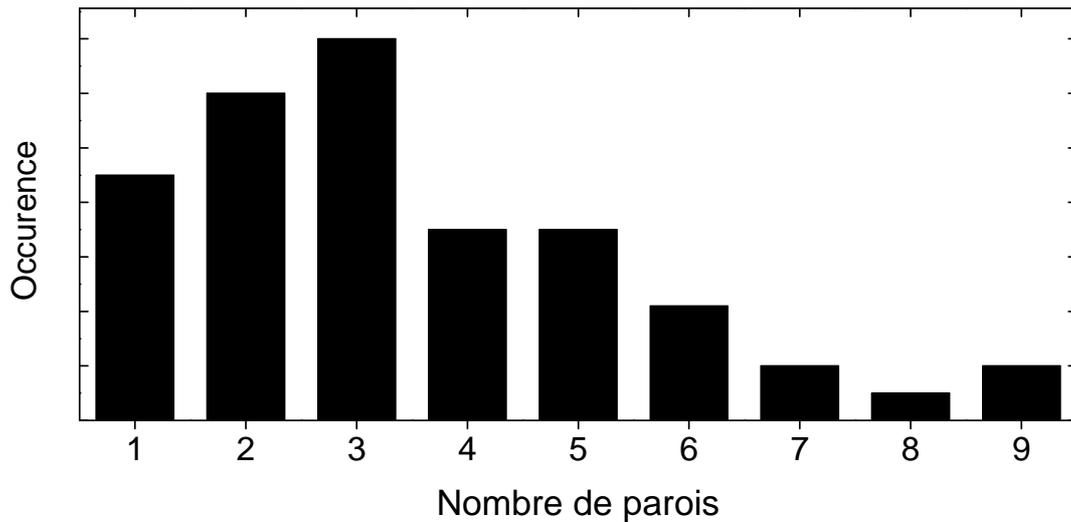
Les NTC synthétisés à partir de 0,5 nm de cobalt, présentent une morphologie quelque peu différente. On observe tout d'abord que leur densité n'est pas homogène sur le substrat. Certaines zones ne présentent aucun nanotube et peuvent atteindre quelques centaines de nm<sup>2</sup>.

Nous pouvons attribuer cette non homogénéité à la non uniformité du film de cobalt pour les très faibles quantités déposées. Dans les zones où les nanotubes sont présents, la densité est grande et les NTC semblent « entremêlés ». On remarque par ailleurs sur le cliché obtenu pour une inclinaison de  $90^\circ$  (Figure 6 –haut à droite) que l'orientation des NTC préférentiellement perpendiculaire au substrat est moins prononcée comparé au deux autres échantillons. On peut expliquer ce fait par un effet d'écrantage du champ électrique dû à la grande densité de NTC. En effet, si les NTC croissent de manière isolée les uns des autres, le champ électrique nécessaire pour favoriser leur alignement est divisé par le facteur géométrique du NTC ( $\sim$ longueur/rayon). Ainsi, si la croissance de nombreux NTC est confinée dans l'espace, ceux-ci sont supposés ne pas bénéficier de l'amplification du champ électrique *via* leur facteur d'aspect (par effet d'écrantage).



**Figure 7** Caractérisation MET des FWNT synthétisés sur aluminium à partir de 1 nm de cobalt :  
**a.** TWNT isolé **b-c.** Images à faible et à fort grossissement d'un TWNT aligné **d-e.** Images à faible et à fort grossissement d'un bundle de deux DWNT **f.** SWNT isolé

Les NTC synthétisés à partir de 1 nm de cobalt ont été caractérisés par MET. La mosaïque d'images MET présentée figure 7 nous montre que les NTC sont des FWNT possédant de 1 à 9 parois, la structure dominante étant le TWNT (Figure 8). Ces FWNT possèdent un diamètre typiquement inférieur à 5 nm (Figure 7).



**Figure 8** Nombre de parois des FWNT synthétisés sur aluminium à partir de 1 nm de Co

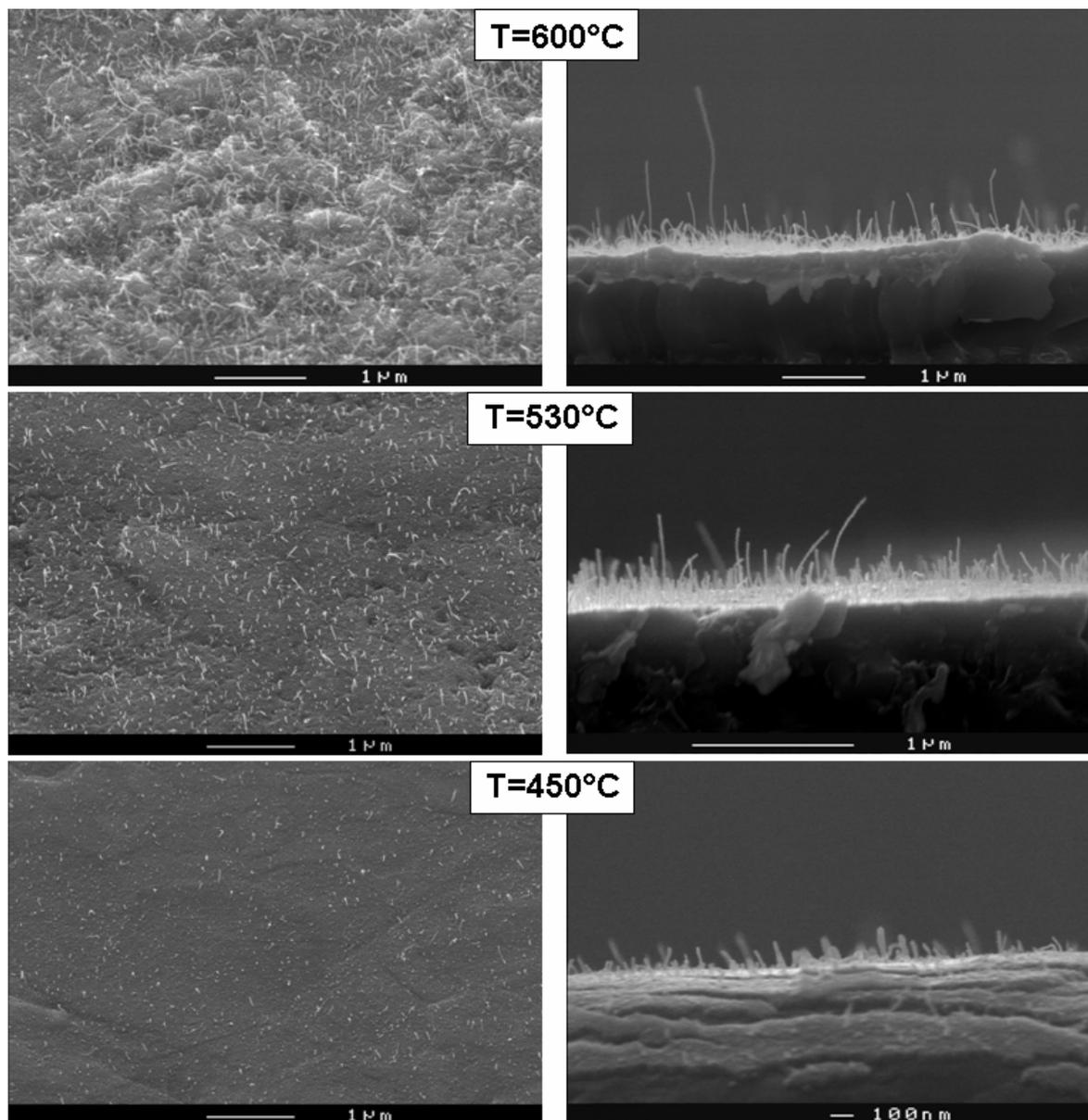
La figure 7a présente un TWNT bien cristallisé dont l'extrémité est formée par des hémisphères. Les couples de figures 7b-7c et 7d-7e nous montrent une vue large des FWNT ainsi qu'un agrandissement suffisant pour dénombrer les parois des structures imagées. Ces images confirment l'orientation perpendiculaire au substrat des FWNT. Dans le premier cas, il s'agit d'un TWNT isolé (Figures 7b-c). Un petit fagot de deux DWNT est quant à lui présenté sur les figures 7d-e. Finalement, la figure 7f montre un SWNT isolé et bien cristallisé.

La croissance de FWNT possédant un très faible diamètre (<5 nm) a donc pu être réalisée sur un substrat conducteur. Ces structures, obtenues de manière orientée, pourront donc être caractérisées ultérieurement comme émetteur froid à effet de champ. Avant cela, revenons aux potentialités de l'aluminium pour la croissance de FWNT à basse température.

### V.1.3.b Synthèse de FWNT à basse température

Cette section est consacrée à la synthèse de FWNT sur aluminium à des températures inférieures à 600 °C. Les conditions de synthèse sont identiques en tout point à la section précédente. Elles sont rappelées ci-dessous :

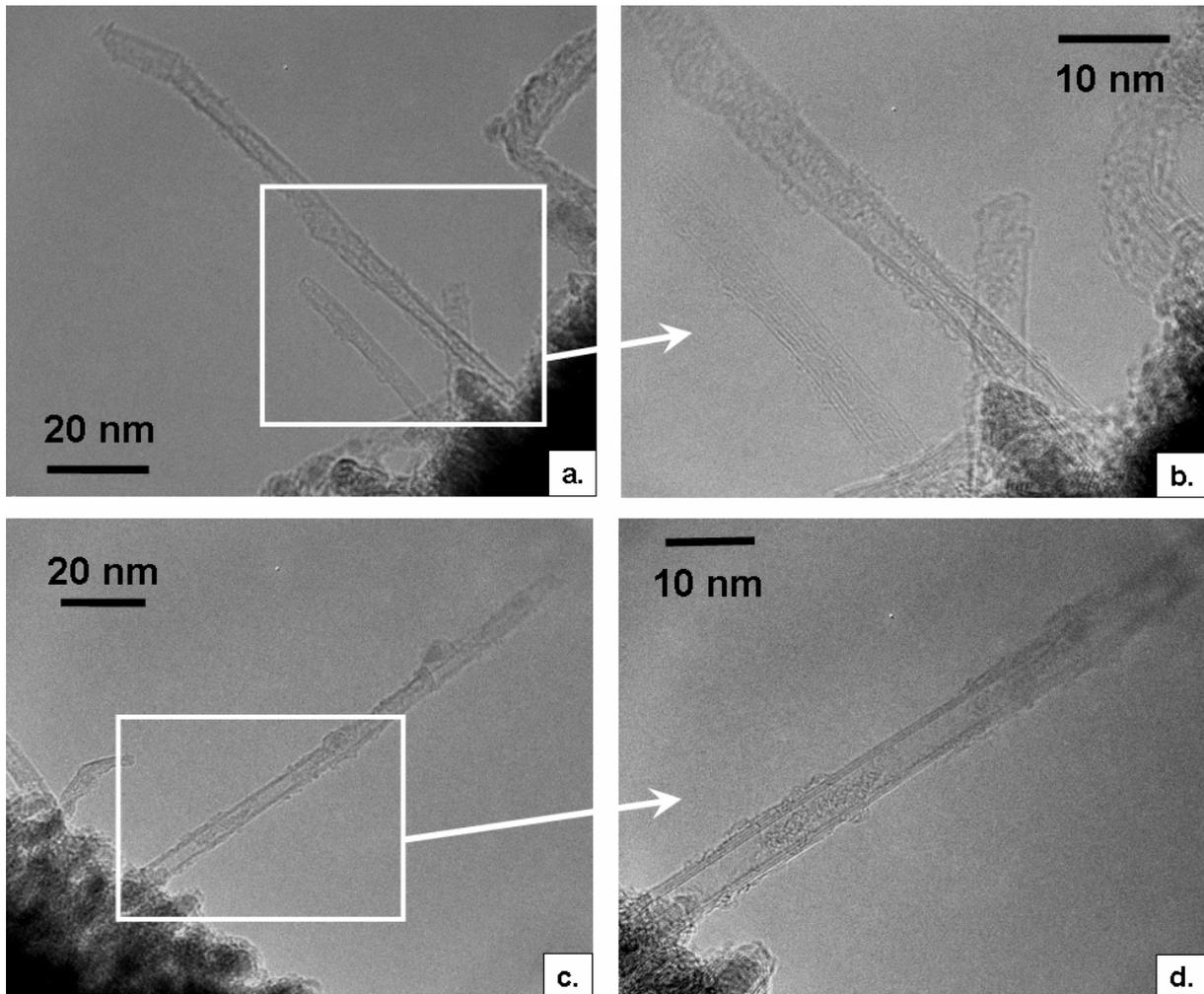
- Dilution  $C_2H_2/H_2$  : 1:23 (13,8 sccm de  $H_2$  ; 0,6 sccm de  $C_2H_2$ )
- Polarisation de la grille : 100 V
- Pression totale : 1,6 mTorr
- Temps de dépôt : 120 minutes
- Epaisseur de cobalt : 1,5 nm
- Température : 600, 530 et 450 °C



**Figure 9** Effet de la température sur la synthèse de FWNT sur aluminium (MEB)

La figure 9 présente les différents dépôts réalisés à des températures de 530 et 450 °C (le point de comparaison étant 600 °C). A 530 °C, des nanotubes bien isolés les uns des autres sont synthétisés. Leur longueur, qui peut atteindre 700 nm, est plus uniforme par rapport à la distribution large observée à 600 °C. Lorsque la température est abaissée à 450 °C, des NTC très courts (< 100 nm), présentant une densité légèrement plus faible qu'à 530 °C peuvent encore être observés.

