



HAL
open science

Elaboration et analyses structurales et chimiques de nanotubes hétéroatomiques de type C-N et C-B-N.

Shaïma Enouz-Védrenne

► **To cite this version:**

Shaïma Enouz-Védrenne. Elaboration et analyses structurales et chimiques de nanotubes hétéroatomiques de type C-N et C-B-N.. Physique [physics]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT: . tel-00147980

HAL Id: tel-00147980

<https://theses.hal.science/tel-00147980>

Submitted on 21 May 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.

ACADÉMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITÉ MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Milieux denses et matériaux
Formation Doctorale : Matériaux
Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

présentée et soutenue publiquement par

SHAÏMA ENOUZ-VÉDRENNE
le 13 avril 2007

**Elaboration et analyses structurales et chimiques de nanotubes
hétéroatomiques de type C-N et C-B-N**

JURY

A. A. ZAHAB	LCVN, Montpellier II	Président du jury
M. JAOUEN	LMP, Poitiers	Rapporteur
F. LE NORMAND	IPCMS, Strasbourg	Rapporteur
O. STEPHAN	LPS, Orsay	Examinatrice
P. BERNIER	LCVN, Montpellier II	Directeur de thèse
A. LOISEAU	LEM/ONERA, Châtillon	Co-directrice de thèse
D. BERNARD	Arkema, Paris	Invité
D. PRIBAT	Ecole Polytechnique, Palaiseau	Invité

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont principalement été effectués au Laboratoire d'Etudes des Microstructures (LEM : unité mixte CNRS/ONERA) à Châtillon. Ils n'auraient pu aboutir sans la collaboration, l'aide et le soutien de plusieurs personnes que je tiens tout particulièrement à remercier ici.

Tout d'abord, je souhaiterais exprimer ma plus grande reconnaissance à Denis Gratias et François Ducastelle, respectivement directeur et directeur adjoint du LEM, pour m'avoir accueillie chez eux. Je suis sans cesse impressionnée par l'étendue de leur connaissance et par leur faculté à lutter sur tous les fronts pour soutenir les intérêts du laboratoire. Leurs qualités humaines, artistiques et scientifiques n'ont d'égal que la sérénité (parfois affectée) avec laquelle ils jonglent entre leurs multiples responsabilités de gérant, chercheur et professeur.

J'exprime également ma plus profonde gratitude à Annick Loiseau, co-directrice de thèse, qui m'a guidée sur les pas du monde des nanotubes dont j'ignorais tout, y compris l'existence. Elle m'a laissé la liberté de prendre des initiatives et a soutenu celles-ci pour, au final, me communiquer la confiance nécessaire à la réalisation de tout projet.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance aux membres du jury et à leur disponibilité, ô combien sollicitée. Merci à Michel Jaouen et François Le Normand d'avoir accepté de faire un rapport sur mon travail. Merci également à Ahmed-Azmi Zahab qui m'a fait l'honneur de présider le jury, à Odile Stéphan, Didier Pribat ainsi que Daniel Bernard, qui ont donné spontanément leur accord pour assister à ma soutenance en tant qu'examinatrice et membres invités. Je n'oublie bien évidemment pas Patrick Bernier, directeur de thèse outre-Atlantique, qui a beaucoup œuvré pour cette collaboration entre le LEM et le Laboratoire des Colloïdes Verres et Nanomatériaux (LCVN) de l'Université de Montpellier II.

Ma première collaboration s'est donc tout naturellement orientée vers le Sud. Je remercie vivement les permanents et étudiants du LCVN. Leurs conseils et leur soutien ont été particulièrement précieux dans l'accomplissement de mon travail. Je leur adresse des remerciements chaleureux pour m'avoir si bien accueillie, et j'espère que notre collaboration ne s'arrêtera pas à cette thèse.

J'ai également eu la chance de pouvoir côtoyer l'équipe de Christian Colliex, du LPS d'Orsay, qui a fait de la vie au laboratoire un endroit chaleureux, familial pour ne pas dire familial. Merci à tous pour avoir rendu ces heures passées en votre compagnie les plus excitantes de ma thèse. Vous m'avez confortée dans l'idée que la Recherche est le métier le plus passionnant qui soit. Pour ne jamais l'oublier je ferais en sorte de toujours garder une partie de moi près de vous. Odile, je n'oublierai jamais les séances au STEM à traquer le signal du bore qui daigne apparaître à la nuit tombée!

Comment pourrais-je passer à côté de ce qui est devenu ma deuxième maison : le LEM, et ceux qui s'y affairent? J'y ai trouvé de grandes personnalités qui m'ont accordé de leur temps, fait bénéficier de leur expérience et aidé par leur écoute à surmonter les moments difficiles. Qu'ils en soient sincèrement remerciés : aux grands maîtres du Champ de Phase, Alphonse et Yann, à Ladislav et Benoît pour qui les dislocations n'ont qu'à bien se tenir, à Mathieu et à son sens de la dérision qui n'a d'égal que son dévouement aux RX. Durant ces trois dernières années je pense en avoir passé plus de la moitié aux commandes d'un microscope. Je remercie à cette occasion Gilles Hug, pour son aide précieuse et sa faculté à parler aux machines mieux que moi. A Patrick, pour les rires et les discussions que nous avons eues au hasard d'un couloir ou dans l'embrasure d'une porte. A Georges, mon modèle de savoir qui peut vous donner la date exacte de chacune de ses histoires. Marianne, dont la discrétion et la modestie cachent un talent hors pair pour le monde des quasicristaux. A Lionel et son sens du détail et de la perfection. A Armelle et son

implication pour l'enseignement. Enfin, sans qui mes petits soucis d'ordre techniques et administratifs auraient pu prendre des proportions phénoménales, Bernard et Xavier, pour votre efficacité à mon égard. Je remercie également Jean-Lou Cochon du DMSC de l'ONERA à Palaiseau pour sa disponibilité et pour m'avoir permis de planifier et de participer aux manips de synthèse par vaporisation laser dans les meilleures conditions.

Je n'oublie pas mes amis doctorants, qui m'ont accompagnée, soutenue et avec qui nous avons dû faire face à de nombreuses questions de Physique parfois, existentielles souvent. Mes aînés : Sébastien, Marie, Raul, Hakim et Quentin et mes compagnons d'infortune : Michèle, Damien, Guillaume, Marie-Faith, Périne, Aude, Umut, Jean-Sébastien, Christophe et Jean-Tristan. Bon courage pour la fin de chacune de vos aventures. Merci aussi à toi Noël, le meilleur collègue de bureau que j'ai jamais eu, partageant avec moi le désarroi de certains jours et l'euphorie des autres.

Parce qu'il n'y a pas que la Science dans la vie, je remercie aussi ma famille. Mon père pour m'avoir donné la confiance et la liberté de choisir mon chemin vers la Recherche, ma mère, pour m'avoir donné un goût pour la Physique. Je remercie également mon frère d'avoir arrêté de me demander quand j'allais trouver un "vrai job" et d'avoir compris *in-fine* qu'une thèse était l'équivalent d'un CDD dans la Recherche fondamentale et appliquée. Et ma petite sœur à qui je souhaite bon vent dans le monde de la Recherche en Biologie.

Enfin, grâce au LEM, il est un homme à mes côtés qui me donne le bonheur et l'envie de me dépasser, qui m'accompagne dans les moments difficiles et partage les meilleurs moments de ma vie. Nicolas pour ton soutien sans faille de ces derniers temps et ton amour.

*A ma famille,
Au Tigre,
Et à l'Euphrate.*

Table des matières

I. Etat de l'Art	5
1. Contexte de l'étude	9
1.1. Définition et structure d'un nanotube	9
1.2. Les nanotubes de carbone (NTs-C)	12
1.2.1. Propriétés des nanotubes de carbone	12
1.2.2. Méthodes de synthèse	13
1.3. Les nanotubes de nitrure de bore (NTs-BN)	14
1.3.1. Propriétés des nanotubes de nitrure de bore	14
1.3.2. Méthodes de synthèse	15
1.4. Modèles phénoménologiques du mécanisme de croissance des nanotubes de carbone et de nitrure de bore	16
1.4.1. Cas des nanotubes de carbone	16
1.4.1.1. A haute température (HT)	16
1.4.1.2. A basse température (BT)	17
1.4.2. Cas des nanotubes de nitrure de bore	17
1.4.2.1. A haute température	17
1.5. Les nanotubes hétéroatomiques de type CN_x , CB_y et CB_xN_y	17
1.5.1. Quel est l'intérêt ?	17
1.5.2. Les structures envisagées	17
1.5.3. Résultats théoriques	19
1.5.4. Mesures expérimentales	20
1.5.4.1. Emission par effet de champ	20
1.5.4.2. Phénomène de photoluminescence (PL)	21
2. Synthèse des connaissances actuelles	23
2.1. Présentation des différents matériaux	23
2.1.1. Le système B-C	23
2.1.1.1. Le carbure de bore	24
2.1.2. Le système C-N	25
2.1.2.1. Les films minces de type CN_x	25
2.1.2.2. Les composés C_3N_4 à caractère fortement covalent	26
2.1.2.3. Les azafullérènes	27
2.1.3. Le système B-C-N	28
2.1.3.1. Les films minces de type $B_xC_yN_z$	29
2.1.3.2. L'hétérodiamant ternaire BC_2N	30
2.1.3.3. Structures dites en "nano-oignons"	32
2.2. Les techniques utilisées pour la synthèse des nanotubes hétéroatomiques	32
2.2.1. Synthèses par voie directe à basse température	32
2.2.1.1. Pyrolyse et CVD	32
2.2.1.2. CVD assistée par un aérosol	35
2.2.2. Synthèses par voie directe à haute température	38
2.2.2.1. Arc-électrique	38
2.2.2.2. Ablation laser	39
2.2.3. Synthèses par voie indirecte	40
2.2.3.1. Traitement Thermo-chimique	40

3. Démarche de recherche	47
II. Analyses expérimentales : outils et méthodes	49
4. Méthodes d'analyses structurales des échantillons	53
4.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)	53
4.1.1. Architecture et principe du MEB	53
4.1.2. Le MEB appliqué aux nanotubes	53
4.2. La microscopie électronique en transmission (TEM)	56
4.2.1. Les microscopes utilisés et leurs caractéristiques	56
4.2.2. Le mode haute résolution (HRTEM) : contraste de phase	58
4.2.2.1. Interaction électron-matière	60
4.2.2.2. Définition et approximation de l'objet de phase faible	60
4.2.2.3. Influence du microscope : Fonction de transfert	61
4.2.2.4. Formation de l'image haute résolution : contraste de phase	63
4.2.2.5. Résolution optimale : focalisation de Scherzer	63
4.2.3. La préparation des échantillons	65
4.2.4. Imagerie haute résolution des nanotubes hétéroatomiques	66
4.2.4.1. Nanotubes hétéroatomiques multifeuillets	69
4.2.5. Imagerie haute résolution des particules	72
4.3. La spectroscopie de diffusion Raman	75
4.3.1. Principe	75
4.3.2. Le modèle ondulatoire de la diffusion Raman	75
4.3.3. La spectroscopie de diffusion Raman appliquée à l'étude des nanotubes.	76
4.3.3.1. Les modes en résonance	77
4.3.4. Le dispositif expérimental utilisé	81
5. Méthodes d'analyses chimiques des échantillons	83
5.1. La spectroscopie de dispersion d'énergie X (EDS)	83
5.2. La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS)	85
5.2.1. Ses domaines d'applications	85
5.2.2. Les informations contenues dans un spectre EELS : Nature des excitations	85
5.2.3. Définition de la section efficace et formalisme	85
5.2.4. Instrumentations	90
5.2.4.1. TEM <i>vs</i> STEM	90
5.2.4.2. Les détecteurs d'électrons	90
5.2.4.3. Les différents filtres en énergie	91
5.2.5. Les modes d'acquisition	92
5.2.5.1. Images de fond clair (BF) et de fond noir (HAADF)	92
5.2.5.2. Mode Spectromètre	92
5.2.5.3. Mode "Image-filtrée" dans un TEM et "image-spectre"	93
5.2.5.4. Mode "Spectre-Ligne" et "Spectre-Image" dans un STEM	95
5.2.6. Traitement de l'information acquise par EELS	95
5.2.6.1. Corrections des effets liés au système de détection	95
5.2.6.2. Quantification élémentaire par la méthode d'extrapolation du fond continu	96
5.2.6.3. Détermination de la distribution spatiale des éléments	98
5.2.6.4. Etude de la nature de la liaison chimique : Structures fines	99
5.3. Spectroscopie par absorption des rayons X (XAS)	103
5.3.1. Principe	103

6. Les techniques de synthèses utilisées	105
6.1. Synthèses par CVD assistée par un aérosol	105
6.1.1. Principe de la technique CVD assistée par aérosol du LCVN	105
6.1.1.1. Description	105
6.1.1.2. Principe de l'injecteur	107
6.1.2. Les précurseurs organiques	107
6.1.2.1. Choix de précurseurs liquides	107
6.1.2.2. Les précurseurs retenus	108
6.1.3. Le catalyseur	109
6.1.3.1. Génération du catalyseur	109
6.1.3.2. Caractérisation des particules	110
6.1.3.3. Choix du catalyseur	110
6.2. Synthèses par vaporisation laser	110
6.2.1. Principe du réacteur à vaporisation laser continue de l'ONERA	111
6.2.1.1. Description	111
6.2.1.2. Conditions de fonctionnement	112
6.2.1.3. Les acquis concernant la technique	113
6.2.1.4. Effets d'un champ électrique	114
III. Synthèses et analyses de nanotubes de type CN_x	115
7. Nanotubes multifeuillets (CN_x) obtenus par CVD aérosol	119
7.1. Protocole expérimental	119
7.1.1. Technique de synthèse utilisée	119
7.1.2. Paramètres expérimentaux	119
7.2. Analyses structurales : du macroscopique au microscopique	120
7.2.1. Influence des paramètres de synthèse	120
7.2.1.1. Concentration en sels catalytiques	120
7.2.1.2. Hydrogène diatomique gazeux	124
7.2.2. Variation du rapport C/N des précurseurs	125
7.3. Méthodes d'analyses chimiques	127
7.3.1. Influence des paramètres de synthèse par EELS	127
7.3.1.1. Concentration initiale des précurseurs organiques	127
7.3.1.2. Température de synthèse	129
7.4. Conclusions	129
8. Nanotubes monofeuillet (CN_x) obtenus par vaporisation laser	131
8.1. Protocole expérimental	131
8.1.1. Choix d'une technique de synthèse	131
8.1.2. Paramètres de synthèse	131
8.2. Analyses structurales	133
8.2.1. Influence des paramètres de synthèse	133
8.2.1.1. Pression en azote	133
8.2.1.2. Tension de polarisation	138
8.2.1.3. Comparaison des catalyseurs : Ni/Co vs Ni/Y	138
8.3. Conclusions	142
9. Discussions concernant la substitution en azote	147
9.1. Analyses chimiques résolues spatialement par EELS	147
9.1.1. Cas des nanotubes multifeuillets	147
9.1.1.1. Distribution spatiale de C et N	147
9.1.1.2. Nature de la liaison C-N	149
9.1.2. Cas des nanotubes monofeuillet	149
9.2. Analyses par NEXAFS	152

9.3. Conclusions	153
10. Modèles phénoménologiques de croissance	155
10.1. Cas des MWNTs-CN _x synthétisés par CVD aérosol	155
10.1.1. Bilan des analyses expérimentales	155
10.1.2. Etapes hypothétiques de la croissance	155
10.1.3. Pourquoi observe-t-on des compartiments?	157
10.1.4. Pourquoi un enrichissement des feuillets internes en azote?	157
10.1.5. Effet des précurseurs azotés et de leur teneur en N au sein du mélange injecté	157
10.2. Cas des SWNTs-CN _x synthétisés par vaporisation laser	158
10.2.1. Bilan des analyses expérimentales	158
IV. Synthèses et analyses de nanotubes de type CB_xN_y	161
11. Nanotubes multifeuillets de type CB_xN_y synthétisés par CVD aérosol	165
11.1. Protocole expérimental	165
11.1.1. Paramètres expérimentaux	165
11.2. Influence des paramètres de synthèse	166
11.3. Analyses structurales	166
11.4. Analyses chimiques	168
11.4.1. Nature des éléments chimiques présents	168
11.4.2. Répartition spatiale des éléments	170
11.4.3. Nature des liaisons : analyse des structures fines	173
11.4.4. Analyse des particules	176
11.5. Modèle phénoménologique de croissance	179
11.5.1. Bilan des analyses expérimentales	179
11.5.2. Etapes hypothétiques de la croissance	179
12. Nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y synthétisés par vaporisation laser	181
12.1. Choix des réactifs	181
12.2. Influence des paramètres de synthèse	182
12.2.1. Pression en azote	182
12.2.2. Polarisation	184
12.2.3. Composition des cibles	184
12.3. Cible constituée de C :B à 95 :5%	185
12.3.1. Analyses structurales et qualité de l'échantillon	185
12.4. Analyses chimiques	188
12.4.1. Distribution spatiale des éléments C, B et N	188
12.4.2. Etude des structures fines des éléments B et N	192
12.4.3. Origine de la différence de contraste en HAADF	194
12.4.4. Comportement séquentiel des domaines de BN	194
12.4.5. Quel est le type d'arrangement de ces domaines?	196
12.4.6. Mécanisme de croissance proposé	199
12.5. Conclusions	202
13. Nanotubes multifeuillets de type CB_xN_y synthétisés par vaporisation laser	203
13.1. Influence de la composition de la cible vaporisée	203
13.1.1. Analyses structurales	203
13.1.2. Analyses chimiques des cibles C :B à 95 :5%	204
13.1.3. Analyses chimiques des cibles C :B à 70 :30%	206
13.1.3.1. Cas des plaquettes et coques	206
13.1.3.2. Cas des nanotubes et nanoparticules	210
13.2. Discussion concernant la croissance des MWNTs - laser	215

A. Diagrammes de phase	225
A.1. Diagrammes de phase C-B, C-N et C-BN	225
A.2. Diagrammes de phase Métal-Carbone et Métal-Bore	227
B. Méthodes d'élaborations annexes	231
B.1. Synthèses par arc-électrique	231
B.1.1. Présentation	231
B.1.2. Descriptif du réacteur	231
B.2. Les produits de synthèse	231
B.3. Conditions de synthèse	232
B.4. Synthèses par traitement thermochimique	234
Bibliographie	246

Introduction générale

Contexte

Depuis leur découverte en 1991, les nanotubes suscitent un intérêt croissant [1]. En effet, leurs dimensions caractéristiques (diamètre nanométrique et longueur micrométrique), et les atomes qui les constituent, confèrent à ces structures moléculaires des propriétés spécifiques. Par exemple, les nanotubes de carbone peuvent être, suivant leur arrangement atomique, de caractère métallique ou semi-conducteur à faible gap (1 eV) [2]. *A contrario*, les nanotubes de nitrure de bore sont des semi-conducteurs à grand gap (5-6 eV) [3, 4]. Or, modifier la configuration géométrique des nanotubes est aujourd'hui difficilement envisageable. Pour moduler leur structure électronique, la substitution chimique apparaît donc comme une alternative. Les éléments les plus proches du carbone qui peuvent lui être substitués sont l'azote et le bore.

Les premières preuves expérimentales d'une substitution au bore et à l'azote de nanotubes multifeuillets (MWNTs) ont été obtenues en 1994 par Stéphan et coll. [5]. Suite à cela, Miyamoto et coll. ont commencé à étudier la stabilité de nanotubes monofeuillet (SWNTs) de type BC_2N [6] et également de type CN_x , plus particulièrement concernant les tubes de stoechiométrie CN et C_3N_4 . Suite à ces études théoriques suggérant une stabilité et des propriétés originales pour ces nanotubes, de nombreuses investigations expérimentales ont été menées. Différentes voies de synthèse ont aujourd'hui été exploitées pour disposer de nanotubes hétéroatomiques formés à partir des éléments C, B et/ou N. On distinguera de ce fait deux voies de synthèse directe, l'une à basse température (BT, $\leq 1200^\circ C$) et l'autre à haute température (HT, $\geq 3000^\circ C$).

Concernant les MWNTs de type C-N, la voie BT a été largement étudiée et plus particulièrement les techniques chimiques de dépôt en phase vapeur. Ces techniques ont permis la synthèse de MWNTs- CN_x à partir de précurseurs liquides riches en azote comme la pyridine [7, 8], l'acétonitrile [9, 10], l'éthylènediamine [11], la phtalocyanine [12, 13] ou le diméthylformamide [14], ou encore à partir de précurseurs solides comme la mélamine et ces dérivés [15, 16, 17, 18]. La teneur en azote de ces nanotubes est de l'ordre de 2 - 20 % at. La technique de l'arc électrique est la seule technique HT à ce jour ayant permis la synthèse de nanotubes monofeuillet de type CN_x avec une substitution inférieure à 1 % at. [19].

En ce qui concerne les nanotubes de type C-B-N, la première synthèse a été réalisée par la voie HT (arc électrique), et a permis l'obtention de MWNTs [5]. On citera également les travaux de Suenaga et coll. qui par la même technique ont pu synthétiser des MWNTs hybrides présentant une structure alternant des feuillets de C et de BN selon la séquence C/BN/C [20]. Par la voie BT, Han et coll. ont synthétisé par pyrolyse de mélamine et d'oxyde de bore dans un four CVD, des MWNTs- CB_xN_y alignés sous forme de tapis de 10-20 μm d'épaisseur [21]. On citera également le travail de Bai et coll. qui par CVD assistée par un filament chaud ont pu synthétiser des MWNTs C-B-N alignés [22]. Enfin, il existe également de nombreuses synthèses réalisées par voie indirecte et qui consistent à faire subir à des nanotubes bruts de C MW- ou SW-NTs, un traitement thermo-chimique. Le but est alors de substituer un atome de C par des atomes de B et/ou N [23, 24, 25, 26]. A titre d'exemple, Golberg et coll. ont transformé des MWNTs de carbone en MWNTs de C-B-N dont les dimensions géométriques restent équivalentes au MWNTs-C de départ [26].

Ce qui précède nous indique que la synthèse des NTs de type CN_x et CB_xN_y est loin d'être complètement maîtrisée, contrairement à celle des NTs de C et de BN. D'une part, la synthèse de nanotubes monofeuillet demeure très rare et était même inexistante avant le début de cette thèse pour le cas des CB_xN_y synthétisés par voie directe. Or, la complexité structurale des nanotubes multifeuillets qui peuvent, de plus, présenter un nombre élevé de défauts, rend encore plus difficile la compréhension et la modélisation de leurs propriétés électroniques. D'autre part, seule une faible proportion de ces travaux apportent des

preuves directes et significatives d'une réelle substitution atomique. En effet, pour la plupart d'entre eux, les analyses chimiques s'appuient sur des analyses à l'échelle macroscopique des échantillons synthétisés, par spectroscopie des photons (XPS) ou spectroscopie de perte d'énergie (EELS) avec une grande taille de sonde.

Ce travail de recherche traite précisément de l'étude de nanotubes hétéroatomiques et présente deux objectifs majeurs. Il sera question en premier lieu de parvenir à synthétiser différents types de nanotubes hétéroatomiques. Ainsi, nous nous sommes attachés à optimiser une technique de synthèse pré-existante au LCVN¹ : la décomposition chimique en phase vapeur (CVD) assistée par un aérosol, pour la synthèse de nanotubes multifeuillets de type CN_x et à la faire évoluer pour l'obtention de nanotubes multifeuillets de type CB_xN_y . Nous avons ensuite opté pour une voie de synthèse favorisant la croissance de nanotubes monofeuillet utilisée au DMSC² de l'ONERA. Il s'agit de la vaporisation laser de cibles non commerciales, préparées selon un protocole spécifique et constituées d'éléments répondant au type de nanotubes hétéroatomiques désirés : C-N ou C-B-N. Un choix judicieux et raisonné des paramètres à utiliser a été requis. En effet, le coût d'une synthèse ainsi que le temps de synthèse, qui est une denrée rare, font que l'usage de celle-ci nécessite d'être optimisé. Nous avons ainsi étudié l'influence des différents paramètres agissant sur les réacteurs (pression, débit et nature des gaz, nature et concentration des précurseurs et catalyseurs, température) et nous en avons extrait les conditions optimales de production en terme de qualité et de rendement en nanotubes.

Le deuxième objectif a été de déterminer, la capacité des synthèses à produire des nanotubes avec des exigences en qualité et en rendement satisfaisantes. Pour cela nous avons eu recours à des analyses couvrant la gamme du macroscopique au nanométrique par le biais de la microscopie électronique à balayage, de la microscopie électronique en transmission à haute résolution. La spectroscopie de diffusion Raman a également été utilisée pour ce qui concerne les analyses structurales des nanotubes. Nous avons ainsi cherché à déterminer si oui ou non les nanotubes obtenus présentaient à l'échelle atomique différents atomes en substitution, quelles étaient leur teneur et leur distribution dans le réseau hexagonal. Or, les systèmes que nous étudions requièrent une très grande résolution spatiale. Nous avons ainsi pu bénéficier de la haute technicité instrumentale et de l'expertise en spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) du groupe de C. Colliex du LPS³. Par ailleurs, outre la résolution spatiale du STEM d'Orsay pouvant atteindre les 0.5 nm, nous avons également pu bénéficier d'une très bonne résolution en énergie (0.1 eV) par la technique d'absorption des rayons X en collaboration avec J.L. Bantignies du LCVN.

Plan de thèse

La partie I porte sur le travail bibliographique et regroupe les connaissances et les limites actuelles sur les systèmes hétéroatomiques de type C-B, C-N et C-B-N. Le premier chapitre est consacré à une présentation succincte de la structure et des propriétés des nanotubes (NTs) et plus particulièrement des NTs de carbone pur (NTs-C) et de nitrure de bore (NTs-BN). On présentera les différentes techniques de synthèse utilisées pour leur obtention et l'intérêt de produire des nanotubes hétéroatomiques à base des éléments C, B et N, qui plus est à partir des voies de synthèses déjà bien maîtrisées pour les NTs-C et les NTs-BN. Ensuite, nous présentons dans le chapitre 2, un état de l'art des systèmes hétéroatomiques existants et stables, le but étant d'identifier par similitude les voies de synthèse et les propriétés envisageables pour le cas des nanotubes. Il sera également dressé un tableau des études expérimentales réalisées dans la littérature jusqu'à ce jour pour l'obtention de nanotubes hétéroatomiques.