En résumé, lorsque l'on diminue la température de synthèse, on réduit la longueur des NTC ainsi que leur densité. Notons que le même comportement était observé sur SiO<sub>2</sub>, avec cependant des températures supérieures de 100 à 150°C.

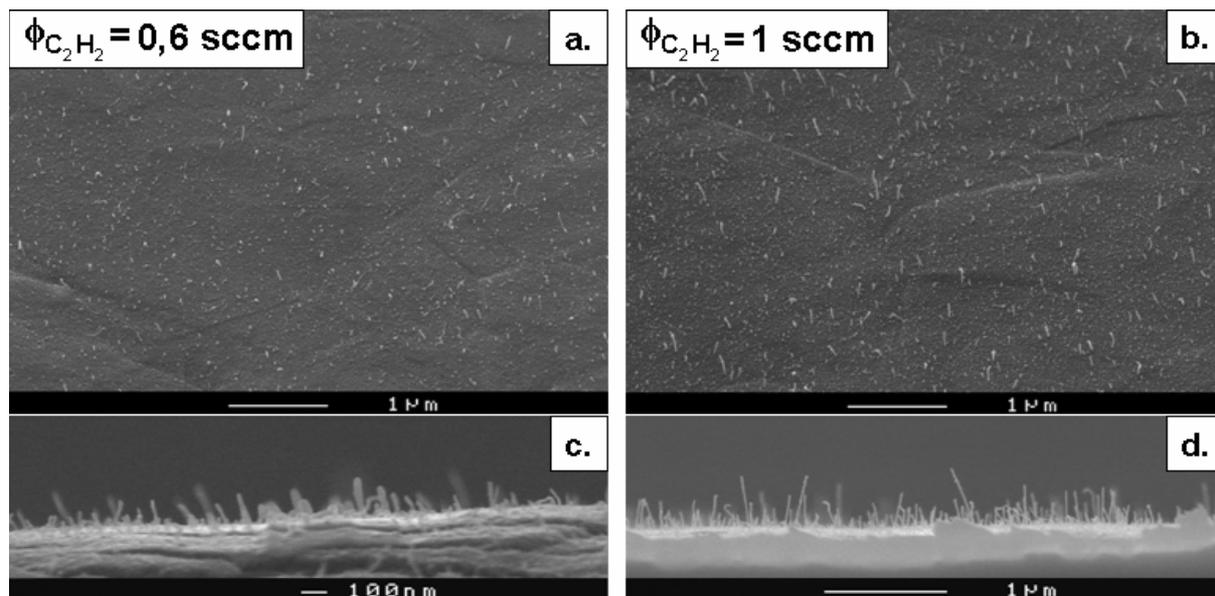


**Figure 10** FWNT synthétisés à 530°C sur aluminium (MET) : **a-b.** Image à faible et à fort grandissement d'un DWNT isolé et orienté **c-d.** Image à faible et à fort grandissement d'un TWNT isolé et orienté

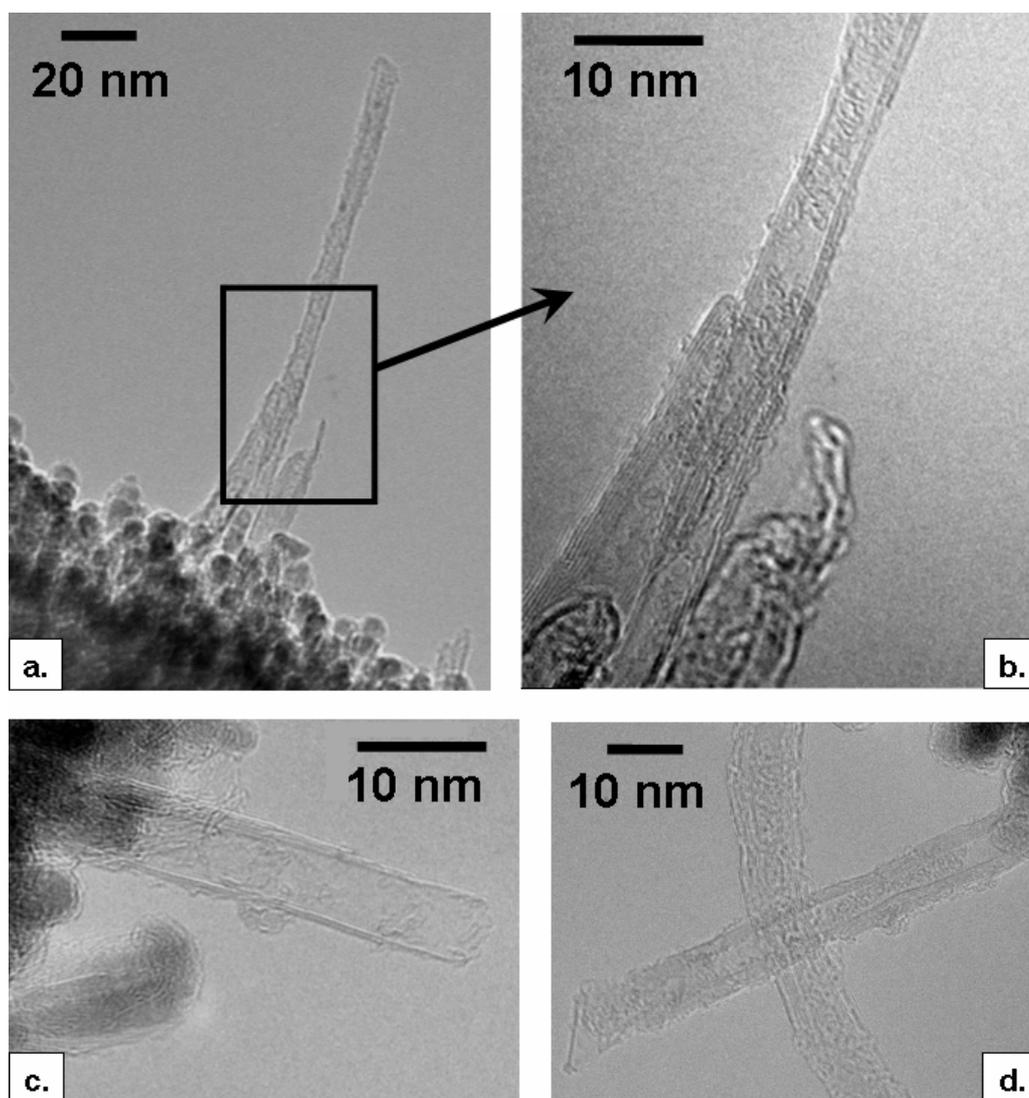
Les NTC synthétisés à 530°C ont été analysés au MET (Figure 10). Ces NTC sont des FWNT et possèdent les mêmes caractéristiques structurales que ceux réalisés à 600°C. Les couples de figures 10a-10b et 10c-10d présentent en effet des DWNT ou TWNT isolés et orientés par rapport au substrat.

Les résultats obtenus à 450°C montrent la possibilité de nucléer et de faire croître des NTC (même s'ils sont très courts) dans nos conditions plasma à basse température. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la croissance de FWNT par plasma s'opérait à travers un compromis entre la gravure et le flux de carbone arrivant sur le substrat. La vitesse de croissance des FWNT peut probablement être augmentée, soit en réduisant les phénomènes de gravure, soit en augmentant le flux de carbone. Les variations par rapport au point de fonctionnement utilisé ne doivent cependant pas être trop importantes, au risque d'empoisonner le catalyseur.

C'est donc dans le but d'augmenter la vitesse de croissance qu'un dépôt a été réalisé en augmentant le flux d'acétylène de 0,6 à 1 sccm sans changer les autres paramètres (sauf la pression qui augmente légèrement d'environ 0,2 mTorr). Les deux échantillons réalisés à 450°C sont comparés sur la figure 11.



**Figure 11** Effet du flux de carbone sur la croissance des FWNT à 450°C (MEB - inclinaisons : 45° et 90°) :  
**a-b.** Flux d'acétylène : 0,6 sccm **c-d.** Flux d'acétylène : 1 sccm



**Figure 12** FWNT synthétisés à 450°C avec 1 sccm d'acétylène

Pour un flux de carbone plus important, la taille des NTC est effectivement plus élevée. Avec  $\Phi=1$  sccm, les NTC peuvent atteindre 500 nm de longueur contre 200 nm avec  $\Phi=0,6$  sccm. La densité de NTC est quant à elle comparable pour les deux dépôts ( $\sim 10$  NTC. $\mu\text{m}^{-2}$ ). On note figure 11d que les NTC conservent leur orientation préférentielle perpendiculaire au substrat. Ils sont donc, à l'instar des échantillons réalisés à plus haute température, de bons candidats pour l'émission de champ.

Les NTC présentés figures 11b-11d, caractérisés par MET, sont eux aussi des FWNT. Les figures 12a-b montrent un nanotube possédant deux ou trois parois. On observe à la base de ce DW/TWNT la présence d'un autre FWNT qui comprend 8-9 parois. Les figures 12c-d montrent des FWNT sur lesquels on remarque que le nombre de parois n'est pas constant le long de l'axe du tube. Cette caractéristique est typique des FWNT synthétisés avec notre procédé et a déjà été discutée dans le chapitre précédent.

En conclusion, le travail présenté dans cette partie a validé l'action bénéfique de l'aluminium en ce qui concerne la croissance de FWNT à basse température. Alors que la limite de température de synthèse des FWNT est d'environ 600°C sur SiO<sub>2</sub>, elle descend à 450°C sur aluminium.

L'influence de l'aluminium sur la synthèse de nanotubes est encore mal comprise. Notons que dans notre cas, les substrats d'aluminium utilisés pour la croissance des NTC sont très probablement oxydés en surface. Des études rapportent quelques éléments de compréhension dans le cas de système alumine/catalyseur. Elles montrent que le catalyseur présente une composante oxydée après recuit (500°C) sur l'alumine, contrairement à SiO<sub>2</sub> [Mattevi 2007]. Cela montre que l'interaction entre le catalyseur et l'alumine est plus forte que celle avec l'oxyde de silicium. C'est une des raisons qui peut expliquer les différences observées entre la croissance sur SiO<sub>2</sub> et la croissance sur les substrats d'aluminium (oxydés en surface).

Les résultats obtenus dans cette section nous offrent l'opportunité de caractériser électriquement des FWNT isolés et orientés. C'est l'objet de la partie suivante où nous présenterons les résultats d'émission de champ mesurés pour ces nanostructures.

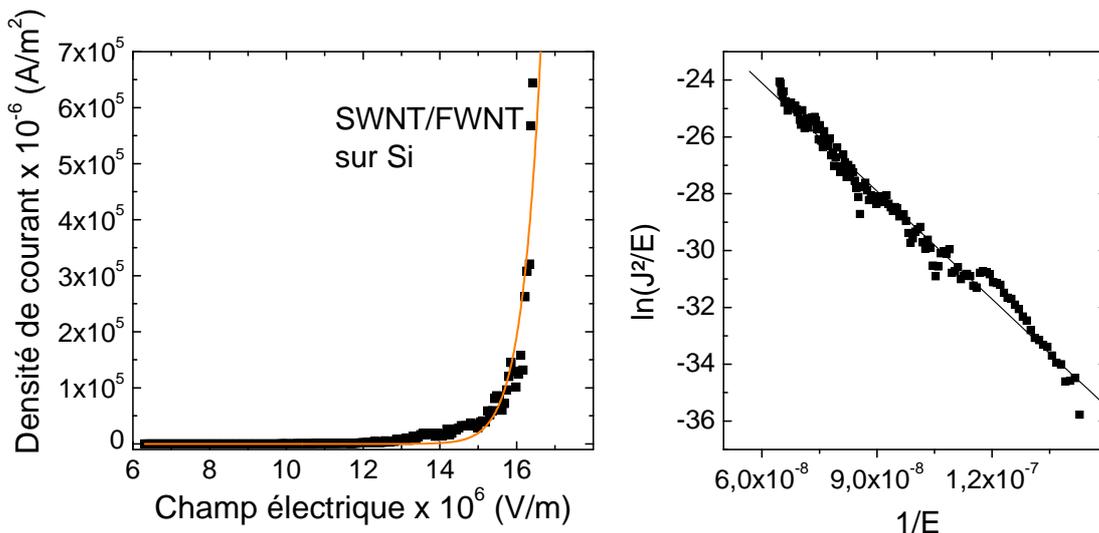
## V.2 - Emission électronique par effet de champ de FWNT

Dans cette partie, l'émission par effet de champ des FWNT synthétisés dans la partie précédente est présentée. Les expériences ont été réalisées en collaboration avec l'Université de Campinas (São Paulo) au Brésil. Lors des mesures, le système substrat/FWNT joue le rôle de cathode froide, il est polarisé négativement vis-à-vis d'une anode de géométrie sphérique, d'un diamètre de 2 mm, située à 62  $\mu\text{m}$  de l'échantillon. Des courbes présentant la densité de courant ( $J$ ) collecté en fonction du champ électrique appliqué ( $E$ ) ont été enregistrées.