La partie II traite des moyens et des méthodes utilisées pour l'analyse et la synthèse des produits élaborés. Nous présenterons d'abord les différentes techniques expérimentales d'analyses structurales et chimiques des produits synthétisés : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (TEM) en employant les modes d'imagerie de haute résolution (HR), de spectroscopie dispersive de Rayons X (EDX) et de spectroscopie électronique de pertes d'énergie (EELS), ainsi que la spectroscopie de diffusion Raman. Un des objectifs de la thèse étant également de pouvoir

¹LCVN : Laboratoire des Colloïdes Verres et Nanomatériaux, Université de Montpellier II.

²DMSC : Département des matériaux et systèmes composites, Palaiseau

³LPS : Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Orsay.

disposer d'une identification la plus complète et la plus fine possible de ces structures nanométriques hybrides, nous avons corrélé dans la mesure du possible des analyses chimiques résolues spatialement (SR-EELS) et résolues énergétiquement par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). Nous nous intéressons ensuite aux réacteurs de synthèse utilisés (CVD aérosol et vaporisation laser) en décrivant leurs caractéristiques et leurs potentialités.

La partie III rassemble les résultats concernant la synthèse de NTs multifeuillets (MWNTs) et mono-feuillet (SWNTs) de type CN_x respectivement par CVD aérosol et vaporisation laser. La présentation des résultats sera abordée de façon équivalente pour ces deux chapitres. Nous décrivons d'abord le procédé standard de synthèse et les produits qui en résultent. Nous établissons ensuite les conditions optimales de synthèse des NTs grâce à l'étude de l'influence des différents paramètres intervenant dans les réacteurs. Les nanotubes obtenus sont analysés structurellement en MEB, TEM et spectroscopie Raman. Quant à la caractérisation chimique de ces nanotubes et compte tenu de la difficulté intrinsèque des techniques actuellement les plus à la pointe pour détecter sur des structures aussi petites que les nanotubes, de faibles teneur en C et N, nous avons utilisé deux techniques complémentaires : l'EELS résolue spatialement et la spectroscopie XAS. Enfin, après un travail approfondi de caractérisation de leurs propriétés structurales et chimique, nous proposons un mécanisme de croissance et/ou des réactions chimiques mises en jeu.

La partie IV rassemble les résultats concernant la synthèse de NTs multifeuillets et mono-feuillet de type CB_xN_y respectivement par CVD aérosol et vaporisation laser, ainsi que d'autres structures de type C-B-N (coques et plaquettes). Nous établissons d'abord un plan de synthèse afin de tendre vers des conditions optimales de synthèse des NTs grâce à l'étude de l'influence des différents paramètres intervenant dans les réacteurs. L'utilisation des techniques d'analyse nous a conduit à l'identification et à la répartition des espèces présentes dans les produits bruts de synthèse. Les preuves expérimentales directes d'une substitution atomique du bore et de l'azote au sein du réseau graphitique hexagonale sont obtenues plus facilement sur les multifeuillets. La difficulté concerne surtout les nanotubes mono-feuillet où malgré la détection extrêmement locale, les éléments B et N qui répondent à l'excitation sont des éléments légers en très faible concentration au sein d'échantillons inhomogènes. Nous présenterons dans cette partie la tendance générale observée, tant sur les MWNTs que les SWNTs, à une forte ségrégation entre des domaines de C et de BN. Après un travail approfondi d'analyses se référant aux données fournies par la littérature, un modèle phénoménologique de croissance de ces nanotubes est proposé.

La conclusion fait le bilan des résultats obtenus sur la synthèse, l'analyse et les modèles de croissance proposés, et fait également part des limites n'ayant pu être franchies lors de ce travail de recherche. C'est pourquoi nous accordons de l'importance dans cette conclusion à l'identification des différentes perspectives pouvant être abordées à l'avenir pour poursuivre la recherche entreprise. Nous discuterons également de la place que tient cette thèse dans la littérature et présenterons ce qu'elle apporte comme étude originale et/ou inédite concernant les nanotubes hétéroatomiques.

Première partie .

Etat de l'Art

Introduction Les nanotubes de carbone (NTs-C), identifiés en 1991 par S. Iijima, sont des structures moléculaires présentant des propriétés exceptionnelles en partie induites par leurs dimensions caractéristiques (diamètre nanométrique et longueur micrométrique) [1]. Leur structure électronique, conditionnant en particulier leurs propriétés de conduction électrique, d'émission électronique sous champ et leurs propriétés optiques, est très sensible non seulement à la configuration atomique des tubes (selon le cas, les nanotubes peuvent être par exemple conducteurs ou semi-conducteurs) mais aussi à la substitution chimique. Toute modification directe de la configuration atomique des tubes étant difficilement envisageable, seule une substitution chimique peut être exploitée pour moduler ces propriétés. Les éléments les plus proches du carbone qui peuvent lui être substitués sont l'azote et le bore. Par exemple, l'ajout d'azote par substitution dans des nanotubes de carbone, est susceptible de peupler le niveau de Fermi afin de rendre les nanotubes hétéroatomiques ainsi formés plus conducteurs.

La stabilité des nanotubes de nitrure de bore (NTs-BN) prédite dès 1994 a donné lieu en 1995 à leur première synthèse [4, 27]. Des nanotubes de BN multi et monofeuillet ont pu être synthétisés en petites quantités en adaptant les procédés de synthèse développés pour les nanotubes de carbone. Théoriquement isolants à grand gap, les applications envisagées notamment en optoélectronique sont multiples. Les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent témoignent de l'existence d'un gap d'au moins 5 eV, ce qui est pour l'instant trop élevé pour de telles applications. Contrairement au cas des nanotubes de carbone, le gap de ces tubes est théoriquement insensible à leur configuration atomique. Cependant la création d'états localisés par la substitution d'atomes de B et/ou N par du C, peut les rendre moins isolants voire conducteurs.

La substitution d'atomes de C par des éléments B et N au sein de nanotubes laisse envisager la synthèse de structures hybrides présentant des propriétés électroniques inédites. Pour sa mise en oeuvre, la proximité des éléments C, B et N dans la classification périodique ainsi que l'existence de nanotubes de C et de BN suggèrent de recourir aux techniques déjà exploitées pour leurs synthèses respectives.

L'objectif de cette partie est d'effectuer un état des connaissances actuelles concernant les NTs de C et de BN. Les principales techniques de synthèse sont présentées, de leurs principes aux plus récentes améliorations. Les moyens de caractérisation employés, et les résultats de ces caractérisations concernant leurs propriétés électroniques sont exposés. D'autre part nous présenterons les connaissances actuelles et les progrès récemment réalisés ainsi que leurs limites concernant la synthèse et l'analyse de la structure et des propriétés, des composés mixtes et des nanotubes mixtes à base des éléments C, B et N.

1. Contexte de l'étude

Contents

1.1. Définition et structure d'un nanotube	9
1.2. Les nanotubes de carbone (NTs-C)	12
1.2.1. Propriétés des nanotubes de carbone	12
1.2.2. Méthodes de synthèse	13
1.3. Les nanotubes de nitrure de bore (NTs-BN)	14
1.3.1. Propriétés des nanotubes de nitrure de bore	14
1.3.2. Méthodes de synthèse	15
1.4. Modèles phénoménologiques du mécanisme de croissance des nanotubes de carbone et de nitrure de bore	16
1.4.1. Cas des nanotubes de carbone	16
1.4.2. Cas des nanotubes de nitrure de bore	17
1.5. Les nanotubes hétéroatomiques de type CN_x, CB_y et CB_xN_y	17
1.5.1. Quel est l'intérêt ?	17
1.5.2. Les structures envisagées	17
1.5.3. Résultats théoriques	19
1.5.4. Mesures expérimentales	20

Nous rappelons ici les bases physiques et chimiques ayant attiré aux nanotubes de carbone pur (NTs-C) et de nitrure de bore (NTs-BN). Une revue des différentes voies de synthèse à basse et haute température explorées dans la littérature sera présentée, les propriétés attendues ainsi que les modèles phénoménologique de leur croissance. Enfin, nous justifierons l'intérêt porté aux nanotubes hétéroatomiques de type CN_x , CB_y et CB_xN_y .

1.1. Définition et structure d'un nanotube

On définit un nanotube parfait monofeuillet (SWNT : Single-Walled NanoTube) comme un feuillet hexagonal, enroulé et refermé sur lui même. Il forme un cylindre creux exclusivement constitué d'atomes de carbone pour les nanotubes de carbone (NTs-C) ou d'une alternance d'atomes de bore et d'azote pour les nanotubes au nitrure de bore (NTs-BN). Lorsque le nanotube est constitué de plusieurs tubes concentriques, on le qualifiera de nanotube multifeuillets (MWNT : Multi-Walled NanoTube). Les SWNT peuvent se présenter isolés mais sont plus généralement organisés en faisceau selon un arrangement compact triangulaire dont la structure cristalline à deux dimensions est hexagonale¹. La distance entre deux nanotubes adjacents est estimée autant d'un point de vue expérimental que théorique à 3.15 Å, et correspond à des interactions de type Van der Waals [28, 29]. On présente sur la figure 1.3 des images obtenues par microscopie électronique en transmission de nanotubes mono- et multifeuillets, constitués essentiellement d'atomes de carbone ou d'une alternance d'atomes de bore et d'azote.

Trois paramètres définissent la structure atomique du corps cylindrique du nanotube : le rayon r du cylindre, sa longueur L et l'angle de chiralité θ . Ce dernier détermine l'orientation du feuillet hexagonal par rapport à l'axe du nanotube et est, par convention, le plus petit angle entre l'axe du nanotube et les liaisons carbone-carbone ou bore-azote (0-30°).

On distinguera alors trois types de nanotubes se différenciant par l'enroulement de la feuille hexagonale et par deux nombres entiers : (n,m) appelés indices de Hamada.

¹cf. section 4.2.4 de la partie II

Détermination des indices de Hamada (n,m) [30].

On considère un cercle faisant la circonférence d'un nanotube cylindrique commençant en un point A et se terminant en un point B superposé à A tel que représenté sur la figure 1.1. On procède ensuite à la coupe du tube passant par le point A(ou B), parallèlement à l'axe du tube. Le tube peut alors être déplié et étalé afin d'obtenir une ligne droite (AB) reliant deux positions cristallographiques équivalentes du feuillet de graphène.

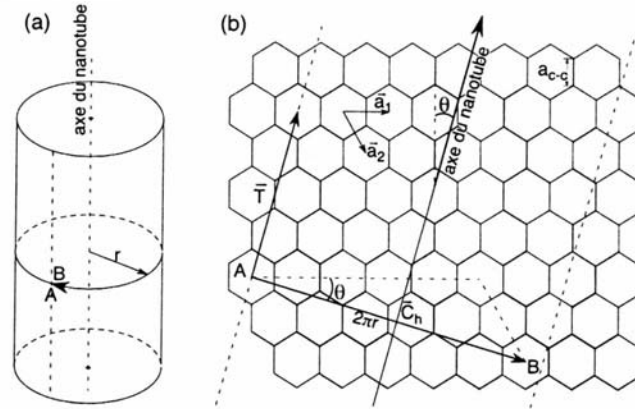


Fig. 1.1.: Schéma des relations entre r , θ et le vecteur \vec{C}_h pour un nanotube monofeuillet cylindrique.

On appelle alors le vecteur \vec{AB} le vecteur de chiralité noté \vec{C}_h , combinaison linéaire des vecteurs unitaires \vec{a}_1 et \vec{a}_2 du réseau de Bravais de la feuille hexagonale.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1)$$

avec n et m entiers.

Le nanotube peut également être défini en terme de diamètre d et d'angle chiral θ à l'aide des indices de Hamada, par les relations mathématiques suivantes :

$$d = a_{c-c} \frac{\sqrt{3}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

$$\theta = (\vec{a}_1, \vec{C}_h) = \arctan \frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} \quad (1.3)$$

avec $0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ$, et la longueur des liaisons carbone - carbone : $a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$.

Ainsi, on peut définir tout un ensemble de vecteurs chiraux sous la forme d'un couple d'entiers (n,m) . Chaque couple représente une manière différente d'enrouler le feuillet hexagonal pour former un nanotube (cf. figure 1.2) :

Armchair ou chaise Lorsque l'axe du nanotube est perpendiculaire à une liaison C-C, $\theta = 30^\circ$ et indicé (n,n) .

Zig-Zag Lorsque l'axe du nanotube est parallèle à une liaison C-C, $\theta = 0^\circ$ et indicé $(n,0)$ présentant comme dans le cas des nanotubes dits armchair, une symétrie miroir normale à l'axe du nanotube.

Chiraux Lorsque θ diffère de 0° ou 30° et indicé (n,m) avec $n \neq m$.

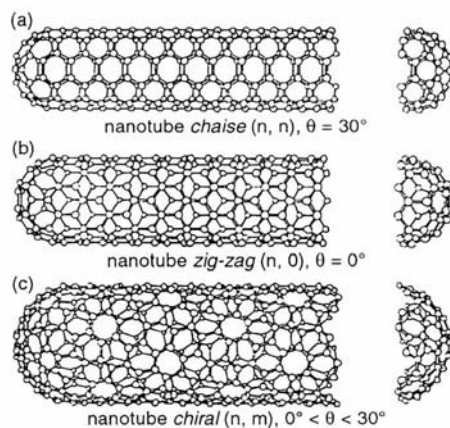


Fig. 1.2.: Trois types de nanotubes monofeuillet : suivant l'orientation du feuillet hexagonal par rapport à l'axe du nanotube, on nomme (a) un nanotube *chaise*, (b) un nanotube *zig-zag*, (c) un nanotube *chiral*.