### V.2.1 Emission par effet de champ des SWNT/FWNT synthétisé sur silicium

Les caractéristiques  $J(E)$  des FWNT synthétisés sur des substrats en silicium dopé p (Figure 1) sont présentées sur la figure 13. Le tracé de  $J(E)$  suit une évolution décrite par le modèle de Fowler-Nordheim, ce qui traduit une émission quantique à travers une barrière de potentiel, caractéristique de l'émission froide (Figure 13 -fit).

Afin de dégager le facteur d'amplification d'émission électronique  $\beta$ , lié l'effet de pointe,  $\ln(J^2/E)$  est tracé en fonction de l'inverse du champ électrique (Figure 13). D'après la loi formulée par Fowler-Nordheim, on obtient une droite de pente  $-B\Phi^{3/2}/\beta$ , où  $\Phi$  est le travail de sortie ( $\sim 5$  eV) et  $B$ , une constante ( $6,44 \cdot 10^9 \text{ V} \cdot \text{eV}^{-3/2} \text{ m}^{-1}$ ). On observe sur la figure 13 (à droite) que c'est bien le cas pour notre échantillon.



**Figure 13** Caractéristiques  $J(E)$  de l'émission électronique par effet de champ des FWNT synthétisés sur silicium à 700°C. Les points présentés à droite correspondent au tracé de Fowler Nordheim.

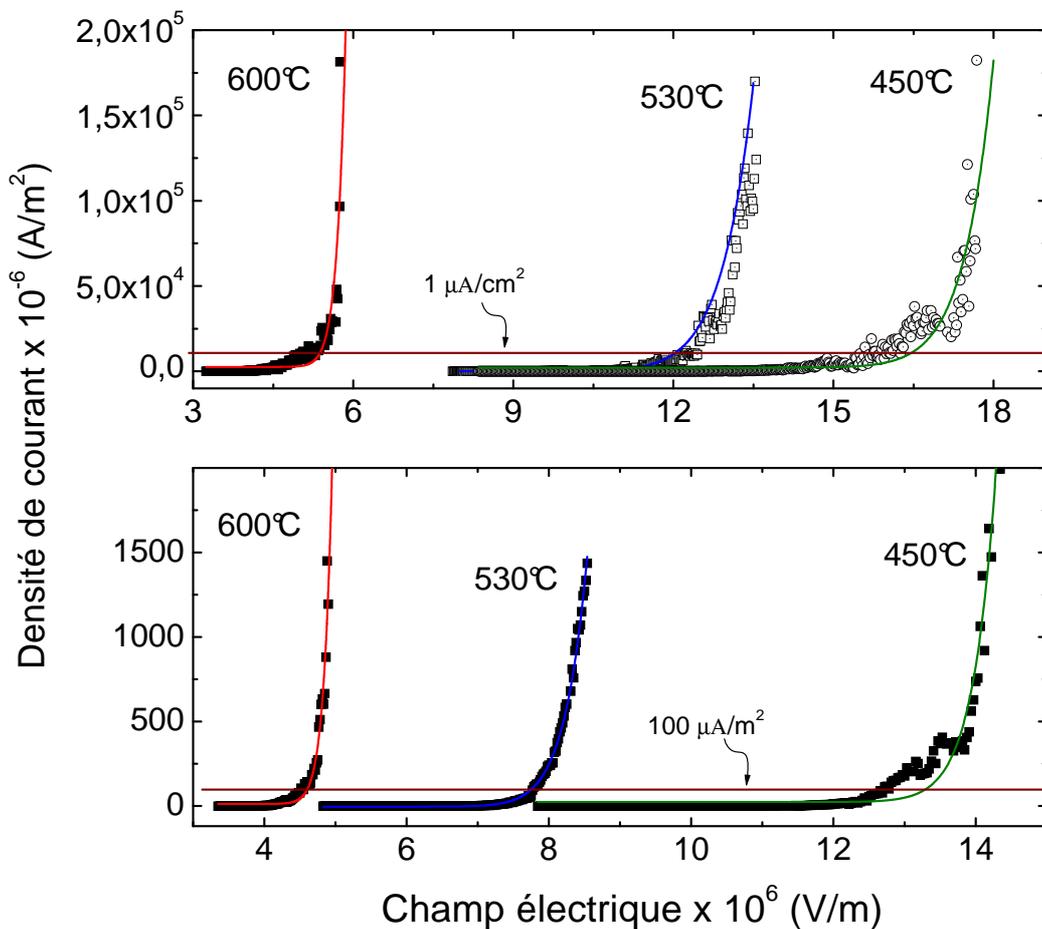
Le facteur  $\beta$ , extrait par régression linéaire du tracé  $\ln(J^2/E)=f(1/E)$  est égal à 450. Cette valeur d'amplification est élevée, elle est donc intéressante d'un point de vue applicatif. Cependant, il apparaît pendant la mesure du courant, que l'émission électronique est assez erratique et n'est pas stable pour les fortes densités de courant ( $> 5 \cdot 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ). La structure

des SWNT/DWNT est fragile et peut être facilement détruite par le passage d'un fort courant électronique.

Quant est-il des différents dépôts de SWNT et FWNT orientés, synthétisés sur les substrats de silicium recouverts d'aluminium.

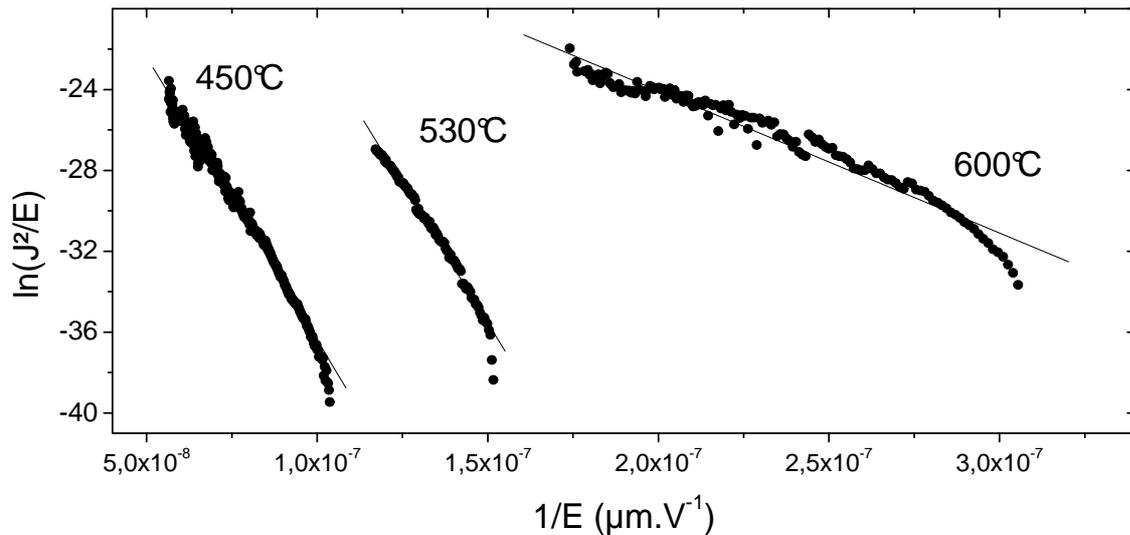
## V.2.2 Emission par effet de champ des SWNT/FWNT synthétisé sur aluminium

Les caractéristiques  $J(E)$  des FWNT synthétisés sur des substrats recouverts d'aluminium, (cf. V.1.3.b) sont présentées sur la figure 14. Les FWNT synthétisés à 450°C et analysés dans cette partie sont ceux présentés sur figure 10b.



**Figure 14** Caractéristiques  $J(E)$  de l'émission électronique par effet de champ des FWNT synthétisés sur de l'aluminium à 600, 530 et 450°C. Les points sont présentés pour des échelles correspondant à des faibles ( $<2.10^{-3} \text{ A}/\text{m}^2$  -en bas) et fortes (en haut) densités de courant.

Pour les trois échantillons, les mesures  $J(E)$  suivent l'évolution prédite par le modèle de Fowler-Nordheim (Figure 14). Le seuil d'émission, arbitrairement fixé à  $1 \mu\text{A}/\text{m}$ , varie en fonction des échantillons analysés. Il est de 5, 12 et  $15,6 \text{ V}/\mu\text{m}^{-1}$  pour les FWNT synthétisés à 600, 530 et 450°C respectivement. La disparité du seuil d'émission est le reflet de la différence de morphologie (longueur/rayon) des FWNT, observée en fonction de la température de croissance.



**Figure 15** Tracé de  $\ln(J^2/E)=f(1/V)$  permettant de dégager le facteur d'amplification  $\beta$  pour les différents échantillons de FWNT synthétisés sur l'aluminium

Les facteurs d'amplifications calculés à partir du tracé Fowler –Nordheim (Figure 15) sont respectivement de 990, 270 et 250 pour les FWNT obtenus à 600, 530 et 450°C. Si l'on considère que seuls les FWNT les plus longs et de plus petits diamètres émettent [Bonard 2002], ces valeurs semblent assez corrélées avec la morphologie des FWNT. En effet, à partir de facteurs d'aspects ( $\beta_{FWNT}$ ) prenant en compte un rayon de 2,5 nm et la longueur maximale observée au MEB (Figure 9), on peut estimer  $\beta_{FWNT}$  à 800, 260 et 200 pour les FWNT obtenus à 600, 530 et 450 °C respectivement. Ces valeurs de  $\beta_{FWNT}$  sont très proches des valeurs d'amplification respectives extraites expérimentalement. Dans notre cas, les SWNT/FWNT synthétisés sur aluminium sont obtenus de manière assez isolée les uns par rapport aux autres. Les effets d'écrantage du champ électrique, dus à une trop grande proximité des émetteurs sont supposés être limités. Une corrélation entre le facteur d'aspect et le facteur d'amplification  $\beta$  était donc attendue.

La correspondance entre les valeurs du facteur d'amplification et du facteur d'aspect des NTC est assez peu rapportée dans la littérature. Cette caractéristique a cependant été mise en avant dans le cas de NFC individuelles synthétisées sur des plots de catalyseur lithographiés [Milne 2003].

Le courant d'émission des SWNT/FWNT synthétisés sur aluminium apparaît plus stable que ceux synthétisés sur silicium pour des densités de courant élevées ( $\sim 5 \cdot 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Cette observation peut être expliquée par le fait que le nombre parois est plus important dans le cas des NTC synthétisés sur aluminium par rapport aux NTC synthétisés sur le silicium. L'émission est en effet plus stable lorsque le nombre de parois est plus élevé, par exemple entre les SWNT et les DWNT [Kuruchi 2004]. Cependant, pour des valeurs de densité de courant supérieur à  $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , l'émission se dégrade et n'est plus reproductible. Certains FWNT et notamment les SWNT [Lee, J.H. 2006] se détériorent donc sous le passage d'un fort courant. Le courant maximal collecté par unité de surface reste en effet inférieur d'un ordre de grandeur au courant nécessaire pour les applications de type écran plats ( $\sim 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  [Kurnosov 2003]). Il faut noter que les défauts structuraux des FWNT, par exemple la structure en « escalier », doivent être en partie responsable de la mauvaise stabilité des NTC sous l'émission. La destruction de MWNT paroi par paroi dû au passage d'un fort courant a déjà

été observée expérimentalement [Collins 2001]. On peut supposer qu'un tel mécanisme a lieu lors de l'émission, dans le cas de nos échantillons.

Il serait intéressant de soumettre les SWNT/FWNT à un recuit qui pourrait promouvoir une recristallisation (graphitisation) des parois extérieures des FWNT mal structurées. Ce recuit pourrait avoir un effet intéressant sur la stabilité de l'émission électronique.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord transféré avec succès le procédé de synthèse des SWNT/DWNT, mis au point en mélange  $C_2H_2/NH_3$  avec des substrats à couche barrière, sur des substrats en silicium (dopés p). Les conditions standard de synthèse des FWNT en mélange  $C_2H_2/H_2$  ont aussi été validées sur des substrats recouverts d'aluminium. Par ailleurs, l'aluminium a permis de baisser la température minimale de synthèse des SWNT/FWNT de  $150^\circ C$  par rapport aux synthèses réalisées sur  $SiO_2$  (cf. chapitre IV).

Les caractérisations par émission de champ ont montré que les SWNT/FWNT synthétisés par ECR-PECVD conduisent à un facteur d'amplification  $\beta$  élevé (jusqu'à 1000). Cependant, les courants électroniques collectés restent assez faible ( $<1 A.m^{-2}$ ) et, au-delà d'un certain seuil, les SWNT/FWNT « brûlent » sous l'effet du passage du courant. Ce phénomène, déjà observé par d'autres groupes, peut dans notre cas, avoir comme origine les défauts structuraux des FWNT, par exemple les structures en « escalier ».



# Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne la croissance de nanotubes de carbone (NTC) par un procédé plasma froid. Notons que les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur assistées par plasma se sont majoritairement concentrées, jusqu'à présent, sur la synthèse de nanotubes de carbone multi-feuillets (ou de nano-fibres de carbone) orientés. Peu d'études se sont portées sur la synthèse de nanotubes mono-parois (SWNT) possédant les mêmes caractéristiques. Ce travail s'est donc principalement focalisé sur la croissance à basse température de nanotubes mono-parois orientés et à l'analyse de la cinétique de croissance permettant de basculer d'un procédé de croissance de NTC multi-parois vers un procédé efficace pour synthétiser des SWNT. Une grande partie de ce manuscrit est aussi dédiée à la caractérisation structurale et physico-chimique des NTC.

Le procédé de synthèse utilisé au cours de ce travail de thèse est le dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma à résonance cyclotronique électronique (ECR-PECVD). Le mode opératoire de croissance des NTC inclut trois étapes. Tout d'abord, un film mince de catalyseur est déposé *in situ* par dépôt physique en phase vapeur en pulvérisant une cible filiforme métallique. Un recuit permet ensuite d'obtenir, à partir de ces films minces, des îlots métalliques distincts. Finalement, un plasma contenant de l'acétylène comme précurseur carboné est généré pour la croissance des NTC. Nous avons montré qu'après recuit (à 700 °C), les dimensions des îlots métalliques étaient directement corrélées à l'épaisseur du film mince initial. Du diamètre des catalyseurs dépend directement la structure et la morphologie des NTC synthétisés. Alors que les catalyseurs de dimension supérieure à 5 nm conduisent de manière exclusive à la croissance de nanotubes de carbone multi-feuillets (MWNT), les catalyseurs de dimension nanométrique (< 5 nm) sont eux susceptibles de supporter la croissance de NTC mono-feuillet ou possédant un nombre de parois limité (FWNT). Notre travail s'est défini autour de cette particularité.

En première partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la croissance de nanotubes multi-feuillets à partir de films catalytiques assez épais (> 4 nm). Les travaux précédents au laboratoire (IMN-PCM) ont posé les bases de la compréhension du rôle joué par les principaux paramètres qui influencent la synthèse de MWNT par ECR-PECVD (polarisation de la grille, mélange des gaz). Un point opératoire de référence, établi précédemment, a servi de point de départ au présent travail. Nous avons, dans un premier temps, poursuivi l'étude sur la synthèse et la caractérisation de MWNT. Le nickel, déjà employé dans l'étude précédente, mais déposé *ex situ*, a été dans le cas de notre travail déposé *in situ* pour la croissance de MWNT. De plus, un nouveau catalyseur, le cobalt, déposé lui aussi *in situ*, a été validé pour la croissance de MWNT. Nous avons montré pour ces deux catalyseurs que l'épaisseur de catalyseur avait une influence inattendue sur la croissance des MWNT. En effet, alors que des films relativement épais (> 8 nm) produisent des MWNT longs (> 2 µm) et très bien graphitisés, des films plus minces conduisent à des MWNT possédant plus de défauts et significativement plus courts (< 1 µm). Une des hypothèses qui permet d'expliquer cette observation considère un état physique différent des îlots catalytiques en fonction de leur dimension. Les catalyseurs de diamètres importants

(>>20 nm) formés à partir des films épais posséderaient pendant la croissance un caractère cristallin marqué, alors que les particules de faible diamètre (<20 nm) posséderaient des atomes beaucoup plus mobiles (~liquide). Le catalyseur à l'état cristallin favoriserait la croissance des NTC, et plus précisément la structuration du carbone atomique et son incorporation à l'interface NTC/catalyseur.

Les MWNT synthétisés en mélange  $C_2H_2/NH_3$  ont été caractérisés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Ces MWNT présentent de l'azote incorporé à hauteur de 5 %at. environ. L'analyse par détection des atomes de reculs (ERDA), qui a confirmé cette valeur, a par ailleurs montré que les MWNT possèdent un taux d'hydrogène important, typiquement entre 5 et 8 %at. On suppose que ce taux important d'hydrogène est dû à de petites unités graphitiques, composées de quelques cycles aromatiques, qui recouvrent les parois extérieures des MWNT. L'hydrogène qui sature les liaisons pendantes aux extrémités de ces unités contribue ainsi de manière significative au signal ERDA. Un modèle, qui considère les échantillons analysés comme une matrice de MWNT orientés, a été proposé afin d'estimer la densité surfacique des MWNT à partir des profils ERDA. Les valeurs de densité, en accord avec les observations effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB), montrent que l'ERDA est une technique capable de procurer une valeur absolue de densité de MWNT sur des grandes surfaces.

Une deuxième partie du travail s'est concentrée sur la synthèse de nanotube mono-parois ou possédant un nombre limité de parois (FWNT). Ce travail a été effectué à l'aide de particules de cobalt dont le diamètre est compris entre 1 et 15 nm. En étudiant l'évolution des structures synthétisées au cours du temps, nous avons tout d'abord mis en évidence la croissance simultanée de deux différents types de structures. A partir des petites particules (<5 nm), seuls des SWNT ou FWNT sont synthétisés ; le mécanisme de croissance est le mode « base-growth ». Pour les catalyseurs de plus grande dimension, c'est le mode « tip-growth » qui est actif ; il supporte uniquement la croissance de MWNT. Nous avons remarqué que la cinétique de croissance des SWNT/FWNT est plus rapide que celle des MWNT. Ainsi, en mélange  $C_2H_2/NH_3$ , les SWNT/FWNT peuvent être observés après 5 minutes seulement. Cependant, à travers les études cinétiques, nous avons mis en évidence des effets de gravure très importants, conduisant très rapidement à la destruction des SWNT. Ce phénomène a pour conséquence l'observation de MWNT de manière exclusive pour des temps de synthèse longs (>30 min). Nous avons donc pu expliquer pourquoi, dans la littérature, la PECVD semblait favoriser la croissance de MWNT.

Les limites de la PECVD pour la croissance des SWNT/FWNT étant définies, nous avons ensuite optimisé les conditions plasma afin de favoriser la croissance des SWNT/FWNT. Un mélange  $C_2H_2/H_2$  nous a permis de limiter les phénomènes de gravure et ainsi d'obtenir une croissance de SWNT/FWNT de manière continue. C'est avec ce mélange que nous avons confirmé que le temps de nucléation des FWNT était directement dépendant du nombre de parois qu'il contient.

Remarquons que les SWNT et FWNT synthétisés dans ce travail présentent une orientation préférentielle, perpendiculaire au substrat. Il s'agit là d'une caractéristique propre à la synthèse de MWNT par PECVD que nous avons, les premiers, transposé aux structures de type SWNT/FWNT. L'auto-orientation des NTC est due à la chute de potentiel existant dans la gaine qui s'établit entre le plasma et la surface de l'échantillon. Ces structures, bien

isolées les unes des autres, possèdent un fort rapport d'aspect ( $> 200$ ) qui leur procure un fort potentiel applicatif, notamment pour les applications d'émission à effet de champ.

Le travail s'est donc poursuivi par la synthèse de SWNT/FWNT sur des surfaces conductrices. La synthèse sur aluminium a permis d'atteindre cet objectif. En outre, ce support a permis d'abaisser la température de synthèse des SWNT/FWNT en deçà de  $450^{\circ}\text{C}$ , rendant ainsi compatibles le procédé avec ceux de la microélectronique. L'émission froide des SWNT/FWNT a été mesurée. Ces caractérisations ont montré des tensions de seuil peu élevées ( $\sim 5 \text{ V.m}^{-1}$  pour  $1 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ), à rapprocher avec des coefficients d'amplification important ( $\beta \sim 1000$ ). Cependant, les SWNT/FWNT n'apparaissent pas stables au-delà d'une certaine densité de courant ( $1 \text{ A.cm}^{-2}$ ), et sont dégradés par effet Joule. Cette étude laisse à penser que les défauts structuraux des SWNT/FWNT doivent être à l'origine de la dégradation.

Une grande partie de ce travail de thèse s'est focalisée sur la recherche de conditions plasma pour la synthèse de SWNT. Ce travail effectué, il serait intéressant de poursuivre les investigations sur le contrôle, la compréhension du rôle du catalyseur et de son interaction avec le substrat. Dans ce travail, seuls des films recuits de cobalt ont été utilisés à cet effet. Plusieurs pistes de travail sont à donc à envisager.

Tout d'abord, il serait intéressant de valider nos conditions de synthèse plasma à partir de catalyseurs préparés par voie chimique, par exemple, à partir de nano-composites à base de MgO ou bien à partir d'alliages MoCo. Ces composés sont connus pour favoriser la croissance de SWNT ou de DWNT avec une grande sélectivité.

Un autre défi est la compréhension du rôle de l'aluminium dans la synthèse à relativement basse température ( $\sim 450^{\circ}\text{C}$ ) des SWNT/FWNT. Aussi bien dans la littérature qu'à travers nos résultats, l'utilisation de l'aluminium est un moyen d'abaisser la température de synthèse des NTC. Cependant, il reste des lacunes dans la compréhension de l'interaction aluminium/catalyseur. La compréhension des mécanismes permettrait peut-être d'abaisser encore la température de synthèse en utilisant d'autres métaux possédant des caractéristiques similaires.

D'un point de vue fondamental, il est aussi important d'aller plus loin dans la compréhension des origines de la transition observée entre les modes « base-growth » et « tip-growth » en fonction de la taille du catalyseur. Pour cela, des simulations informatiques seraient appropriées pour confronter les scénarii établis à partir de l'expérience.

Ce manuscrit s'est inscrit dans un travail de compréhension des mécanismes de croissance de NTC par PECVD. Des comportements de croissance assez inattendus ont pu être mis en évidence dans ce travail de thèse et certains ont été expliqués. Les autres points non expliqués viennent s'ajouter aux nombreuses questions auxquelles il est nécessaire de répondre avant d'envisager l'intégration des NTC au sein de dispositifs en nano-électronique. Parmi les grands défis à relever, le contrôle de la chiralité des NTC occupe une place de choix. Atteindre cet objectif nécessite un strict contrôle de l'arrangement des quelques centaines d'atomes qui composent le catalyseur. Cet exemple montre la hauteur des exigences ! La réponse à de telles attentes passera nécessairement par un développement intense des procédés et, peut être, par de nouveaux moyens technologiques qui restent encore à inventer.



# Références bibliographiques

## - A -

[Ajayan 1993] « *Capillarity-induced filling of carbon nanotubes* »

P. M. Ajayan, S. Iijima. *Nature* **361** (1993) 333.

[Ajayan 1999] « *Nanotubes from carbon* »

P.M. Ajayan, *Chemical Review* **99** (1999)1787.

[Ago 2004] « *Growth of DWNT with diameter-controlled iron oxide nanoparticles supported on MgO* »

H. Ago, K. Nakamura, S. Imamura, M. Tsuji. *Chemical Physics Letters* **391** (2004) 308.

[Ago 2005] « *Aligned growth of isolated single-walled carbon nanotubes programmed by atomic arrangement of substrate surface* »

H. Ago, K. Nakamura, K.-I Ikeda, N. Uehara, N. Ishigami, M. Tsuji. *Chemical Physics Letters* **408** (2005) 433.

[Alvarez 2001] « *Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO* »

W.E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D.E. Resasco. *Carbon* **39** (2001) 547.

[Ando 2005] « *Mass production of high-quality single-wall carbon nanotubes by H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> arc discharge* »

Y. Ando, X. Zhao, S. Inoue, T. Suzuki, T. Kadoya. *Diamond and Related Materials*, **14** (2005) 729.

[Arenal 2005] « *Synthèse de nanotubes de nitrure de bore : étude de la structure et des propriétés vibrationnelle et électroniques* » R. Arenal de la Concha. Thèse Université Orsay – Paris sud XI, 2005.

[AuBuchon 2004] « *Multiple sharp bendings of CNTs during growth to produce zigzag morphology* »

J.F. AuBuchon, L.H. Chen, A.I. Gapin, D.W. Kim, C. Daraio, S. Jin. *Nano Letters* **4** (2004) 1781.

[Auvray 2005] « *Chemical optimization of self-assembled nanotube transistors* »

S. Auvray, V. Derycke, M. Goffman, A. Filoramo, O. Jost, J-P. Bourgoin. *Nano Letters* **5** (2005) 451.

## - B -

[Bae 2005] « *Low-Temperature Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes by PECVD* »

E.J. Bae, Y.-S. Min, D. Kang, J.-H. Ko, W. Park. *Chemistry of Materials* **17** (2005) 5141.

[Baker 1988] « *Catalytic growth of carbon filaments* »

R. T. K. Baker. *Carbon* **27** (1988) 315.

[Başca 2000] « *High specific surface area carbon nanotubes from CCVD process* »

R.R. Bacsa, Ch. Laurent, A. Peigney, W.S. Bacsa, Th. Vaugien, A. Rousset. *Chemical Physics Letters* **323** (2000) 566.