Tab. 1.1.: Tableau récapitulatif des valeurs et paramètres définissant la structure d'un nanotube monoparoî supposé infini.

Paramètres	Symboles	Expressions Mathématiques
Distance entre deux atomes de carbone	a_{C-C}	1.42 Å
Distance bore-azote	a_{B-N}	1.45 Å
Vecteurs unitaires du Réseau de Bravais	\vec{a}_1, \vec{a}_2	$(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}) a$, $(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}) a$
Norme des vecteurs de base du Réseau Direct	a	$\sqrt{3} a_{C-C}$ ou $B-N$
Vecteurs de base du Réseau Réciproque	\vec{b}_1, \vec{b}_2	$(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1) \frac{2\pi}{a}$, $(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1) \frac{2\pi}{a}$
Vecteur chiral	\vec{C}_h	$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ avec (n,m), les indices de Hamada
Circonférence du tube	L	$L = \ \vec{C}_h\ = a \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$
Diamètre du tube	d	$d = \frac{L}{\pi}$
Angle chiral	θ	$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{(2n+m)}$
Nombre d'hexagones par cellule primitive	N_h	$2(n^2 + m^2 + nm)/d$
Nombre d'atomes par cellule primitive	N	$N = 2N_h$

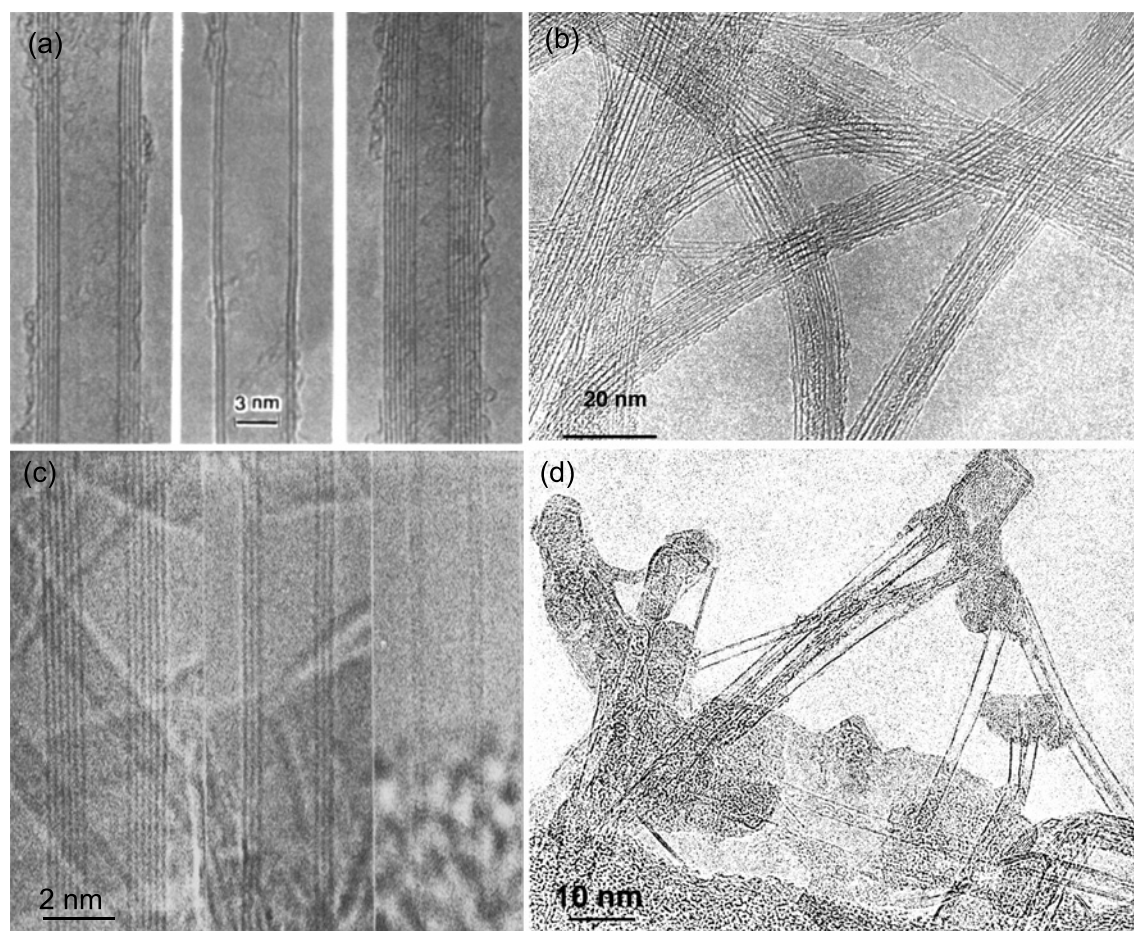


Fig. 1.3.: Images de microscopie électronique en transmission de (a) NTs-C MWNT [1] (b) NTs-C SWNT organisés en faisceaux [31] (c) NTs-BN MWNT [32] et (d) NTs-BN SWNT isolés [33].

1.2. Les nanotubes de carbone (NTs-C)

1.2.1. Propriétés des nanotubes de carbone

Nous présentons ici les différentes propriétés et domaines d'applications des nanotubes de carbone. Pour plus de détails, l'ouvrage de Dresselhaus et coll. présente un éventail plus large de l'ensemble de leurs possibilités [34].

Propriétés électroniques des NTs-C. Les NTs-C monofeuillet (cf. figure 1.3(b)) possèdent un gap électronique relativement faible, de l'ordre de 1 eV, et peut légèrement varier en fonction de leur structure cristalline [2]. En effet, selon l'arrangement atomique le long du nanotube, déterminé par le couple (n,m) , et du diamètre, les nanotubes ont un caractère métallique si $m-n = 3q$ avec q un entier (1/3 des nanotubes) ou semi-conducteurs (2/3 des nanotubes). L'ensemble des nanotubes armchair sont ainsi tous métalliques alors que les tubes zigzags et chiraux peuvent être soit métallique (9,0), soit semi-conducteur (10,0) [35].

Des analyses expérimentales montrent qu'ils se comportent comme des fils quantiques, dans lesquels la conduction semble se produire par sauts d'énergie quantifiés [36]. Par ailleurs, le rapport diamètre sur longueur font des nanotubes d'excellents candidats pour le développement de pointes à émission de champ

dont le principe consiste à extraire par effet tunnel, des électrons d'une pointe métallique. De nombreuses équipes cherchent à exploiter ces propriétés pour intégrer les nanotubes dans des dispositifs à écran plat ou en tant que nanosonde pour la microscopie à champ proche (STM : Scanning Tunneling Microscopy, AFM : Atomic Force Microscopy) [37].

En effet, les nanotubes de carbone mono- et multifeuillets (cf. figures 1.3(a) et 1.3(b)) sont actuellement majoritairement retenus pour la réalisation et l'étude de dispositifs pour écran plat à émission de champ. Ces réseaux (films constitués de ces nanotubes) possèdent des propriétés émissives telles que des champs d'allumage compris entre 0.75 et 7.5 V/ μm et des champs seuil variant de 1.5 à 22 V/ μm . Les nanotubes de carbone constituant ces différentes cathodes sont souvent très denses et/ou peu ordonnés. D'un point de vue plus applicatif, signalons les travaux des laboratoires de Samsung (Corée du Sud), qui réalisent déjà des afficheurs basés sur une technologie d'émission de champ via des nanotubes de carbone [38].

Propriétés mécaniques des NTs-C. Les nanotubes de carbone sont également reconnus pour présenter d'intéressantes propriétés mécaniques au point que de nombreuses études théoriques et expérimentales ont vu le jour. Plus résistants que l'acier grâce à leur géométrie hexagonale qui permet une répartition uniforme des contraintes et des déformations, ils exhibent également une forte rigidité en raison de la liaison C-C (sp^2) et une grande résistance à la rupture soulignée par l'absence de défauts étendus. Un MWNT présente un module d'Young 1.4 fois supérieur à une fibre de carbone [39]. Des mesures par microscopie à force atomique donnent un module d'Young moyen d'environ 1.28 TPa, indépendamment du diamètre des tubes alors que les fibres de carbone commerciales dépassent rarement les 800 GPa [40]. Bien que rigides, les nanotubes de carbone gardent une bonne flexibilité. En effet, des essais par microscopie électronique en transmission montrent que sous une certaine contrainte ils possèdent la faculté de se courber [41]. Cette flexibilité est d'autant plus étonnante qu'elle est réversible jusqu'à un certain angle critique qui peut atteindre les 110° pour un SWNT [42].

1.2.2. Méthodes de synthèse

Il existe deux types de méthodes pour la synthèse des nanotubes de carbone qui sont présentés ci-dessous. Celles à basses températures qui reposent sur des méthodes chimiques et celles à hautes températures qui font essentiellement intervenir la sublimation du graphite dans une enceinte sous pression et sous atmosphère contrôlée.

Méthode à basse température : 500-1200°C

- **Décomposition catalytique :** Le principe de cette voie de synthèse consiste à décomposer un gaz carboné (hydrocarbure ou monoxyde de carbone) sur des particules catalytiques métalliques dans un four dont la température est respectivement comprise entre 500-900°C et 750-1200°C pour la synthèse des nanotubes de carbone multifeuillets et monofeuillet. On parle généralement de décomposition catalytique en phase vapeur : CVD. Cette technique présente de nombreux avantages. D'une part elle est peu coûteuse, simple à mettre en oeuvre et offre la possibilité d'une mise en oeuvre à l'échelle industrielle. De plus, elle permet l'ajustement et la modulation de nombreux paramètres autant physiques (température du four, pression ...) que chimiques (nature du gaz, des catalyseurs ...). D'autre part, elle est la seule qui permet de contrôler précisément la localisation de la croissance des nanotubes sur un substrat. Les principaux inconvénients de cette méthode à basse température est la faible graphitisation des nanotubes, qui peuvent présenter sur les parois externes de nombreux défauts (heptagones, pentagones, lacunes) ou bien encore des impuretés (carbone amorphe).

Méthode à haute température : au-delà de 3000°C

- **Synthèses par arc-électrique :** Cette technique introduite par Krätschmer et coll. a permis en 1990 de réaliser la production en masse de la molécule de fullérène et un an plus tard, la découverte par Iijima des nanotubes de carbone [43, 1]. Cette technique consiste à établir un arc-électrique entre deux barreaux mobiles (l'anode et la cathode), dans une enceinte contenant un gaz neutre. Un plasma de l'ordre de 6000°C est alors créé entraînant la consommation de l'anode, la croissance des nanotubes et leur condensation sur la cathode. Cette méthode simple et peu coûteuse permet actuellement d'obtenir un bon rendement et une grande capacité de production aussi bien pour les

nanotubes monofeuillet que multifeuillets. De plus, il est relativement facile de moduler la composition des électrodes et celle du gaz dans l'enceinte pour espérer obtenir différentes compositions chimiques.

- **Vaporisation assistée par laser** : Il s'agit de la technique la plus ancienne qui a permis en 1985 à Kroto et coll. de réaliser la première synthèse de fullérènes [44]. La technique consiste à focaliser un faisceau laser de forte énergie (pulsé : (Nd :YAG) ou continu : CO₂), sur une pastille de graphite placée dans l'enceinte (four), où circule un gaz inerte. Cette technique beaucoup plus coûteuse et difficile à mettre en oeuvre comparés aux précédentes, permet néanmoins de produire des nanotubes monofeuillet avec un très fort rendement massique.
- **Méthode solaire** : Le principe de cette voie de synthèse utilisée à Odeillo repose sur la sublimation du graphite dans un gaz inerte à l'aide de l'énergie solaire. Par l'intermédiaire d'un miroir parabolique, les rayons solaires sont concentrés sur un échantillon de graphite sous atmosphère contrôlée et la haute température ainsi obtenue, de l'ordre de 4000 K, entraîne la vaporisation du carbone. Le four solaire peut atteindre une puissance de 1000 kW et permet la synthèse de nanotubes de carbone aussi bien monofeuillet que multifeuillets. Cette méthode est largement décrite et exploitée dans la thèse de L. Alvarez [45].

1.3. Les nanotubes de nitrure de bore (NTs-BN)

Les nanotubes de nitrure de bore présentent une structure hexagonale similaire à celle des nanotubes de carbone et est obtenue en alternant bore et azote sur les sites atomiques du réseau cristallin. Comme pour les nanotubes de carbone, nous présentons un tableau non exhaustif des propriétés attendues et exploitées des nanotubes de nitrure de bore. Les moyens de synthèse mis en oeuvre pour leur obtention sont également présentés. La lecture de la thèse de R. Arenal offre une étude beaucoup plus approfondie sur le sujet [33]. Les figures 1.3(c) et 1.3(d) présentent respectivement des images de microscopie électronique en transmission de nanotubes de nitrure de bore multi- et monofeuillet.

1.3.1. Propriétés des nanotubes de nitrure de bore

Propriétés électroniques des NTs-BN. À partir de la mesure expérimentale et de l'estimation de la bande interdite au moyen de calculs de structure électronique, les nanotubes de nitrure de bore sont prédits pour être des semi-conducteurs à grand gap dont la valeur est comprise entre 5 et 6 eV [4, 3]. Et ce indépendamment de l'hélicité, du diamètre et du nombre de feuillets composant le nanotube. Cette valeur de bande interdite élevée fait des NTs-BN des candidats prometteurs pour des applications en optoélectronique.

Propriétés mécaniques des NTs-BN. Des études théoriques ont été réalisées par la méthode des liaisons-fortes et ont permis de comparer le module d'Young d'un nanotube de carbone à un nanotube de nitrure de bore [46]. Ils ont montré que celui-ci est toujours inférieur à celui des NTs-C et est fonction du diamètre du nanotube. Dans le cas des NTs-BN la valeur du module d'Young varie entre 0.837 et 0.912 TPa. Également à titre comparatif, et cette fois par la méthode de dynamique moléculaire et des calculs *ab-initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Dimitrica et coll. ont calculé la tension critique des SWNTs-BN qui se trouve être plus élevée que celle des SWNTs-C confirmant la meilleure résistance à la rupture des SWNTs-BN par rapport aux SWNTs-C [47]. D'un point de vue expérimental, les premières mesures de résistance datent de 1998 sur des nanotubes de nitrure de bore bi-feuillets [48]. En mesurant l'amplitude des vibrations thermiques dans un microscope électronique en transmission à température ambiante, les auteurs mesurent un module d'Young de 1.22 ± 0.24 TPa, soit du même ordre de grandeur qu'un SWNTs-C et bien supérieur à celui du BN hexagonal mesuré dans le plan.

1.3.2. Méthodes de synthèse

Méthode à basse température : 500-1200°C

- **Décomposition catalytique** : La première synthèse de nanotubes de nitrure de bore par décomposition en phase vapeur (CVD) a été réalisée par Shelimov et coll. [49]. La synthèse consiste à décomposer du trichloroborazine à 750°C sous une pression de 16 Torr. Les nanotubes de BN ainsi synthétisés sont de type multifeuillets, leur diamètre est compris entre 270 et 360 nm et la longueur proche de 20 µm. D'autres synthèses par CVD ont également été réalisées en utilisant la présence de catalyseur. On notera la synthèse de Sen et coll. qui par la pyrolyse de NH₃ et B₂H₆ sur une poudre de cobalt à 1100°C et sous un flux d'azote ont obtenu une faible quantité de NTs-BN [7]. Lourie et coll. ont synthétisé, par l'emploi de borazine (B₃N₃H₆) comme précurseur et des particules de diborure de nickel (NiB₂) comme catalyseurs à une température voisine de 1000°C, des NTs-BN multifeuillets de diamètre inférieur à 100 nm et de longueur de l'ordre du micron [50].
- **Traitement thermochimique** : Han et coll. ont pu transformer par oxydation, des nanotubes de carbone de type C_{B_xN_y} en nanotubes de nitrure de bore [51]. Ils procèdent à une oxydation sous une atmosphère mixte d'azote et d'oxygène selon un rapport en volume de N₂ : 80 % et O₂ : 20 %. Le procédé de synthèse est contrôlé par analyse thermogravimétrique (ATG) afin de suivre la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. Une perte de masse de l'échantillon intervient entre 550°C et 675°C et est engendrée par l'oxydation du carbone selon les réactions suivantes :



La masse du produit se stabilise entre 675°C et 800°C pour ensuite augmenter jusqu'à 1000°C et atteindre un gain en masse de 10 % par rapport à la masse du produit initial. Il y a alors oxydation des couches BN et production d'oxyde de bore selon la réaction chimique suivante :



Les auteurs procèdent alors à l'oxydation des nanotubes de type C_{B_xN_y} sous air à 700°C pendant 30 minutes afin de ne garder que les éléments chimiques bore et azote. Les analyses réalisées par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons montrent qu'approximativement 60 % des nanotubes de type C_{B_xN_y} ont été transformés en nanotubes de BN.

Méthode à haute température : au-delà de 3000°C

- **Synthèses par arc-électrique** : La première synthèse réalisée avec succès a été obtenue en 1995 par Chopra et coll. [27]. A l'instar du graphite, le h-BN est un isolant électrique qui ne peut être utilisé comme électrode dans le montage arc-électrique. Ainsi les auteurs ont eu recours à une cathode en cuivre et une anode en tungstène qu'ils ont remplis de h-BN. Le gaz utilisé était de l'Hélium à une pression de 650 Torr. Les nanotubes ainsi obtenus sont de type multifeuillets (7 à 9 feuillets), relativement courts et possèdent une particule de tungstène encapsulée au bout du tube. Un an plus tard, Loiseau et coll. ont réalisé la première synthèse contenant aussi bien des nanotubes monofeuillet que multifeuillets (2 à 10 feuillets) de longueur supérieure à 200 nm [32]. Les électrodes utilisées sont des électrodes de borure d'hafnium (HfB₂) sous une atmosphère azotée et sous une pression de 700 mbar.
- **Ablation et vaporisation assistée par laser** : La technique consiste à vaporiser une cible de h-BN par un laser sous une atmosphère d'azote à très haute température. Les principales différences des synthèses de NTs-BN par vaporisation/ablation laser sont dans l'utilisation de différents types de lasers utilisés par les différents groupes (pulsé, continu, longueur d'onde ...) [52, 53]. L'utilisation du réacteur à laser continu de l'ONERA en 2001 a permis de procéder à la première synthèse de NTs-BN majoritairement monofeuillet [54]. Notons également le travail de Laude et coll. qui ont

obtenu des NTs-BN multifeuillets en quantité significative en utilisant un laser continu de moindre puissance [55].

1.4. Modèles phénoménologiques du mécanisme de croissance des nanotubes de carbone et de nitrure de bore

Les modèles phénoménologiques abordés dans ce paragraphe s'appuient sur les résultats expérimentaux observés respectivement par Gavillet et Arenal pour le cas des nanotubes de carbone et de nitrure de bore synthétisés par voie haute température (vaporisation laser et/ou arc électrique) [31, 33]. Nous présenterons également les voies de synthèses à plus basses températures telle que la décomposition catalytique utilisée lors des travaux de M. Paillet au LCVN² [56].

1.4.1. Cas des nanotubes de carbone

L'approche thermodynamique développée par Kuznetsov et collaborateurs [57] permet de bien aborder les différences et les similitudes qui existent entre les méthodes de synthèse haute et moyenne températures. Ces procédés sont décrits dans le paragraphe qui suit. On peut avancer cependant que pour les procédés à haute température, la croissance de nanotubes s'effectue par abaissement de la température d'une particule saturée en carbone, ce qui correspond à un déplacement vertical dans le diagramme de phase métal-carbone. Dans le cas d'une synthèse à plus basse température la décomposition d'un hydrocarbure à la surface de particules métalliques s'effectue dans des conditions isothermes. Le processus peut alors être schématisé par un déplacement horizontal dans le diagramme de phase.

1.4.1.1. A haute température (HT)

Lors des procédés HT et selon la nature des cibles vaporisées, la première étape consiste à former par condensation du plasma ou de la vapeur engendrée par la vaporisation, des nanoparticules métalliques liquides (cf. figure 1.4(a, b)). La taille des nanoparticules (de l'ordre du nanomètre) est essentiellement conditionnée par les paramètres de synthèse tels que le gradient de température, la pression et le flux des gaz ainsi que la concentration des différentes espèces chimiques présentes dans la chambre de réaction. Les nanoparticules de catalyseurs métalliques liquides sont entourées d'un environnement gazeux carbonés. Les diagrammes de phase Métal(M)-Carbone(C) indiquent une importante solubilité du carbone dans les métaux de transitions (M = Y, Co et Ni) (cf figures en annexe A) ce qui entraîne un enrichissement des particules en éléments C jusqu'à saturation.

Une fois la particule métallique sursaturée, les atomes de carbone ségrègent rapidement à la surface de la particule pour cristalliser sous forme graphitique. On explique cette ségrégation du carbone vers la surface du métal du fait de sa faible énergie de surface ($\gamma_{graphite} = 150 \text{ mJ.m}^{-2}$) par rapport à celle des métaux de transition ($\gamma_{Ni,liq} = 1778 \text{ mJ.m}^{-2}$ à 1727 K, $\gamma_{Co,liq} = 1873 \text{ mJ.m}^{-2}$ à 1766 K, $\gamma_{Fe,liq} = 1872 \text{ mJ.m}^{-2}$ à 1809 K [58, 59]) ainsi que de la taille réduite des particules.

En surface, le carbone cristallise sous différentes morphologies graphitiques en fonction de la température de synthèse et donc de la vitesse de ségrégation du carbone caractérisée par sa force de ségrégation. On peut alors observer par ordre de force de ségrégation croissante des feuillets graphitiques encapsulant la nanoparticule (cf. figure 1.4(a(1))), ou des feuillets graphitiques concentriques engendrant la croissance de nanotubes multifeuillets (cf. figure 1.4(a(2))), des nanotubes monofeuillet individuels où la taille des particules a un effet prédominant (cf. figure 1.4(a(3 et 4))) et enfin des faisceaux de nanotubes monofeuillet (cf. figure 1.4(a(6,7 et 8))) issus de la formation en surface de la particule de germes (cf. figure 1.4(a(5))) dont la taille détermine le diamètre des nanotubes. Enfin, conditionné par un régime en température stable, le carbone est continûment absorbé par la particule et diffuse en surface et en volume aussi longtemps que la température palier est élevée dans une zone thermique étendue.

²LCVN : Laboratoire des Colloïdes Verres et Nanomatériaux, Université de Montpellier II

1.4.1.2. A basse température (BT)

Le modèle de départ considéré est un mécanisme de croissance de type "yarmulke" [60]. Ce modèle est désormais largement partagé par la plupart des auteurs pour expliquer la croissance des nanotubes de carbone par décomposition catalytique. On assiste en premier lieu à une diffusion du précurseur carboné en phase gazeuse. Puis intervient sa décomposition et la dissolution des atomes de carbone dans la particule catalytique. La diffusion des atomes de carbone dans le volume de la particule et en surface, pour une certaine proportion, a alors lieu jusqu'à saturation de la particule en carbone et précipitation des atomes de C, en excès, en surface. Enfin, une organisation des atomes de carbone sous forme de feuillets de graphène apparaît. Deux cas sont alors à distinguer : la formation de feuillets de graphène parallèles à la surface et la formation de feuillets perpendiculaires à la surface. Dans le premier cas, la taille du germe est déterminée par la taille de la particule. Dans le second cas, une analogie peut être faite avec les théories de germination qui déterminent des tailles critiques de germes en fonction des conditions de cristallisation.

1.4.2. Cas des nanotubes de nitrure de bore

Nous détaillerons ici seulement le cas des synthèses réalisées à haute température. Dans les cas des synthèses à plus basses températures, les auteurs ont recours à des catalyseurs et à des précurseurs borés entraînant essentiellement la croissance de nanotubes multifeuillets [49, 7, 50]. Le mécanisme est donc très proche de celui des nanotubes de carbone présenté précédemment.

1.4.2.1. A haute température

Contrairement au cas des nanotubes de carbone pur, la synthèse de nanotubes de nitrure de bore monofeuillet s'effectue sans catalyseurs. La première étape consiste à provoquer la décomposition du h-BN (au-dessus de 2400°C) en bore liquide et en azote gazeux (voir le diagramme de phase, annexe A). De petites gouttelettes de bore liquide vont se former, ainsi que des vapeurs d'oxyde de bore. Les particules de bore ainsi créées jouent le rôle de réactifs et non de catalyseurs. Ensuite, les gouttelettes de bore liquide réagissent directement avec l'azote gazeux, issu de la vaporisation de la cible et du gaz injecté, pour former des liaisons de type B-N. Ce processus entraîne alors soit l'encapsulation de la particule de bore par des coques de type h-BN soit à la formation de nanotubes monofeuillet de diamètre relativement proche à celui de la particule et ce, par un approvisionnement en continu d'atomes d'azote dans les sites actifs (cf. figure 1.4(b(2))). La croissance des nanotubes se déroule tant que la température est suffisamment élevée pour prévenir la solidification des nanoparticules.

1.5. Les nanotubes hétéroatomiques de type CN_x , CB_y et CB_xN_y

1.5.1. Quel est l'intérêt ?

L'objectif de cette thèse est de parvenir à moduler la structure de bande et les propriétés de conduction des nanotubes en modifiant leur chimie. En effet, une des difficultés actuelles est d'arriver à contrôler parfaitement la structure géométrique des nanotubes dans l'idée de faire évoluer leurs propriétés électroniques. La solution serait donc d'avoir recours à une modification de la composition chimique. L'intérêt de cette étude est de pouvoir disposer, *a posteriori*, de matériaux uniques possédant des propriétés électroniques modulables et prévisibles dans la gamme des 1 à 6 eV. Nous présentons dans le paragraphe qui suit, les différentes approches nous permettant de modifier la chimie des nanotubes.

1.5.2. Les structures envisagées

Il existe différentes façons de modifier la composition chimique des nanotubes pour potentiellement voir évoluer leurs propriétés : L'intercalation, la fonctionnalisation et la substitution (cf. figure 1.5).

L'intercalation L'intercalation des systèmes carbonés dans le cas des NTs-C, consiste à insérer un atome ou une molécule au sein d'un matériau. Ce processus est possible en raison des faibles énergies mises en jeu mais peut entraîner un écartement des plans comme par exemple dans le cas du graphite.