- [Başca 2003] « *Narrow diameter DWNT: synthesis, electron microscopy and inelastic light scattering* »  
R.R. Bacsa, E. Flahaut, Ch. Laurent, A. Peigney, S. Aloni, P. Puech, W.S. Bacsa, *New Journal of Physics* **5** (2003) 131.
- [Besteman 2003] « *Enzyme-Coated Carbon Nanotubes as Single-Molecule Biosensors* »  
K. Besteman, J.-O. Lee, F.G.M. Wiertz, H.A. Heering, C. Dekker. *Nano Letters* **3** (2003) 727.
- [Bethune 1993] « *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls* »  
D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G.Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers. *Nature* **363** (1993) 605.
- [Bockrath 1999] « *Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes* »  
M. Bockrath, D.H. Cobden, J. Lu, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, L. Balents, P.L. McEuen. *Nature* **397** (1999) 598.
- [Bonard 1999] « *Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism* »  
J.-M. Bonard, J.-P. Salvetat, T. Stöckli, L. Forro, A. Châtelain. *Applied Physics A* **69** (1999) 245.
- [Bonard 2002] « *Field emission of individual carbon nanotubes in the scanning electron microscope* »  
J.-M. Bonard, K.A. Dean, B.F. Coll, C. Klinke. *Physical Review Letters* **89** (2002) 197602.
- [Bonard 2003] « *Tuning the field emission properties of patterned carbon nanotube films* »  
J.-M. Bonard, N. Weiss, H. Kind, T. Stöckli, L. Forró, K. Kern, A. Châtelain. *Advanced Materials* **13** (2003) 184.
- [Boskovic 2002] « *Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperature* »  
B. Boskovic, V. Stolojan, R. U.A. Khan, S. Haq, S.R.P. Silva. *Nature Materials* **1** (2002) 165.
- [Bourlon 2004] « *Carbon nanotube based bearing for rotational motions* »  
B. Bourlon, D.C. Glattli, C. Miko, L. Forro, A. Bachtold. *Nano Letters* **4** (2004) 709.
- [Bower 2000] « *Nucleation and growth of CNTs by microwave plasma chemical vapor deposition* »  
C. Bower, O. Zhou, Wei Zhu, D. J. Werder, S. Jin. *Applied Physics Letters* **77** (2000) 2767.
- [Braidý 2002] « *Single-wall carbon nanotubes synthesis by means of UV laser vaporization* »  
*Chemical Physics Letters* **354** (2002) 88.

- C -

- [Cantoro 2006 (1)] « *Catalytic chemical vapor deposition of SWNT at Low Temperatures* »  
M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A.C Ferrari, A. M. Blackburn, K.-Y. Wang, J. Robertson. *Nano Letters* **6** (2006) 1107.
- [Cantoro 2006 (2)] « *Effects of pre-treatment and PECVD of CNTs from ultra-thin catalyst films* »  
M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, C. Ducati, A. Parvez, A.C. Ferrari, J. Robertson. *Diamond and Related Materials* **15** (2006) 1029.
- [Cassell 1999 (1)] « *Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes* »  
A.M. Cassell, J.A. Raymakers, J. Kong, H. Dai. *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 6484.
- [Cassell 1999 (2)] « *Directed growth of free-standing single-walled carbon nanotubes* »  
A.M. Cassell, N.R. Franklin, T.W. Tomblor, E.M. Chan, J. Han, H. Dai. *Journal of the American Chemical Society* **121** (1999) 7975.

[Chen, P. 2000] « *Comparative studies on the structure and electronic properties of carbon nanotubes prepared by the catalytic pyrolysis of CH<sub>4</sub> and disproportionation of CO* »  
P. Chen, X. Wu, J. Lin, H. Li, K. L. Tan. Carbon **38** (2000) 139.

[Cheng 1998] « *Large-scale and low-cost synthesis of SWNT by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons* »  
H. M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun, M. S. Dresselhaus. Applied Physics Letters **72** (1998) 3282.

[Cheung 2002] « *Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes* »  
C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C. M. Lieber. Journal of Physical Chemistry B **106** (2002) 2429.

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

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

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

[Choi, J.H. 2003] « *Density control of CNTs using NH<sub>3</sub> plasma treatment of Ni catalyst layer* »  
J. H. Choi, T. Y. Lee, S. H. Choi, J. H. Han, J. B. Yoo, C. Y. Park, T. Jung, S. Yu, W. Yi, I. T. Han, J. M. Kim. Thin Solid Films **435** (2003) 318.

[Choi, W.B. 1999] « *Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display* »  
W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park, J. M. Kim. Applied Physics Letters **75** (1999) 3129.

[Choi, W.B. 2000] « *The First 9-inch Carbon-Nanotube Based Field-Emission Displays for Large Area and Color Applications* »  
W. B. Choi, N. S. Lee, W. K. Yi, Y. W. Jin, Y. S. Choi, I. T. Han, D. S. Chung, H. Y. Kim, J. H. Kang, Y. J. Lee, M. J. Yun, S. H. Park, S. Yu, J. E. Jang, J. H. You, J. M. Kim. Society for Information Display: Technical Digest Papers (2000) 324.

[Choi, Y.C. 2000] « *Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned CNTs synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition* »  
Y. C. Choi, Y. M. Shin, Y. H. Lee, B. S. Lee. Applied Physics Letters **76** (2000) 2367.

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

[Cojocaru 2003] « *Synthèse contrôlée CCVD de films de nanostructures orientées de carbone (nanotube de carbone etc...) Application à l'émission de champ et au magnétisme* »  
C. S. Cojocaru. Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2003.

[Collins 2001] « *Current saturation and breakdown in multi-walled carbon nanotubes* »  
P. G. Collins, M. Hersam, M. Arnold, R. Martel, Ph. Avouris. Physical Review Letters **86** (2001) 3128.

[Colomer 2000] « *Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by CCVD method* »  
J. F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, Ch. Laurent, J. B. Nagy. Chemical Physics Letters **317** (2000) 83.

[Colthup 1990] « *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* »  
N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, Ed. Academic Press Inc., 1991

[Cui 2002] « *Room Temperature Single Electron Transistor by Local Chemical Modification of CNTs* »  
J.B. Cui, M. Burghard, K. Kern. *Nano Letters* **2** (2002) 117.

- D -

[Dai 1996 (1)] « *Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy* »  
H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Nature* **384** (1996) 147.

[Dai 1996 (2)] « *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide* »  
H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *Chemical Physics Letters* **260** (1996) 471.

[Delzeit 2002] « *Growth of multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor* »  
L. Delzeit, I. McAninch, B.A. Cruden, D. Hash, B. Chen, J. Han, M. Meyyappan. *Journal of Applied Physics* **91** (2002) 6027.

[Dalton 2003] « *Super-tough carbon-nanotube fibres* »  
A.B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J.M. Razal, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim, R.H. Baughman. *Nature* **423** (2003) 703.

[Dijon 2004] « *Towards a low-cost high-quality carbon-nanotube field-emission display* »  
J. Dijon, C. Bridoux, A. Fournier, F. Geffraye, T. Goislard De Monsabert, B. Montmayeul, M. Levis, D.Sarrasin, Robert Meyer, K.A. Dean, B.F. Coll, S.V. Johnson, C.Hagen, J.E. Jaskie. *Journal of the Society for Information Display* **12** (2004) 373.

[Dijon 2005] « *Les nanotubes, canons à électrons à usages multiples* »  
J. Dijon. *Clefs C.E.A.* **52** (2005) 113.

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

[Dillon 2000] « *Controlling single-wall nanotube diameters with variation in laser pulse power* »  
A.C. Dillon, P.A. Parilla, J.L. Alleman, J.D. Perkins, M.J. Heben, *Chemical Physics Letters* **316**, 13 (2000)

[Dresselhaus 1992] « *Carbon fibers based on C<sub>60</sub> and their symmetry* »  
M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Physical Review B* **45** (1992) 6234.

[Dresselhaus 2002] « *Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes* »  
M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito, *Carbon* **40** (2002) 2043.

[Dubosc 2006] « *Low temperature plasma carbon nanotubes growth on patterned catalyst* »  
M. Dubosc, T. Minea, M.P. Besland, C. Cardinaud, A. Granier, A. Gohier, S. Point, J. Torres, *Microelectronic Engineering* **83** (2006) 2427.

[Ducati 2002] « *Temperature selective growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition* »  
C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, J. Robertson. *Journal of Applied Physics* **92** (2002) 3299.

[Ducati 2004] « *The role of the catalytic particle in the growth of carbon nanotubes by PECVD* »  
C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga. *Journal of Applied Physics* **95** (2004) 6387.

[Duesberg 2003] « *Growth of isolated CNTs with lithographically defined diameter and location* »

G. S. Duesberg, A. P. Graham, M. Liebau, R. Seidel, E. Unger, F. Kreupl, W. Hoenlein. *Nano Letters* **3** (2003) 257.

## - E -

[Ebbesen 1992] « *Large-scale synthesis of carbon nanotubes* »  
T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan. *Nature* **358** (1992) 220

[Ecklund 2002] « *Large-scale production of SWNT using ultrafast pulses from a free electron laser* »  
P. C. Eklund, B.K. Pradhan, U.J. Kim, Q. Xiong, J. E. Fischer, A. D. Friedman, B.C. Holloway, K. Jordan, M.W. Smith. *Nano Letters* **2** (2002) 561.

[Edgcombe 2002] « *Experimental and computational study of field emission characteristics from amorphous carbon single nanotips grown by carbon contamination - II. Theory* »  
C.J. Edgcombe. *Philosophical Magazine B* **82** (2002) 987.

[Emmenegger 2003] « *Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism* »  
C. Emmenegger, J.-M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel, L. Schlapbach. *Carbon* **41** (2003) 539.

[Endo 2006] « *'Buckypaper' from coaxial nanotubes* »  
M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Terrones, M.S. Dresselhaus. *Nature* **433** (2005) 476.

[Esconjauregui 2007] « *Carbon nanotube catalysis by metal silicide: resolving inhibition versus growth* »  
S. Esconjauregui, C.M. Whelan, K. Maex. *Nanotechnology* **18** (2007) 015602.

## - F -

[Fan 1999] « *Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties* » S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tomblor, A.M. Cassell, H. Dai. *Science* **283** (1999) 512.

[Ferrari 2000] « *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon* »  
A.C. Ferrari, J. Roberston. *Physical Review B* **61** (2000) 14095.

[Fowler 1928] « *Electron emission in intense electric fields* »  
R.H. Fowler, L. Nordheim, *Proceeding of the Royal Society of London A* **119** (1928) 173.

[Flahaut 2000] « *Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes* »  
E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset. *Journal of Materials Chemistry* **10** (2000) 249.

[Flahaut 2003] « *Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes* »  
E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney, C. Laurent. *Chemical Communications* (2003) 1442.

- G -

[Gavillet 2002] « *Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes* »  
J. Gavillet, A. Loiseau, F. Ducastelle, S. Thair, P. Bernier, O. Stéphan, J. Thibault, J.-C. Charlier. *Carbon* **40** (2002) 1649.

[Glerup 2004] « *Synthesis of N-doped SWNT using the arc-discharge procedure* »  
M. Glerup, J. Steinmetz, D. Samaille, O. Stéphan, S. Enouz, A. Loiseau, S. Roth, P. Bernier. *Chemical Physics Letters* **387** (2004) 193.

[Gohier 2006] « *Growth kinetics of low temperature SWNT and FWNT by PECVD* »  
A. Gohier, T.M. Minea, M.A Djouadi, J. Jiménez, A. Granier. *Physica E* **37** (2007) 34.

[Goldberg 2000] « *Ropes of multi-walled nanotubes* »  
D. Goldberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato, *Solid State Communications* **116** (2000) 1.

[Grobert 1999] « *Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires* »  
N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, M. Terrones, H. Terrones, Ph. Redlich, M. Rühle, R. Escudero, F. Morales. *Applied Physics Letters* **75** (1999) 3363.

[Guerret-Piecourt 1994] « *Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes* »  
C. Guerret-Piecourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau, H. Pascard. *Nature* **372** (1994) 761.

[Guo, L. 2004] « *Property of carbon nanotube tip for surface topography characterization* »  
L. Guo, J. Liang, S. Dong, Z. Xu, Q. Zhao. *Applied Surface Science* **228** (2004) 53.

[Guo, T. 1995 (1)] « *Self-Assembly of Tubular Fullerenes* »  
T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995) 10694.

[Guo, T. 1995 (2)] « *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization* »  
T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *Chemical Physics Letters* **243**, 49 (1995).

- H -

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

[Hafner 2002] « *Direct Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Scanning Probe Microscopy Tip* »  
J.H. Hafner, C.L. Cheung, C.M. Lieber. *Journal of the American Chemical Society* **121** (1999) 9750.

[Han 2003] « *Growth characteristics of carbon nanotubes using platinum catalyst by PECVD* »  
J.-H. Han, S.H. Choi, T.Y. Lee, J.-B. Yoo, C.-Y. Park, T. Jung, S. Yu, W. Yi, I.T. Han, J.M. Kim. *Diamond and Related Materials* **12** (2003) 878.