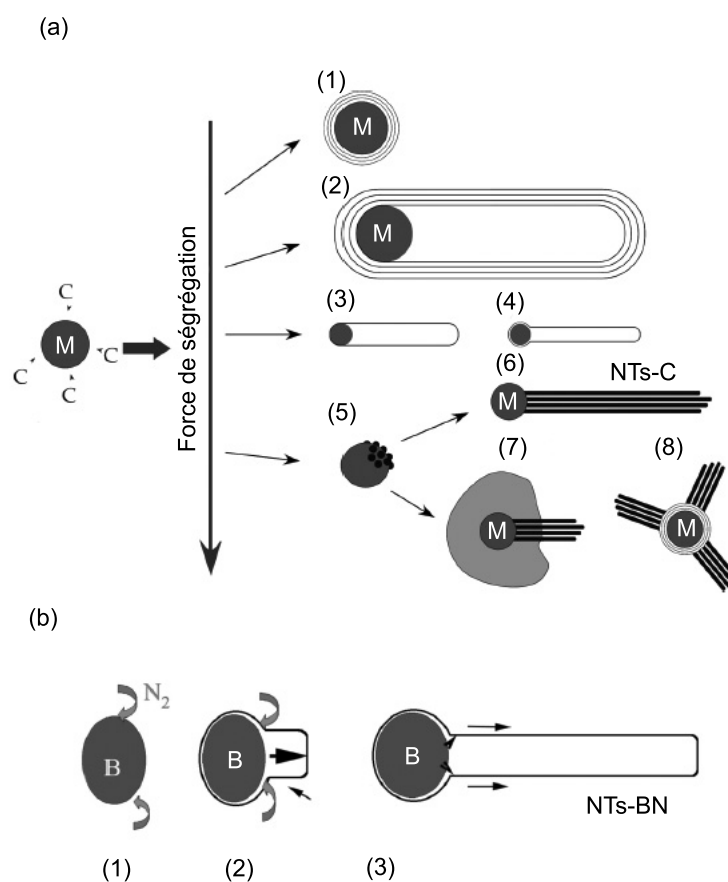


Fig. 1.4.: Modèles phénoménologiques de germination et de croissance des nanotubes de (a) carbone [31] et (b) de nitrure de bore [33].

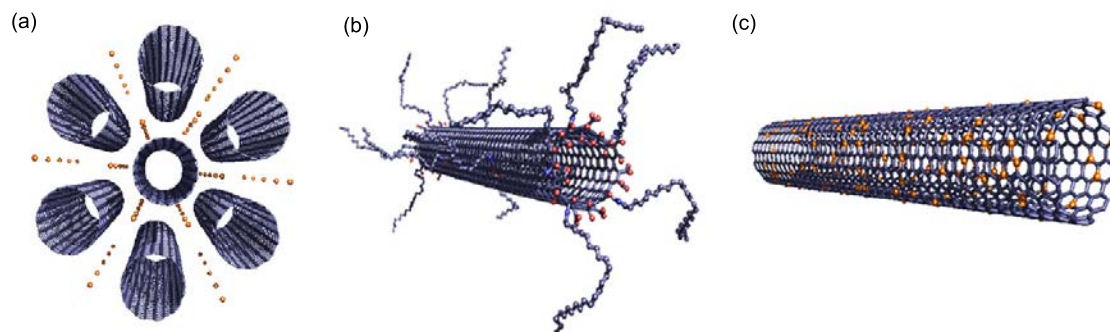


Fig. 1.5.: Illustration des différentes façons de modifier la composition chimique des nanotubes par (a) intercalation (b) fonctionnalisation et (c) substitution (Images M. Holzinger, Univ. Montpellier II).

L'intercalation peut s'accompagner d'un transfert de charge entre le système hôte et l'intercalant, ce qui induit d'importantes modifications sur les propriétés physico-chimiques du matériau. Une étude détaillée est présentée par N. Bendiab sur les propriétés structurales et vibrationnelles de nanotubes de carbone intercalés à l'iode (dopage p) et au rubidium (dopage n) [61].

La fonctionnalisation la fonctionnalisation ou encore la greffe d'éléments s'est développée sur les nanotubes en raison des difficultés de leur manipulation et de leur mise en oeuvre. En effet, les nanotubes forment des agrégats organisés en faisceaux, ceux-ci résultent de l'établissement d'interactions π - π le long de leur axe provoquant leur mauvaise suspension dans les solvants ou encore leur médiocre dispersion dans des matrices polymères. Une des solutions est de fonctionnaliser de manière covalente la surface des nanotubes afin de diminuer leurs interactions π - π et de dissocier les faisceaux de nanotubes.

La substitution La substitution consiste à remplacer un ou plusieurs atomes du réseau cristallin et à le remplacer par un hétéroatome donneur ou accepteur d'électrons. Les éléments les plus proches du carbone qui peuvent lui être substitués sont le bore (accepteur d'électrons) et l'azote (donneur d'électrons). C'est cette approche qui sera retenue et développée dans le cadre de cette thèse. La substitution peut être réalisée de différentes façons. Soit *in-situ*, durant la croissance des nanotubes soit *ex-situ*, sur des nanotubes déjà formés et qui nécessiteront un traitement post-synthèse. L'approche qui sera suivie dans le cadre de cette thèse sera la substitution *in-situ*.

1.5.3. Résultats théoriques

Ce paragraphe a pour fonction de faire le point sur ce que suggèrent les calculs théoriques concernant ces effets de substitution dans la structure des nanotubes. La substitution peut être considérée dans les nanotubes comme étant répartie de façon homogène mais également hétérogène. En effet, bien que des calculs théoriques montrent la stabilité d'une phase ternaire BC_2N par exemple [62], le phénomène de ségrégation C-BN est attendu d'après le diagramme de phase ternaire C-B-N (cf. annexe A). De plus, d'un point de vue énergétique, les liaisons C-N (2.83 eV) et C-B (2.59 eV) sont moins fortes que les liaisons C-C (3.7 eV) et B-N (4 eV). Il est donc énergétiquement plus favorable d'obtenir des structures qui minimisent le nombre des liaisons C-N et C-B contre les liaisons plus stables C-C et B-N [62]. Une forte ségrégation entre des domaines de type C et BN est donc probable et peut accentuer la formation de structures hétérogènes qui juxtaposent des domaines aux propriétés différentes. On peut citer à titre d'exemple des hétérojonctions de type C/BN (jonction p/n) ou des structures co-axiales C/BN/C (Métal.-SC/isolant/Métal.-SC) [6, 63, 64]. On note également les résultats de simulations *ab-initio* suggérant fortement la ségrégation du bore en domaines de stoechiométrie BC_3 [65].

Par ailleurs, la substitution d'atomes de carbone par des atomes de bore ou d'azote peut induire une modification subtile de la structure de bande de ces structures tubulaires. Ces modifications sont causées suite à une augmentation de la densité des porteurs de charges (trous ou électrons respectivement pour le bore et l'azote), et/ou à la présence de nouveaux états de conduction proches du niveau de Fermi et corrélés aux éléments substituants. A titre d'exemple, l'incorporation d'atomes donneurs d'électrons dans un nanotube constitué d'atomes de carbone peut déplacer le niveau de Fermi dans les états de conduction et ainsi permettre l'augmentation de la conductance. Des calculs de structure de bande suggèrent également la possibilité de créer des états localisés autour du niveau de Fermi par l'incorporation d'atomes de carbone dans des nanotubes de nitrure de bore, de telle sorte à rendre ces nanotubes moins isolants voir conducteurs [64]. En conclusion, l'intérêt apporté à de telles structures réside dans la faculté de moduler les propriétés de conduction électrique et d'émission électronique en substituant une partie des atomes de carbone par des éléments tels que le bore ou l'azote. De plus, il est également envisageable d'atteindre une valeur de la bande interdite correspondant à une émission dans l'ultraviolet, longueur d'onde où les sources et les détecteurs sont rares.

1.5.4. Mesures expérimentales

1.5.4.1. Emission par effet de champ

Le processus d'émission d'électrons par effet de champ résulte de l'application d'un champ électrique de forte intensité à la surface du corps émetteur. Dans ce champ, les électrons sont soumis à des forces très intenses et certains, qui ne sont pas attirés par le noyau de l'atome, sont arrachés. Le modèle de Fowler et Nordheim inspiré des travaux de Sommerfeld et qui s'appuie sur la théorie quantique est basé sur un modèle d'émetteur plan. Or, les nouveaux dispositifs d'écran plat à émission de champ utilisent des objets émissifs en forme de pointes, ce qui augmente considérablement l'émission électronique grâce à un phénomène d'amplification locale du champ électrique au voisinage de la pointe. Les champs seuils nécessaires à l'extraction électronique dans le cas de pointes, sont plusieurs centaines de fois inférieurs à ceux relevant de surfaces planes. Les calculs menés par Fowler et Nordheim amènent à écrire l'expression de la densité de courant émit de manière suivante :

$$j = A.S.\beta^2 \frac{E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{B\phi^{3/2}}{\beta.E_a}\right) \quad (1.6)$$

avec, $A = 1.54 \cdot 10^{-6}$ et $B = 6.83 \cdot 10^{-9}$, deux constantes. I est le courant émis (A), S est la surface émissive en m^2 , E_a le champ électrique entre l'anode et la cathode ($V.m^{-1}$), ϕ est le travail de sortie des électrons (eV) et β un facteur géométrique (sans dimension).

Zhi et coll. étudièrent le comportement d'émission des nanotubes hétéroatomiques de type CB_xN_y ayant différentes compositions chimiques [66]. Les nanotubes sont connectés à une cathode (émetteur) en regard d'une anode en molybdène. L'étude a lieu à température ambiante et sous vide. La loi d'émission de Fowler-Nordheim permet d'analyser les mesures $I = f(V)$ effectuées sur la cathode.

La densité de courant J est alors estimée en fonction du travail de sortie ϕ , ainsi que l'affinité électronique E_a . Les auteurs montrent qu'une variation de la structure de bandes ou encore ϕ et E_a existe et est sensible à la composition des nanotubes. Leurs analyses montrent que la capacité émissive des nanotubes peut être optimisée en ajustant les paramètres de synthèse. En effet, le champ de seuil varie de 4 à 16 $V/\mu m$ lorsque la fraction du flux de gaz B_2H_6 varie de 1 % à 3 %. Pour le cas des nanotubes où la fraction du flux du gaz B_2H_6 est de 1 %, le champ de seuil ne dépasse pas les 4 $V/\mu m$ et la densité de courant atteint 1 mA/cm^2 sous l'effet d'un champ électrique de 6 $V/\mu m$. Par conséquent, la capacité émissive d'électrons par effet de champ est contrôlée par la variation de la fraction en flux de gaz B_2H_6 lors de la croissance. Les auteurs mettent également en évidence le caractère semi-conducteur de ces nanotubes. Les défauts structuraux intrinsèques à la technique de synthèse et la présence d'hétéroatomes en substitution ont également une influence sur les propriétés d'émission de ces nanotubes.

Enfin, il a été souligné que les particules métalliques utilisées comme catalyseurs lors de la synthèse et pouvant être présente à l'extrémité des tubes pouvaient également influencer sur l'émission [67]. Les auteurs ont alors recours à une méthode de purification par un bain d'acide nitrique (HNO_3) pour s'affranchir de l'influence des nanoparticules métalliques. Ainsi en comparant avec des nanotubes non purifiés, l'émission est caractérisée par une stabilité qui s'est accrue.

Concernant les nanotubes multifeuillets de type CB_x , Charlier et coll. montrent que ce type de nanotube pourrait améliorer l'émission par effet de champ en comparaison avec des nanotubes de carbone [68]. Ce phénomène est prédit en raison de la présence préférentielle du bore aux extrémités de surface (pointe) du nanotube et qui pourrait induire une augmentation de la densité d'états proche du niveau de Fermi. Expérimentalement, les auteurs montrent que ces nanotubes de type CB_x synthétisés par arc-électrique, sont caractérisés par une émission par effet de champ relativement stable à une faible valeur de champ d'allumage (1.4 $V/\mu m$) par comparaison avec des nanotubes de carbone mono- et multifeuillets (respectivement 2.8 et 3.0 $V/\mu m$) dont les mesures ont été réalisées sous les mêmes conditions.

Il est également attendu que les nanotubes de type CN_x devraient conduire à de bonnes propriétés émissives et de conduction suite à une augmentation de la densité des porteurs de charge (électrons) et à la présence de nouveaux états de conduction corrélés au dopant et proche du niveau de Fermi. Le tableau 1.2 présente un résumé des propriétés émissives de films constitués de ces nanotubes en comparaison avec

des nanotubes de carbone.

	E_{to} (V/ μ m)	Densité de courant (mA/cm ²)	Réf.
C-SWNT	1.5	10	[69]
C-MWNT	2.6	10	[70]
CN_x -MWNT	2	200-400	[71]
CN_x -MWNT	1.5	80	[12]
CN_x -MWNT	1.42	20	[72]

Tab. 1.2.: *Caractéristiques émissives de films de nanotubes de carbone mono- et multifeuillets et de type CN_x multifeuillets (E_{to} : Champ d'allumage).*

1.5.4.2. Phénomène de photoluminescence (PL)

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs. Son principe consiste à observer la réponse lumineuse d'un matériau après l'avoir excité avec une lumière, le plus souvent monochromatique : on excite un électron de la bande de valence vers un état inoccupé dans la bande de conduction ou vers des niveaux dans le gap. L'émission d'un photon est alors détectée lors des recombinaisons. Elles peuvent s'accompagner d'un phonon ou dans certains cas rares, d'un électron Auger.

On retrouve dans la littérature différentes études réalisées sur des nanotubes de type C-B-N utilisant différentes longueurs d'ondes laser et par conséquent ne sondant que des zones proches de la bande de valence ($\lambda \geq 500$ nm) ou plus étendues vers la bande de conduction ($\lambda \leq 300$ nm). A ce jour l'interprétation des signaux de photoluminescence n'est pas une tâche aisée en raison de divers phénomènes pouvant exister lors de l'excitation, de la structure électronique et des effets excitoniques peu connus et plus particulièrement sur des systèmes ternaires de type C-B-N.

On citera les travaux de Zhi et coll. sur ce phénomène de photoluminescence appliqué aux nanotubes de type C-B-N [73]. Deux types de laser sont utilisés :

- Laser Ar^+ émettant à une longueur d'onde de 488 nm
- Laser He-Cd émettant à une longueur d'onde de 325 nm

A partir des mesures, les auteurs notent un phénomène de photoluminescence stable et intense : bande de lumière bleu-violette par excitation avec le laser He-Cd ($E_{photons}$: 3.14 - 2.55 eV). Ils interprètent ce phénomène comme une transition inter-bande directe, et bande de lumière jaune-verte par excitation avec le laser Ar^+ ($E_{photons}$: 2.13 - 3.14 eV) correspondant à une transition inter-bande indirecte. Une même étude a été menée par la même équipe sur des nanotubes de carbone synthétisés suivant les mêmes conditions. Aucun signal de photoluminescence n'a été observé ce qui prouve que les signaux obtenus pour le cas des C-B-N sont relatifs à leur structure électronique.

De plus, les analyses décrivent une structure de bande similaire pour chaque échantillon contenant des nanotubes de type C-B-N, et que le niveau de Fermi est fortement sensible à la concentration en atomes de bore et d'azote introduits dans le réseau hexagonal et à la non homogénéité de la composition chimique le long de l'axe du nanotube.

Un spectre de photoluminescence a également été réalisé par Yu et coll. sur un échantillon contenant une forte densité en nanotubes et nanofibres de stoechiométrie $B_{0.34}C_{0.42}N_{0.24}$ [74]. La température d'analyse est de 4.2 K avec une source excitatrice de type laser Ar^+ ($\lambda = 514$ nm) de densité de spot ~ 5 W/cm². A cette longueur d'onde dans le visible, les auteurs ne peuvent sonder que des niveaux proche en énergie du haut de la bande de valence. Néanmoins la bande de lumière observée se situe autour de 1.01 eV. Les auteurs s'appuient alors sur un rapprochement avec les résultats obtenus pour des nanotubes de type BC_2N de chiralité (2,2), par les calculs de structure de bande montrent qu'ils possèdent une transition

inter-bande directe de 1.28 eV [6].

Enfin, on notera les études réalisées de photoluminescence résolue en temps par Wu et coll. sur des structures nanotubulaires sandwich de type C/BN/C [75]. Les sources laser Ti :Saphir et Ar émettent respectivement à des longueurs d'onde de 267 nm et 244 nm. Les auteurs interprètent le signal de PL comme la réponse d'un processus de recombinaison de charges dominé par une recombinaison rapide apparaissant entre les feuillets de BN plutôt qu'à une bande de défauts.

2. Synthèse des connaissances actuelles

Contents

2.1. Présentation des différents matériaux	23
2.1.1. Le système B-C	23
2.1.2. Le système C-N	25
2.1.3. Le système B-C-N	28
2.2. Les techniques utilisées pour la synthèse des nanotubes hétéroatomiques .	32
2.2.1. Synthèses par voie directe à basse température	32
2.2.2. Synthèses par voie directe à haute température	38
2.2.3. Synthèses par voie indirecte	40

Les nanotubes hétéroatomiques peuvent être considérés, d'un point de vue chimique, comme des composés hétéroatomiques ayant une structure géométrique qui leur confèrent des propriétés électroniques particulières. Il convient donc de s'intéresser en premier lieu aux composés hétéroatomiques de façon générale. En effet, de part leur nature (composition chimique et structure électronique) voisine de celle des nanotubes, une bonne compréhension de leur mécanisme de formation et de leurs propriétés est susceptible de nous renseigner sur celles des nanotubes.

Le but de ce chapitre est de pouvoir, d'une part, faire un état de l'art des systèmes hétéroatomiques existants et stables. Et d'autre part, d'identifier les mécanismes qui sont susceptibles d'intervenir, en partie, dans le processus de formation des nanotubes. Il sera également question des propriétés de ces composés en fonction de leur différences structurales et chimiques, le but étant d'identifier par similitude les propriétés probables des nanotubes. Dans un second temps, les connaissances en qualité de synthèse de nanotubes de C et de BN présentées dans le chapitre précédent, ainsi que ceux exploités pour les composés hétéroatomiques nous permettront d'aborder les différentes méthodes de synthèses envisageables pour l'obtention de nanotubes hétéroatomiques.

Il sera fait allusion dans ce chapitre à des modèles de liaisons C-N, C-B et B-N au sein d'un réseau graphitique. Les modèles proposés pour la configuration chimique de N, B avec C ou N avec B sont nombreux et une assignation "conventionnelle" des signatures spectroscopiques réalisées pour des molécules accueillant ces conformations sont les suivantes :

1. la liaison de type PYRIDINIQUE : l'azote est liée en coordination planaire sp^2 à deux atomes de C.
2. la liaison de type PYRROLIQUE : l'azote, également en substitution, occupe un site pentagonal et se trouve en coordination sp^3 .
3. la liaison de type GRAPHITIQUE : l'azote est en coordination sp^2 et se substitue simplement à un atome de C ou de B. De même pour le bore se substituant à une atome de C.

Ces signatures spectroscopiques sont détaillées dans la section 5.2.6.4 de la partie II.

2.1. Présentation des différents matériaux

2.1.1. Le système B-C

Si l'on s'en réfère au diagramme de phase B-C (cf. annexe A), on note la solubilité du bore dans le carbone et qu'ils peuvent former des structures cristallines parfaitement stable. Par ailleurs, le bore est voisin du carbone, avec trois électrons de valence. Ce manque d'électrons par rapport à la règle de l'octet

lui fait préférer des structures atomiques à 12 atomes, icosaédriques, dans lesquelles chaque atome de bore possède cinq voisins. Les solides riches en bore adoptent donc deux types de structures atomiques : celles qui conservent la symétrie icosaédrique ou celle dans lesquelles l'icosaèdre à 12 atomes est légèrement déformé, et s'empile régulièrement. Par ailleurs, d'un point de vue théorique, des simulations *ab-initio* réalisées par Blase et coll. prédisent la ségrégation du bore en domaines de stoechiométrie de type BC_3 [65]. Plus précisément, Tomanek et coll. ont montré que trois structures planaires sont possibles, qui incorporent le bore sous forme d'atomes isolés soit sous forme de paire B-B [76]. D'un point de vue expérimental, il a été montré que les alliages de type BC ont d'intéressantes propriétés électroniques. En particulier, une modulation de la bande interdite a été observée entre 0.7 et 2.2 eV en fonction du rapport B/C [77, 78].

2.1.1.1. Le carbure de bore

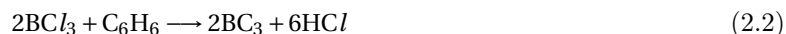
Le diagramme de phase B-C présente l'existence de composés définis tels que le B_4C et le BC_3 . Par ailleurs, des films de carbure de bore ont pu être synthétisés avec des rapports B/C variant de 0 à 10. Ces composés présentent un comportement de semi-conducteur avec une bande interdite expérimentale comprise entre 0.4 et 1.1 eV [79]. Contrairement aux propriétés structurales ou de vibration du réseau, les propriétés optiques des composés riches en bore ont été très peu étudiées.

Le carbure de bore B_4C est également largement utilisé industriellement pour ses propriétés mécaniques. D'une très grande pureté, il est classé troisième parmi les matériaux les plus durs. D'une grande inertie chimique, c'est un matériau hautement réfractaire ($T_{fusion}^{\circ} = 2450^{\circ}C$). L'élaboration industrielle du B_4C s'effectue par arc-électrique par réaction entre l'oxyde de bore et le graphite à $2300^{\circ}C$ selon la réaction chimique suivante :



Une alternative aux techniques à haute température utilisées pour la synthèse des carbures de bore est proposée par Mondal et coll. [80]. Les auteurs présentent la pyrolyse à basse température ($\leq 900^{\circ}C$) de précurseurs polymériques à base de carbone et de bore et qui donnerait, après pyrolyse le composé B_4C . Le précurseur est obtenu par réaction de l'acide borique (HBO_3) avec l'alcool polyvinylique $(C_2H_4O)_n$. La pyrolyse est ensuite effectuée sous air à pression atmosphérique entre 400 et $800^{\circ}C$. Les produits de synthèse sont analysés d'un point de vue chimique par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier et d'un point de vue structural par diffraction par les rayons-X. Les analyses attestent de la présence de B_4C possédant une structure cristalline orthorhombique avec des paramètres de maille expérimentaux de valeur $a = 35.25 \text{ \AA}$, $b = 17.55 \text{ \AA}$ et $c = 4.86 \text{ \AA}^1$.

On trouve également dans la littérature la forme hexagonale du BC_3 obtenue expérimentalement par Kouvetakis et coll. selon la réaction chimique suivante [81] :



à $T \geq 800^{\circ}C$.

Le composé est constitué de plusieurs feuillets adjacents de faible interaction car distants de 3.35 Å. Un modèle ayant privilégié les liaisons C-C et C-B (plus stables énergétiquement que B-B) est proposé sur la figure 2.1. Les résultats théoriques de Miyamoto et coll. et Tomanek et coll. [82, 76] sont réalisés par l'utilisation de calculs *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA) pour obtenir les propriétés structurales de cette structure hexagonale plane. Leurs résultats indiquent qu'un feuillet de BC_3 se comporte tel un semi-conducteur à gap indirect avec une largeur de gap de 0.66 eV. De plus, le comportement métallique du composé est comme pour le graphite, obtenu par l'effet de couplage des feuillets adjacents.

¹Paramètres de maille du B_4C issus des fiches JCPDS (n° 26-232) : $a = 35.90 \text{ \AA}$, $b = 17.65 \text{ \AA}$ et $c = 5.09 \text{ \AA}$

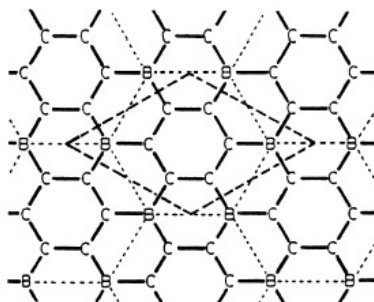


Fig. 2.1.: *Modèle d'une structure hexagonale de composition BC_3 , par Kouvetakis et coll. dont la maille élémentaire est constituée de 6 atomes de carbone et de 2 atomes de bore [81].*

2.1.2. Le système C-N

C'est en 1989, à partir des études théoriques de Liu et Cohen sur l'influence de l'azote dans des solides covalents de type C-N que la synthèse de ce genre de composé a réellement pris son essor [83]. Bien avant cela, en 1979, Cuomo et coll. réalisaient les premiers essais de synthèse par déposition en phase vapeur de films de type C-N [84]. Les auteurs ont eu recours à la technique de pulvérisation magnétron d'une cible de carbone sous une atmosphère azotée. Les produits de synthèse ainsi obtenus sont de type paracyanogène.

2.1.2.1. Les films minces de type CN_x

Toute sorte de techniques et spécialement des méthodes chimiques et physiques de dépôt en phase vapeur ont été utilisées pour arriver à incorporer de l'azote dans le réseau du graphite ou du carbone amorphe. On notera également des méthodes de traitement post-synthèse pour l'obtention de films CN_x . Une revue complète et détaillée des techniques de synthèse est donnée par Muhl et Mendèz [85].

En dépit de toutes les techniques de synthèse existantes et ayant été testées, les films à forte teneur en azote ne sont pas facilement réalisables. En effet, les articles indiquant des taux record pouvant excéder les 40 % at. sont très rares [85, 86]. De plus, la plupart des efforts aboutissent majoritairement à des microstructures amorphes voire parfois de clusters cristallins de taille nanométrique inclus dans la matrice amorphe.

De nombreux efforts ont été consentis dans le but de trouver un moyen d'augmenter la concentration en azote au sein des films. En règle générale, la teneur en azote est censée augmenter en fonction de la quantité d'azote présente en phase gazeuse lors de la synthèse. Dans la plupart des techniques utilisées la source azotée est N_2 . Hellgren et coll. ont montré qu'en dépit de la quantité d'azote présent lors de la synthèse, la concentration en azote dans les films atteint une valeur limite de ~ 30 % at. et ce, même lorsque le flux d'azote augmente [87]. Leur interprétation de ce phénomène est que N_2 est une molécule très stable et ne réagit pas facilement avec les atomes de carbone. Par contre, sa dissociation en azote atomique peut favoriser la réactivité. La température du substrat peut également avoir une influence mais la plupart des expériences pour la croissance des films minces ont été réalisées à basse température (100-600°C) et sous un flux de N_2 relativement important.

Sjöström et al décrivent la synthèse de films de composition $CN_{0,2}$ obtenus par pulvérisation magnétron réactive (RF). Les films ainsi synthétisés présentent une microstructure de type fullérène d'aspect incurvée due à l'incorporation des pentagones dans la structure hexagonale graphitique plane [88]. Des calculs d'énergie totale ont montré que la formation de pentagones est un processus énergétiquement favorable lorsque le système graphitique est en présence d'atomes d'azote [89].