[Hata 2004] « *Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes* »  
K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima. *Science* **306** (2004) 1362.

- [Heer 1995] « *A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source* »  
W.A. de Heer, A. Châtelain, D. Ugarte. *Science* **270** (1995) 1179.
- [Hellgren 2005] « *Electronic structure of carbon nitride thin films studied by XPS* »  
N. Hellgren, J. Guo, Y. Luo, C. Sathe, A. Agui, S. Kashtanov, J. Nordgren, H. Agren, J-E. Sundrugren. *Thin Solid Films* **471** (2004) 19.
- [Helveg 2004] « *Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth* »  
S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov. *Nature* **427** (2004) 426.
- [Hernández 1998] « *Elastic properties of C and BxCyNz composite* »  
E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio. *Physical Review Letters* **80** (1998) 4502.
- [Hiraoka 2003] « *Selective synthesis of double-wall carbon nanotubes by CCVD of acetylene using zeolite supports* »  
T. Hiraoka, T. Kawakubo, J. Kimura, R. Taniguchi, A. Okamoto, T. Okazaki, T. Sugai, Y. Ozeki, M. Yoshikawa, H. Shinohara. *Chemical Physics Letters* **382** (2003) 679.
- [Hofmann 2003] « *Controlled low-temperature growth of carbon nanofibres by plasma deposition* »  
S. Hofmann, B. Kleinsorge, C. Ducati, J. Robertson. *New Journal of Physics* **5** (2003) 153.
- [Hofmann 2005] « *Effects of catalyst film thickness on plasma-enhanced carbon nanotube growth* »  
S. Hofmann, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Robertson, C. Ducati. *Journal of Applied Physics* **98** (2005) 34308.
- [Hofmann 2007] « *In situ observation of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation* »  
S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi, C. Cepek, M. Cantoro, S. Pisana, A. Parvez, F. Cervantes-Sodi, A.C. Ferrari, R. Dunin-Borkowski, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Goldoni, J. Robertson. *Nano Letters* **7** (2007) 602.
- [Hones 1999] « *Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes* »  
J. Hone, M. Whitney, A. Zettl. *Synthetic Metals*, **103** (1999) 2498.
- [Hong 1999] « *Dépôt et gravure des couches minces de carbone (a-C:H) et de carbonitrure (a-C:H:N) amorphes hydrogénés dans un plasma excité par résonance cyclotronique électronique et radiofréquence* »  
J. Hong, Thèse Université de Nantes 1999.
- [Hongo 2003] « *Support materials based on converted aluminum films for chemical vapor deposition growth of single-wall carbon nanotubes* »  
H. Hongo, F. Nihey, T. Ichihashi, Y. Ochiai, M. Yudasaka, S. Iijima. *Chemical Physics Letters* **380** (2003) 158.
- [Hsu 2002] « *Growth of the large area horizontally-aligned carbon nanotubes by ECR-CVD* »  
C.M. Hsu, C.H. Lin, H.L. Chang, C.T. Kuo. *Thin Solid Films* **420-421** (2002) 225.
- [Huang 2006] « *Conditions have been discovered that allow extensive deformation of rigid single-walled nanotubes* »  
J.Y. Huang, S. Chen, Z.Q. Wang, K. Kempa, Y.M. Wang, S.H. Jo, G. Chen, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren. *Nature* **439** (2006) 281.
- [Hu 2004] « *Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates* »  
M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama, Tatsuya Okubo. *Journal of Catalysis* **225** (2004) 230.

- | -

[Iaia 2006] « *Oriented growth of suspended single wall carbon nanotube by Hot Filament CVD* »  
A. Iaia, L. Marty, C. Naud, V. Bouchiat, A. Loiseau, E. Di Muoio, T. Fournier, A.M. Bonnot.  
Thin Solid Films **501** (2006) 221.

[Iijima 1991(2)] « *Helical microtubules of graphitic carbon* »  
S. Iijima, Nature **354** (1991) 56.

[Iijima 1993(1)] « *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter* »  
S. Iijima, T. Ichihashi. Nature **363** (1993) 603.

[Iijima 1993(2)] « *Growth of carbon nanotubes* »  
S. Iijima, Materials Science and Engineering B **19** (1993) 172.

[Ishida 2004] « *Diameter-Controlled Carbon Nanotubes Grown from Lithographically Defined nanoparticles* »  
M. Ishida, H. Hongo, F. Nihey, Y. Ochiai. Japanese Journal of Applied Physics **43** (2004) L1356.

- J -

[Jang 2005] « *Nanoelectromechanical switches with vertically aligned carbon nanotubes* »  
J.E. Jang, S.N. Cha, Y. Choi, G.A.J. Amaratunga, D.J. Kang, D.G. Hasko, J.E. Jung, J. M. Kim. Applied Physics Letters **87** (2005) 163114.

[Javey 2003] « *Ballistic carbon nanotube field-effect transistors* »  
A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai. Nature **424** (2003) 654

[Javey 2004] « *CNT Field-Effect Transistors with Integrated Ohmic Contacts and High- Gate Dielectrics* »  
A. Javey, J. Guo, D.B. Farmer, Q. Wang, D. Wang, R.G. Gordon, M. Lundstrom, H. Dai. Nano Letters **4** (2004) 447.

[Javey 2005] « *High Performance n-Type Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with Chemically Doped Contacts* »  
A. Javey, R. Tu, D.B. Farmer J. Guo, R.G. Gordon, H. Dai. Nano Letters **5** (2005) 345.

[Jiang 2002] « *Spinning continuous carbon nanotube yarns* »  
K. Jiang, Q. Li, S. Fan. Nature **419** (2002) 801.

[Journet 1997] « *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique* »  
C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fisher, Nature **388** (1997) 756.

[Jung, M. 2001] « *Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition* »  
M. Jung, K.Y. Eun, J.-K. Lee, Y.-J. Baik, K.-R. Lee, J. W. Park, Diamond and related Materials **10** (2001) 1235.

[Jung Y.J. 2003] « *High-Density, Large-Area Single-Walled Carbon Nanotube Networks on Nanoscale Patterned Substrates* »  
Y.J. Jung, Y. Homma, T. Ogino, Y. Kobayashi, D. Takagi, B. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan. Journal of Physical Chemistry B **107** (2003) 6859.

## - K -

- [Kaçura 2003] « *Diameter control of single-walled carbon nanotubes* »  
H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba. *Carbon* **38** (2000) 1691.
- [Kaço 2003] « *Single-walled carbon nanotubes produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition* »  
T. Kato, G.-H. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Motomiya. *Chemical Physics Letters* **381** (2003) 422.
- [Keren 2003] « *DNA-Templated Carbon Nanotube Field-Effect Transistor* »  
K. Keren, R.S. Berman, E. Buchstab, U. Sivan, E. Braun. *Science* **302** (2003) 1380.
- [Kiang 2000] « *Growth of Large-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes* »  
C.H. Kiang. *Journal of Physical Chemistry A* **104** (2000) 2454.
- [Kim, D 2006] « *Numerical study on the field emission properties of aligned carbon nanotubes using the hybrid field enhancement scheme* »  
D. Kim, J.E. Bourrée, S.Y. Kim, *Applied Physics A* **83** (2006) 111.
- [Kim, P. 2001] « *Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes* »  
P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen. *Physical Review Letters* **87** (2001) 215502.
- [Kim, S.Y. 2005] « *N-doped double-walled carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition* »  
S.Y. Kim, J. Lee, C.W. Na, J. Park, K. Seo, B. Kim, *Chemical Physics Letters* **413** (2005) 300.
- [Kinaret 2003] « *A carbon-nanotube-based nanorelay* »  
J. M. Kinaret, T. Nord, S. Viefers. *Applied Physics Letters* **82** (2003) 1287.
- [Kociak 2001] « *Superconductivity in Ropes of Single-Walled Carbon Nanotubes* »  
M. Kociak, A. Yu. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I.I. Khodos, Yu. B. Gorbatov, V.T. Volkov, L. Vaccarini, H. Bouchiat. *Physical Review Letters* **86** (2001) 2416.
- [Kong 2000 (1)] « *Alkaline metal-doped n-type semiconducting nanotubes as quantum dots* »  
J. Kong, C. Zhou, E. Yenilmez, H. Dai. *Applied Physics Letters* **77** (2000) 3977.
- [Kong 2000 (2)] « *Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors* »  
J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. *Science* **287** (2000) 622.
- [Kreissig 1998] « *In situ ERDA studies of ion drift processes during anodic bonding of alkali-borosilicate glass to metal* »  
U. Kreissig, S. Grigull, K. Lange, P. Nitzsche, B. Schmidt. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **136-138** (1998) 674.
- [Kroto 1985] « *C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene* »  
H.W. Kroto, J.P. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318** (1985) 162.
- [Kumar 2002] « *Synthesis, Structure, and Properties of PBO/SWNT Composites* »  
S. Kumar, T.D. Dang, F.E. Arnold, A.R. Bhattacharyya, B.G. Min, X. Zhang, R.A. Vaia, C. Park, W.W. Adams, R.H. Hauge, R.E. Smalley, S. Ramesh, P.A. Willis. *Macromolecules* **35** (2002) 9039.
- [Kurachi 2001] H. Kurachi, S. Uemura, J. Yotani, T. Nagasako, H. Yamada, T. Ezaki, T. Maesoba, R. Loutfy, A. Moravsky, T. Nakagawa, S. Katagiri, Y. Saito. *Proceedings of 21st International Display Research Conference/8th International Display workshops, 2001*, 1245–1248H.
- [Kusaba 2005] « *Production of single-wall carbon nanotubes by a XeCl excimer laser ablation* »  
M. Kusaba, Y. Tsunawaki. *Thin Solid Films* **506-507** (2005) 255.

- L -

- [Lambin 1995] « *Structural and electronic properties of bent carbon nanotubes* »  
Ph. Lambin, A. Fonseca, J.P. Vigneron, J.B. Nagy, A.A. Lucas, Chemical Physical Letters **245** (1995) 85.
- [Larouche 2005] « *Solutal Bénard–Marangoni instability as a growth mechanism for single-walled carbon nanotubes* »  
F. Larouche, O. Smiljanic, X. Sun, B.L. Stansfield, Carbon **43** (2005) 986.
- [Lebedkin 2002] « *Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization* »  
S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer, M.M. Kappes. Carbon **40** (2002) 417.
- [Lee, C.J. 2000] « *Growth model of bamboo-shaped carbon nanotubes by thermal CVD* »  
C.J. Lee, J. Park. Applied Physics Letters **77** 3397 (2000).
- [Lee, C.J. 2001] « *Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal CVD* »  
C.J. Lee, J. Park. Carbon **39** (2001) 1891
- [Lee, C.J. 2001 (2)] « *Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition* »  
C.J. Lee, J. Park, Y. Huh, J.Y. Lee. Chemical Physical Letters **343** (2001) 33.
- [Lee, G. 1991] « *Electronic structures of NiO, CoO, and FeO studied by 2p core-level XPS* »  
G. Lee, S.-J. Oh, Physical Review B **43** (1991) 14674.
- [Lee, J.H. 2006] « *Current degradation mechanism of single wall carbon nanotube emitters during field emission* »  
J. H. Lee, S.H. Lee, W.S. Kim, H.J. Lee, J.N. Heo, T.W. Jeong, C.W. Baik, S.H. Park, SeGi Yu, J.B. Park, Y.W. Jin, J.M. Kim, H.J. Lee, J.W. Moon, M.A. Yoo, J.W. Nam, S.H. Cho, J.S. Ha, T.I. Yoon, J.H. Park, D.H. Choe. Applied Physics Letters **89** (2006) 253115.
- [Lee, R.S. 1997] « *Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br* »  
R.S. Lee, H.J. Kim, J.E. Fischer, A. Thess, R.E. Smalley. Nature **388** 255 (1997)
- [Lee, S.W. 2004] « *A Three-Terminal Carbon Nanorelay* »  
S.W. Lee, D.S. Lee, R.E. Morjan, S.H. Jhang, M. Sveningsson, O.A. Nerushev, Y.W. Park, E.E.B. Campbell. Nano Letters **4** (2004) 2027.
- [Lee, Y.T. 2003] « *Comparison of source gases and catalyst metals for growth of carbon nanotube* »  
T.Y. Lee, J.-H. Han, S.H. Choi, J.-B. Yoo, C.-Y. Park, T. Jung, SeGi Yu, J. Lee, W. Yi, J.M. Kim. Surface and Coatings Technology **169-170** (2003) 348.
- [Lee, Y.T. 2002] « *Temperature-Dependent Growth of Vertically Aligned CNT in the Range 800-1100°C* »  
Y.T. Lee, J. Park, Y.S. Choi, H. Ryu, H.J. Lee. Journal of Physical Chemistry B **106** (2002) 7614.
- [Lenormand 2001] « *XPS study of pulsed laser deposited CN<sub>x</sub> films* »  
F. Lenormand, J. Hommet, T. Szörényi, C. Fuchs, E. Fogarassy, Physical Review B **64** (2001) 235416.
- [Li, Y. 2001] « *Growth of SWNT from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes* »  
Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai, Journal of Physical Chemistry B **105** (2001) 11424.
- [Li, Y 2005] « *Preferential Growth of Semiconducting SWNT by a Plasma Enhanced CVD Method* »

Y. Li, D. Mann, M. Rolandi, W. Kim, A. Ural, S. Hung, A. Javey, J. Cao, D. Wang, E. Yenilmez, Q. Wang, J.F. Gibbons, Y. Nishi, H. Dai, Nano Letters **4** (2005) 317.

[Li, Y.L. 2004] « *Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis* »  
Y.-L. Li, I.A. Kinloch, A.H. Windle. Science **304** (2004) 276.

[Li, W.Z. 2003] « *Clean double-walled carbon nanotubes synthesized by CVD* »  
W.Z. Li, J.G. Wen, M. Sennett, Z.F. Ren. Chemical Physics Letter **368** (2003) 299.

[Liao 2004] « *Low-Temperature SWNT Synthesis by Thermal Chemical Vapor Deposition* »  
H. Liao, J.H. Hafner. Journal of Physical Chemistry B **108** (2004) 6941.

[Liu 2001] « *Carbon nanotube field-effect inverters* »  
X. Liu, C. Lee, C. Zhou. Applied Physics Letters **79** (2001) 3329.

[Liu 2003] « *Synthesis of single- and double-walled CNT by catalytic decomposition of methane* »  
B.C. Liu, S.C. Lyu, T.J. Lee, S.K. Choi, S.J. Eum, C.W. Yang, C.Y. Park, C. J. Lee, Chemical Physics Letters **373** (2003) 475.

[Liu 2001] « *Isotope Labeling of Carbon Nanotubes and Formation of  $^{12}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  Nanotube Junctions* »  
L. Liu, S. Fan. Journal of the American Chemical Society **123** (2001) 11502.

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

[Loiseau 2003] « *Nucleation and growth of SWNT : TEM studies of the role of the catalyst* »  
A. Loiseau, J. Gavillet, F. Ducastelle, J. Thibault, O. Stéphan, P. Bernier, S. Thair. C. R. Physique **4** (2003) 975.

[Lolli 2006] « *Tailoring (n,m) Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes by Modifying Reaction Conditions and the Nature of the Support of CoMo Catalysts* »  
G. Lolli, L. Zhang, L. Balzano, N. Sakulchaicharoen, Y. Tan, D.E. Resasco. Journal of Physical Chemistry B **110** (2006) 2108.

- M -

[Ma 2003] « *Pyrolytic-grown B-C-N and BN nanotubes* »  
R. Ma, Y. Bando, Science and technology of advanced materials **4** (2003) 403.

[Mattevi 2007] « *Surface-bound CVD growth of NT : in situ XPS study of catalyst activation* »  
C. Mattevi, C. Cepek, C. Castellarin-Cudia, S. Dolafi, M. Barnaba, A. Goldoni, S. Hofmann, M. Cantoro, A.C. Ferrari, J. Robertson. Congrès E-MRS 2007.

[Martel 1998] « *Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors* »  
R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, Ph. Avouris. Applied Physics Letters **73** (1998) 2447.

[Maruyama 2005] « *Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes* »  
S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura. Chemical Physics Letters **403** (2005) 320.

[Maruyama 2002] « *Low-temperature synthesis of high-purity SWNT from alcohol* »  
S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Chemical Physics Letters **360** (2002) 229.

[Maschmann 2006 (1)] « *Parametric study of synthesis conditions in plasma-enhanced CVD of high-quality single-walled carbon nanotubes* »

M.R. Maschmann, P.B. Amama, A. Goyal, Z. Iqbal, R. Gat, T.S. Fisher. *Carbon* **44** (2006) 10.

[Maschmann 2006 (2)] « *Freestanding vertically oriented SWNT synthesized using M-PECVD* »

M.R. Maschmann, P.B. Amama, A. Goyal, Z. Iqbal, T.S. Fisher, *Carbon* **44** (2006) 2758.

[Maser 1998] « *Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method* »

W.K. Maser, E. Muñoz, A.M. Benito, M.T. Martínez, G.F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret, J.-L. Sauvajol. *Chemical Physics Letters* **292** (1998) 587.

[Maya 1996] « *Ferromagnetic nanocomposite films of cobalt in a ceramic matrix formed by thermal decomposition of cobalt nitride, CoN, precursor* »

L. Maya, M. Paranthaman, J.R. Thompson, T. Thundat, R.J. Stevenson, *Journal of Applied Physics* **79** (1996) 7905.

[Merkulov 2001(1)] « *Alignment mechanism of carbon nanofibers produced by PECVD* »

V.I. Merkulov, A.V. Melechko, Mi.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M.L. Simpson. *Applied Physics Letters* **79** (2001) 2970.

[Merkulov 2001(2)] « *Shaping carbon nanostructures by controlling the synthesis process* »

V.I. Merkulov, M.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M. L. Simpson, E. Voelkl. *Applied Physics Letters* **79** (2001) 1178.

[Milne 2003] « *Electrical and Field Emission Investigation of Individual Carbon Nanotubes from Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* »

W.I. Milne, K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, S.B. Lee, D.G. Hasko, H. Ahmed, O. Groening, P. Legagneux, L. Gangloff, J.P. Schnell, G. Pirio, D. Pribat, M. Castignolles, A. Loiseau, V. Semet, V.T. Binh, *Diamond and Related Materials* **12** (2003) 422.

[Minéa 2005] « *Single chamber PVD/PECVD process for in situ control of the catalyst activity on carbon nanotubes growth* »

T.M. Minea, S. Point, A. Gohier, A. Granier, C. Godon, F. Alvarez. *Surface and Coatings Technology* **200** (2005) 1101.

[Minoux 2005] « *Achieving High-Current Carbon Nanotube Emitters* »

E. Minoux, O. Groening, K.B.K. Teo, S.H. Dalal, L. Gangloff, J.-P. Schnell, L. Hudanski, I.Y.Y. Bu, P. Vincent, P. Legagneux, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne. *Nano Letters* **5** (2005) 2135.

[Moulder 1995] « *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* »

J. F. Moulder, W. F. Stickel, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Physical Electronics, Inc. (1995).

[Mubumbila 2002] « *Effect of nitrogen incorporation in  $CN_x$  thin films deposited by RF*

*magnetron sputtering*» N. Mubumbila, P.-Y. Tessier, B. Angleraud, G. Turban, *Surface Coating and Technology* **151** (2002) 175.

- N -

[Nagatsu 2006] « *Narrow multi-walled carbon nanotubes produced by chemical vapor deposition using graphene layer encapsulated catalytic metal particles* »

M. Nagatsu, T. Yoshida, M. Mesko, A. Ogino, T. Matsuda, T. Tanaka, H. Tatsuoka, K. Murakami, *Carbon* **44** (2006) 3336.

[Nardelli 1998] « *Mechanism of strain release in carbon nanotubes* »  
M.B. Nardelli, B.I. Yakobson, J. Bernholc. *Physical Review B* **57** (1998) 4277.

[Nishide 2003] « *High-yield production of single-wall carbon nanotubes in nitrogen gas* »  
D. Nishide, H. Kataura, S. Suzuki, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Y. Achiba. *Chemical Physics Letters* **372** (2003) 45.

[Nikolaev 1999] « *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide* »  
P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley. *Chemical Physics Letters* **313** (1999) 91.

[Noda 2006] « *A simple combinatorial method to discover Co–Mo binary catalysts that grow vertically aligned single-walled carbon nanotubes* »  
S. Noda, H. Sugime, T. Osawa, Y. Tsuji, S. Chiashi, Y. Murakami, S. Maruyama. *Carbon* **44** (2006) 1414.

- O -

[Overney 1993] « *Structural Rigidity and Low Frequency Vibrational Modes of Long Carbon Tubules* »  
G. Overney, W. Zhong, and D. Tománek. *Zeitschrift für Physik D Atoms Molecules and Clusters* **27** (1993) 93.

- P -

[Paillet 2004] « *Versatile Synthesis of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes from Nickel Nanoparticles for the Study of Their Physical Properties* »  
M. Paillet, V. Jourdain, P. Poncharal, J.-L. Sauvajol, A. Zahab, J.C. Meyer, S. Roth, N. Cordente, C. Amiens, B. Chaudret. *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 17112.

[Park 2002] « *Cross-sectional transmission electron microscopy of carbon nanotubes–catalyst–substrate heterostructure using a novel method for specimen preparation* » J.-B. Park, Y.-S. Cho, S.-Y. Hong, K.-S. Choi, D. Kim, S.-Y. Choi, S.-D. Ahn, Y.-H. Song, J.-H. Lee, K.-I. Cho. *Thin Solid Films* **415** (2002) 78.

[Petit 1999] « *Tuning and monitoring the electronic structure of carbon nanotubes* »  
P. Petit, C. Mathis, C. Journet, P. Bernier. *Chemical Physics Letters* **305** (1999) 370.

[Pinault 2005] « *Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned MWCNT Multilayers* »  
M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, M. Mayne-L’Hermite. *Nano Letters* **5** (2005) 2394.

[Pirio 2002] « *Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube field emission microcathodes with an integrated gate electrode* »  
G. Pirio, P. Legagneux, D. Pribat, K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne. *Nanotechnology* **13** (2002) 1.

[Point 2005] « *Synthèse par PECVD et caractérisation de nanotubes de carbone orientés* »  
S. Point, Thèse de l’Université de Nantes, 2005.

[Point 2006] « *Characterization of carbon nanotubes and carbon nitride nanofibres synthesized by PECVD* »  
S. Point, T. Minea, M.-P. Besland, A. Granier, The European Physical Journal – Applied Physics **34** (2006) 157.

- Q -

[Qi] « *Toward Large Arrays of Multiplex Functionalized Carbon Nanotube Sensors for Highly Sensitive and Selective Molecular Detection* »

P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai. Nano Letters **3** (2003) 347.

- R -

[Rao 2000] « *In situ-grown carbon nanotube array with excellent field emission characteristics* »

A.M. Rao, D. Jacques, R.C. Haddon, W. Zhu, C. Bower, S. Jin. Applied Physics Letters, **76** (2000) 3813.

[Raty 2005] « *Growth of Carbon Nanotubes on Metal Nanoparticles: A Microscopic Mechanism from Ab Initio Molecular Dynamics Simulations* »

J.-Y. Raty, F. Gygi, G. Galli, Physical Review Letters **95** (2005) 96103.

[Ren 1998] « *Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass* »

Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P.N. Provencio. Science **282** (1998) 1105.

[Rinzler] « *Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire* »

A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, L. Lou, S.G. Kim, D. Tománek. Science **269** (1995) 1550.

[Rodil 2004] « *Bonding in amorphous carbon nitride* »

S.E. Rodil, S. Muhl. Diamond and Related Materials **13** (2004) 1521.

[Rosenblatt 2005] « *Mixing at 50 GHz using a single-walled carbon nanotube transistor* »

S. Rosenblatt, H. Lin, V. Sazonova, S. Tiwari, P.L. McEuen. Applied Physics Letters **87** (2005) 153111.

- S -

[Saito, R. 1992] « *Electronic structure of chiral graphene tubules* »

Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Applied Physics Letters **60** (1992) 2204.

[Saito, Y. 1994] « *Single-Wall Carbon Nanotubes Growing Radially from Ni Fine Particles Formed by Arc Evaporation* »

Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, T. Hayashi. Japanese Journal of Applied Physics **33** (1994) 526

- [Saito, Y. 1995(1)] « *Single-Layered Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Assistance of Rare-Earths in a Carbon Arc* »  
Y. Saito, K. Kawabata, M. Okuda. *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995) 16076.
- [Saito, Y. 1995(2)] « *Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles condensed near an arc evaporation source* »  
Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita, T. Hayashi. *Chemical Physics Letters* **236** (1995) 419.
- [Saito, Y. 1996] « *Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge* »  
Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata, T. Matsumoto. *Journal of Applied Physics* **80** (1996) 3062.
- [Saito, Y. 1998] « *High yield of single-wall carbon nanotubes by arc discharge using Rh–Pt mixed catalysts* »  
Y. Saito, Y. Tani, N. Miyagawa, K. Mitsushima, A. Kasuya, Y. Nishina. *Chemical Physics Letters* **294** (1998) 593.
- [Saito, Y. 2003] « *Growth conditions of Double-Walled Carbon Nanotubes in arc discharge* »  
Y. Saito, T. Nakahira, S. Uemura. *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003) 931.
- [Seidel 2005] « *Sub-20 nm Short Channel Carbon Nanotube Transistors* »  
R.V. Seidel, A.P. Graham, J. Kretz, B. Rajasekharan, G.S. Duesberg, M. Liebau, E. Unger, F. Kreupl, W. Hoenlein. *Nano Letters* **5** (2005) 147.
- [Sen 1998] « *B–C–N, C–N and B–N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts* »  
R. Sen, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, K.R. Harikumar, G. Raina, J.-P. Zhang, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, *Chemical Physics Letters* **287** (1998) 671.
- [Shi 1999] « *Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method* »  
Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, L. Zhou, K.T. Yue, S. Zhang. *Carbon* **37** (1999) 1449.
- [Shin 2004] « *Influence of morphology of catalyst thin film on vertically aligned CNT growth* »  
Y.M. Shin, S.Y. Jeong, H.J. Jeong, S.J. Eum, C.W. Yang, CY. Park, Y.H. Lee, *Journal of crystal growth* **271** (2004) 81.
- [Shirley 1972] « *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold* »  
D.A. Shirley, *Physical Review B* **5** (1972).
- [Smith 1998] « *Encapsulated C<sub>60</sub> in carbon nanotubes* »  
B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi. *Nature* **396** (1998) 323.
- [So 2005] « *SWNT Biosensors Using Aptamers as Molecular Recognition Elements* »  
H.-M. So, K. Won, Y.H. Kim, B.-K. Kim, B.H. Ryu, P.S. Na, H. Kim, J.-O. Lee. *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 11906.
- [Song 2004] « *The growth mode change in carbon nanotube synthesis in plasma-enhanced chemical vapor deposition* »  
I. K. Song, Y. S. Cho, G. S. Choi, J. B. Park, D. J. Kim, *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 1210.
- [Souto 1998] « *Electronic structure of nitrogen-carbon alloy (a-CN<sub>x</sub>) determined by photoelectron spectroscopy* »  
S. Souto, M. Pickholz, M.C. dos Santos, F. Alvarez. *Physical Review B* **57** (1998) 2536.
- [Spaeth 1998] « *Conversion algorithm for ERDA multielement spectra and its application to thin-film problems* »  
C. Spaeth, F. Richter, S. Grigull, U. Kreissig. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **140** (1998) 243.

- [Stampfer 2006] « *Fabrication of Single-Walled Carbon-Nanotube-Based Pressure Sensors* »  
C. Stampfer, T. Helbling, D. Obergfell, B. Schoiberle, M.K. Tripp, A. Jungen, S. Roth, V.M. Bright, C. Hierold. *Nano Letters* **6** (2006) 233.
- [Star 2003] « *Electronic Detection of Specific Protein Binding Using Nanotube FET Devices* »  
A. Star, J.-C.P. Gabriel, K. Bradley, G. Gruner. *Nano Letters* **3** (2003) 459.
- [Stephan 1996] « *Curvature-induced bonding changes in carbon nanotubes investigated by electron energy-loss spectrometry* »  
O. Stéphan, P. M. Ajayan, C. Colliex, F. Cyrot-Lackmann, É. Sandré, *Physical Review B* **53** (1996) 13824.
- [Stephan 2001] « *Electron energy-loss spectroscopy on individual nanotubes* »  
O. Stephan, M. Kociak, L. Henrard, K. Suenaga, A. Gloter, M. Tence, E. Sandre, C. Colliex, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **114** (2001) 209.
- [Stephan 1994] « *Doping Graphitic and Carbon Nanotube Structures with Boron and Nitrogen* »  
O. Stephan, P.M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J.M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin. *Science* **266** (1994) 1683.
- [Stevens 2000] « *Improved fabrication approach for carbon nanotube probe devices* »  
R. Stevens, C. Nguyen, A. Cassell, L. Delzeit, M. Meyyappan, J. Hana, *Applied Physics Letters* **77** (2000) 3453.
- [Suenaga 2000] « *Element-Selective Single Atom Imaging* »  
K. Suenaga, M. Tencé, C. Mory, C. Colliex, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima *Science* **290** (2000) 2280.
- [Suenaga 2001] « *Electron energy-loss spectroscopy of electron states in isolated carbon nanostructures* »  
K. Suenaga, E. Sandré, C. Colliex, C. J. Pickard, H. Kataura, S. Iijima, *Physical Review B* **63** (2001) 165408.
- [Subramoney 1993] « *Radial single-layer nanotubes* »  
S. Subramoney, R. S. Ruoff, D.C. Lorents, R. Malhotra. *Nature* **366** (1993) 637.
- T -
- [Takenobu 2006] « *High-performance transparent flexible transistors using carbon nanotube films* »  
T. Takenobu, T. Takahashi, T. Kanbara, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Y. Iwasa. *Applied Physics Letters* **88** (2006) 33511.
- [Tans 1998] « *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube* »  
S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker. *Nature* **393** (1998) 49.
- [Teo 2003 (1)] « *Plasma enhanced chemical vapour deposition carbon nanotubes/nanofibres—how uniform do they grow?* »  
K.B.K. Teo, S.-B. Lee, M. Chhowalla, V. Semet, V.T. Binh, O. Groening, M. Castignolles, A. Loiseau, G. Pirio, P. Legagneux, D. Pribat, D.G. Hasko, H. Ahmed, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne. *Nanotechnology* **14** (2003) 204.
- [Teo 2003 (2)] « *Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube-based microcathodes for use in a parallel electron-beam lithography system* »  
K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A. J. Amaratunga, W.I. Milne, P. Legagneux, G. Pirio, L. Gangloff, D. Pribat, V. Semet, V.T. Binh, W.H. Bruenger, J. Eichholz, H. Hanssen, D. Friedrich, S.B. Lee, D.G. Hasko, H. Ahmed. *Journal of Vacuum Science Technology B* **21** (2003) 693.
- [Teo 2005] « *Microwave devices: Carbon nanotubes as cold cathodes* »

K.B.K. Teo, E. Minoux, L. Hudanski, F. Peauger, J.-P. Schnell, L. Gangloff, P. Legagneux, D. Dieumegard, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne. *Nature* **437** (2005) 968.

[Tessier 2000] « *Carbon nitride thin films deposited by reactive plasma beam sputtering* »  
P. Y. Tessier, R. K. N'guessan, B. Angleraud, V. Fernandez, N. Mubumbila, G. Turban, *Surface & Coatings Technology* **125** 295 (2000).

[Thess 1996] « *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes* »  
A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, R.E. Smalley. *Science* **273** (1996) 483.

[Treacy 1996] « *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes* »  
M.M. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson. *Nature* **381** (1996) 678.

[Tseng 2004] « *Monolithic Integration of Carbon Nanotube Devices with Silicon MOS Technology* »  
Y.-C. Tseng, P. Xuan, A. Javey, R. Malloy, Q. Wang, J. Bokor, H. Dai. *Nano Letters* **4** (2004) 123.

[Tsujiimura 2004] « *Electrochemical nitriding of cobalt by molten salt electrochemical process* »  
H. Tsujimura, T. Goto, Y. Ito, *Journal of Electrochemical Society* **151** (2004) D73.

- V -

[Valentini 2003] « *Effect of catalyst layer thickness and Ar dilution on the plasma deposition of multi-walled carbon nanotubes* »

L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci, *Diamond and related Materials* **12** (2003) 821.

[Van Hove 1953] « *The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal* »  
L. Van Hove. *Physical Review* **89** (1953) 1189.

[Vigolo 2000] « *Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes* »

B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin. *Science* **290** (2000) 1331.

- W -

[Wagner 1964] « *Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth* »  
R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Applied Physics Letters* **4** (1964) 89.

[Wagner 1979] « *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* »

C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, edited by G. E. Muilenberg, Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (1979).

[Wang, Q.H. 1998] « *A nanotube based field emission flat panel display* »

Q.H.Wang, A.A. Setlur, J.M. Lauerhass, J.Y. Dai, E.W. Seelig, R.P.H. Chang, *Applied Physics Letters* **72** (1998) 2912.

[Wang, Y.Y. 2004] « *Role of thin Fe catalyst in the synthesis of double- and single-wall carbon nanotubes via microwave chemical vapor deposition* »

Y.Y. Wang, S. Gupta, R.J. Nemanich. *Applied Physics Letters* **85** (2004) 2601.

[Wang, W.L. 2006] « *Low temperature growth of single-walled carbon nanotubes: Small diameters with narrow distribution* »

W.L. Wang, X.D. Bai, Z. Xu, S. Liu, E.G. Wang. *Chemical Physics Letters* **419** (2006) 81.

[Wind 2002] « *Vertical Scaling of Single-Wall Carbon Nanotube CMOS Field Effect Transistors Using Top Gate Electrodes* »

S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, Ph. Avouris. *Applied Physics Letters* **80** (2002) 3817.

[Wei 2001] « *Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes* »

B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan. *Applied Physics Letters* **79** (2001) 1172.

- Y -

[Yakobson 1996] « *Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response* »

B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc. *Physical Review Letters* **76** (1996) 2511.

[Yang 2003] « *Effects of oxygen and nitrogen on carbon nanotube growth using a microwave plasma chemical vapor deposition technique* »

D.J. Yang, Q. Zhang, S.F. Yoon, J. Ahn, S.G. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, J.Q. Li. *Surface and Coatings Technology* **167** (2003) 288.

[Yu 1998] « *Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature* »

D.P. Yu, X.S. Sun, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee, H.D. Gu, K.M. Leung, G.W. Zhou, Z.F. Dong, Z. Zhang. *Applied Physics Letters* **72** (1998) 1966.

[Yu 2000] « *Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties* »

*Physical Review Letters* **84** (2000) 5552.

[Yu, Z 2004] « *Synthesis of Aligned Arrays of Millimeter Long, Straight Single-Walled Carbon Nanotubes* »

*Chemistry of Materials* **16** (2004) 3414.

[Yudasaka 1995] « *Specific conditions for Ni catalyzed carbon nanotube growth by chemical vapor deposition* »

M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura. *Applied Physics Letters* **67** (1995) 2477.

[Yudasaka 1998(1)] « *Roles of Laser Light and Heat in Formation of Single-Wall Carbon Nanotubes by Pulsed Laser Ablation of C<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Co<sub>z</sub> Targets at High Temperature* »

M. Yudasaka, T. Ichihashi, S. Iijima. *Journal of Physical Chemistry B* **102** (1998) 10201.

[Yudasaka 1998(2)] « *Pressure Dependence of the Structures of Carbonaceous Deposits Formed by Laser Ablation on Targets Composed of Carbon, Nickel, and Cobalt* »

M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, Y. Achiba, S. Iijima. *Journal of Physical Chemistry B* **102** (1998) 4892.

- Z -

[Zhang, A. 2001] « *Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes* »

Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, H. Dai. *Applied Physics Letters* **79** (2001) 3155.

- [Zhang, L. 2006] « *Controlling the growth of vertically oriented single-walled carbon nanotubes by varying the density of Co-Mo catalyst particles* »  
L. Zhang, Y. Tan, D.E. Resasco. *Chemical Physics Letters* **422** (2006) 198.
- [Zhang M. 2004] « *Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology* »  
M. Zhang, K.R. Atkinson, R.H. Baughman. *Science* **306** (2004) 1358.
- [Zheng 2002] « *Efficient CVD Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Surfaces Using Carbon Monoxide Precursor* »  
B. Zheng, C. Lu, G. Gu, A. Makarovski, G. Finkelstein, J. Liu. *Nano Letters* **2** (2002) 895
- [Zhong 2005] « *Low Temperature Synthesis of Extremely Dense and Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes* »  
G. Zhong, T. Iwasaki, K. Honda, Y. Furukawa, I. Ohdomari, Hi. Kawarada. *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005) 1558.
- [Zhou 1994] « *Single-walled carbon nanotubes growing radially from YC<sub>2</sub> particles* »  
D. Zhou, S. Seraphin, S. Wang. *Applied Physics Letters* **65** (1994) 1593.
- [Zhu 2002] « *Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands* »  
H.W. Zhu, C.L. Xu, D.H. Wu, B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan. *Science* **296** (2002) 884.
- [Zhu 2005] « *Atomic-resolution imaging of the nucleation points of single-walled carbon nanotubes* »  
H. Zhu, K. Suenaga, A. Hashimoto, K. Urita, K. Hata, S. Iijima. *Small* **1** (2005) 1180.

- WEB -

- [web1] [www.cdrummond.qc.ca/cegep/scnature/Chimie/NotesDeCours/ChimieCCF/hybridation.ppt](http://www.cdrummond.qc.ca/cegep/scnature/Chimie/NotesDeCours/ChimieCCF/hybridation.ppt)
- [web2] [www.felmi-zfe.tugraz.at/exmpl\\_Graphite\\_HREM.html](http://www.felmi-zfe.tugraz.at/exmpl_Graphite_HREM.html)
- [web3] [www.tipmagazine.com/.../vol-10/iss-1/p24.html](http://www.tipmagazine.com/.../vol-10/iss-1/p24.html).
- [web4] [www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/.../fticr/ft-icr.html](http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/.../fticr/ft-icr.html).
- [web5] <http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/NanoTubes/NanoCones.html>
- [web6] [www.nasatech.com/Briefs/Oct03/ARC15092.html](http://www.nasatech.com/Briefs/Oct03/ARC15092.html).
- [web7] [www.cybernet.co.jp/nanotech/atomistix/support/case06.shtml](http://www.cybernet.co.jp/nanotech/atomistix/support/case06.shtml)
- [web8] [www.techno-science.net/?onglet=news&news=2110](http://www.techno-science.net/?onglet=news&news=2110)