Chen et coll. présentent également la synthèse par pulvérisation de faisceau d'ions Ar d'une cible biomoléculaire (azaadénine $C_4N_6H_4$ ou adénine $C_5N_5H_5$) [90]. Les films ainsi synthétisés présentent un rapport azote/carbone ~ 0.5 , bien inférieur au rapport N/C contenu dans la cible. Ils notent également

l'absence à l'aide de la spectroscopie Raman de liaisons $C\equiv N$, qui une fois ionisé (CN^-) est hautement toxique.

On trouve également dans la littérature le composé de stoechiométrie C_5N obtenu expérimentalement par Kouvetakis et coll. selon la réaction chimique suivante [81] :



à $T \geq 680^\circ C$. Le composé est constitué de plusieurs feuillets adjacents de faible interaction car distants de 3.52 Å. Les auteurs notent également une perte de la graphitisation et du caractère sp^2 des liaisons lorsque la teneur en azote augmente dans la structure. A plus haute température, $980^\circ C$, la structure se rapproche plus d'une structure type graphitique, la composition chimique devient $\sim C_{14}N$ avec une distance inter-plans de 3.43 Å.

La problématique de la sous-stoechiométrie en azote peut être expliquée par des mécanismes qui induisent son départ de la structure. S'agissant d'azote moléculaire comme espèce labile (à noter la haute énergie de la liaison triple $N\equiv N$, $\Delta H_f^\circ(N_2)=942 \text{ kJ.mol}^{-1}$), un modèle CN_2 dans la structure pyrite (FeS_2) a été étudié très récemment par Betranhandy et Matar [91]. En effet il est représentatif de paires N-N dans des lacunes octaédriques du réseau cubique à faces centrées de carbone. Les auteurs s'intéressent à la variation du paramètre cristallin autour de la valeur calculée à l'équilibre qui donne lieu à une courbe $E=f(V)$ (énergie totale, volume) dont l'allure dénote un comportement élastique et permet de calculer un module de compressibilité de 405 GPa, comparable à celui de BN-c (396 GPa). Pour $a \geq 4.3 \text{ \AA}$, le régime est non élastique et l'on observe une diminution de la distance N-N à mesure que le paramètre cristallin augmente, jusqu'à atteindre des valeurs proches de celle de N_2 moléculaire. La structure est très instable dans ce régime et donc favorable au départ de N_2 . De plus, plus la distance C-N est grande, plus le transfert de charge entre carbone et azote est faible (affaiblissement de la liaison), d'une part et plus la paire d'atomes d'azote présente une densité électronique proche de celle de la molécule N_2 , d'autre part. Ceci pourrait expliquer *in fine* le dégagement d'azote des couches de carbonitrures. Enfin, l'étude des propriétés de liaison chimique permet d'affirmer que la liaison N-N est déstabilisante pour la structure, contrairement à la liaison C-N, confirmant ainsi la tendance de l'azote à se constituer en entités N_2 .

2.1.2.2. Les composés C_3N_4 à caractère fortement covalent

La liaison C-N, plus courte que C-C demeure cependant très covalente malgré la différence d'électro-négativité entre C et N. Ainsi la composition C_3N_4 dans sa variété β hexagonale, a été étudiée dans le cadre de calculs DFT et a été prédite pour être un ultra dur avec des propriétés mécaniques voisines de celles du diamant et supérieures à celles du nitrure de bore cubique BN-c (*i.e.* composés ultra durs les plus connus et utilisés).

Les études sur le composé C_3N_4 en tant que matériau ultra-dur ont été initiées par Liu et Cohen [83]. La dureté d'un matériau peut être définie comme la faculté de résister à une déformation plastique ou élastique sous l'influence d'une charge extérieure. Dans le cas d'un solide idéal, un monocristal sans aucun défaut, la dureté peut être décrite qualitativement en terme de module d'élasticité volumique. Ce dernier et la dureté du matériau sont fortement dépendantes du volume molaire, de la nature des liaisons chimiques et de la structure du cristal. Ainsi, pour former un matériau dur, les atomes constituant le cristal doivent être relativement petits en taille de telle sorte à être bien compactés et former entre-eux, de fortes liaisons covalentes dans un arrangement tri-dimensionnel. En 1985 Cohen développe une formule empirique pour le calcul du module d'élasticité volumique (M , en Pa) d'un solide tétraédrique covalent [92] :

$$M = \frac{N_c}{4} \frac{19.71 - 2.20\lambda}{d^{3.5}} \quad (2.4)$$

où N_c est le nombre de coordination moyen, d la longueur de la liaison en Å et λ l'ionicité, un paramètre empirique qui varie de 0 à 2 et qui dépend de la polarisabilité de l'atome ².

² $\lambda = 0$ pour les matériaux de groupe IV, $\lambda = 1$ pour les matériaux de groupe III et V, $\lambda = 2$ pour les matériaux de groupe

A partir de cette formule empirique Liu et Cohen prédisent que l'hypothétique composé $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, composé d'atomes de carbone en conformation tétraédrique et d'azote en coordinence sp^3 , possède un module d'élasticité volumique au voisinage de 427 GPa, *i.e.*, proche de celui du diamant (443 GPa). La phase cristalline $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ ($a = 6.36 \text{ \AA}$, $c = 4.648 \text{ \AA}$) possède une structure analogue à celle du composé $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ où les atomes de silicium ont été substitués par des atomes de carbone (cf. figure 2.2). A l'issu des études réalisées sur les stabilités relatives des différentes variétés bi- et tri-dimensionnelles de C_3N_4 on notera l'existence dans la littérature des phases : cubique [93] et phase α (3D) [94] et une phase zinc blende ou pseudo-cubique (3D) et graphitique (2D) [95] (cf. figure 2.2).

Plus tard, les calculs *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par Mattesini et coll. ont prédit des propriétés physiques exceptionnelles aux réseaux covalents formés d'atomes de carbone et d'azote : une forte dureté, un caractère semi-conducteur à grand gap et une forte conductivité thermique [96]. On présente dans le tableau ci-dessous à titre comparatif avec $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, les modules d'élasticité volumique calculés et mesurés de différents composés [83, 97] :

Composés	d (Å)	λ	M_{calc} (GPa)	M_{exp} (GPa)
Diamant	1.54	0	435	443
c-BN	1.56	1	369	367
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	1.74	1/2	265	256
$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$	1.47	1/2	427	-

Tab. 2.1.: Valeurs calculées et mesurées du module d'élasticité volumique pour différents composés.

Outre ses hypothétiques propriétés mécaniques, les composés de type C_3N_4 présentent également d'intéressantes propriétés électroniques et optiques. Plusieurs études théoriques ont été menées indiquant une bande interdite de type indirect et de largeur comprise entre 2.1 et 3.85 eV [83, 93], faisant de ces composés de bons isolants et possédant la particularité d'être transparent dans le visible. La structure graphitique $g\text{-C}_3\text{N}_4$ est quant à elle prédite pour présenter des propriétés de semi-métallique tout comme le graphite pur.

La première synthèse réalisée avec succès de C_3N_4 sous forme cristalline est présentée par Haller et coll. dès les années 1990 [98]. Le dépôt est réalisé sur un substrat de Si/Ge par pulvérisation radio-fréquence sous une atmosphère de N_2 . En comparant les analyses réalisées par rayons X et diffraction électronique qui donnent une valeur de distance inter-réticulaire proche de la valeur théorique du composé $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, ils concluent que de petits grains de $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ sont présents à proximité du substrat de Si (100). La concentration en azote sur tout le film est de l'ordre de $\sim 40 \%$ at., soit un taux d'occupation en volume des grains de $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ de seulement 5 %. La méthode d'élaboration la plus utilisée actuellement pour la synthèse par voie directe de ce composé est la technique mécano-chimique dite de "ball-milling" (broyage en présence de billes métalliques). Des études récentes ont présenté la possibilité de synthétiser ce composé [99, 100]. On citera le travail de Yin et coll. qui par une réaction mécano-chimique ont pu synthétiser des grains de $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ de dimension supérieure à la dizaine de nanomètre [101]. La technique de synthèse consiste à broyer de la poudre de graphite jusqu'à l'obtention de grains de taille nanométrique. Cette poudre est ensuite plus fortement broyée par la technique de "ball-milling" sous une atmosphère d'ammoniaque. Lors d'un recuit, la forme du composé $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ passe d'une forme d'éclats à une forme sphérique. Ces produits ainsi obtenus sont analysés par diffraction par les rayons-X, par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier et microscopie électronique en transmission.

2.1.2.3. Les azafullérènes

Découverts en 1985, les fullérènes (C_{60}), constitués exclusivement d'atomes de carbone insaturés, sont des condensats d'hexagones et de pentagones arrangés selon une forme sphérique [102]. C'est en 1995 que le premier hétérofullérène C_{59}N et son dimère $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ furent observés [103]. Ont suivi des calculs de chimie quantique et des mesures de spectroscopies d'absorption optique et de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons qui ont mis en évidence le caractère non-métallique de cet hétérofullérène. Il

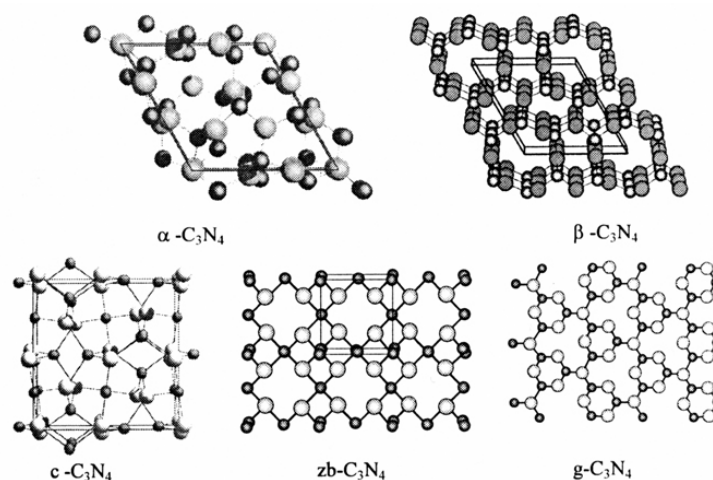


Fig. 2.2.: Structures du composé C_3N_4 selon différentes phases [87]. L'azote et le carbone sont respectivement représentés par les cercles blancs et noirs

possède un gap de 1.4 eV contre 1.8 eV pour la molécule de C_{60} à l'état solide.

Un nouveau type de matériau dérivé de la molécule de C_{60} a été synthétisé par l'incorporation d'atomes d'azote dans des molécules de fullérènes emboîtées les unes dans les autres [104]. La synthèse a été réalisée par pulvérisation magnétron, une source d'ions bombarde et pulvérise une cible de graphite (cathode) dans une enceinte contenant un mélange d'argon et 10 % de diazote à 0.4 Pa. Le porte substrat (Si(100) et NaCl) est quant à lui relié à la masse et chauffé entre 200 et 450°C lors de la synthèse. L'observation par microscopie électronique montre que le dépôt est constitué d'un agglomérat compact de structures en "nano-oignons". Ces derniers sont composés en moyenne d'une dizaine de couches atomiques sphériques concentriques pour un diamètre de l'ordre de 6 à 8 nm. Les analyses chimiques réalisées par spectroscopie de perte d'énergie des électrons résolue spatialement ont mis en évidence la localisation préférentielle de l'azote au centre des "nano-oignons". Une quantification élémentaire a permis d'estimer la teneur en azote à 20 % at. A partir de ces analyses, des simulations numériques ont été réalisées pour modéliser une molécule ayant les particularités observées expérimentalement. La stabilité de la molécule de type $C_{60-2n}N_{2n}$, avec un maximum pour $N = 6$ a ainsi été prédite. Ainsi la molécule d'aza-fullérène serait présente au coeur de ces structures à la forme de "nano-oignons" (cf. figure 2.3).

La méthode arc-électrique a également permis la synthèse d'hétérofullérènes de type CN_x [105]. Les analyses par spectrométrie de masse suggèrent la présence de petites molécules d'hétérofullérènes composées de 40 à 50 atomes. La structure de ces molécules a été étudiée par de calculs de chimie quantique semi-empiriques et les résultats indiquent que la substitution des atomes de carbone par des atomes d'azote stabilise la formation de molécules de fullérènes de petit diamètre. De plus, l'azote a tendance à former des structures riches en pentagones et plus particulièrement dans les systèmes de faible diamètre [104]. Enfin, la molécule la plus stable calculée serait de composition $C_{33}N_9$.

2.1.3. Le système B-C-N

Les théoriciens et expérimentateurs ont également considéré des phases présentant une grande dureté et des enthalpies de formation favorables à leur synthèse à base de B, C, N. Le diagramme de phase ternaire C-B-N présenté en annexe A indique l'existence d'une phase ternaire stable mais également un effet de ségrégation entre C et BN. Les boronitrides de carbone, notamment de structures 3D, ont entraîné de nombreuses réflexions sur la base de critères énergétiques (énergies de liaisons stables favorisant B-N et C-N sur B-C par exemple), de forte covalence et de distances interatomiques courtes. En examinant les stabilités relatives et les valeurs calculées des modules d'élasticité et de compressibilité, on notera une des phases qui a été particulièrement étudiée : BC_2N . Sa dureté telle que prédite théoriquement est telle

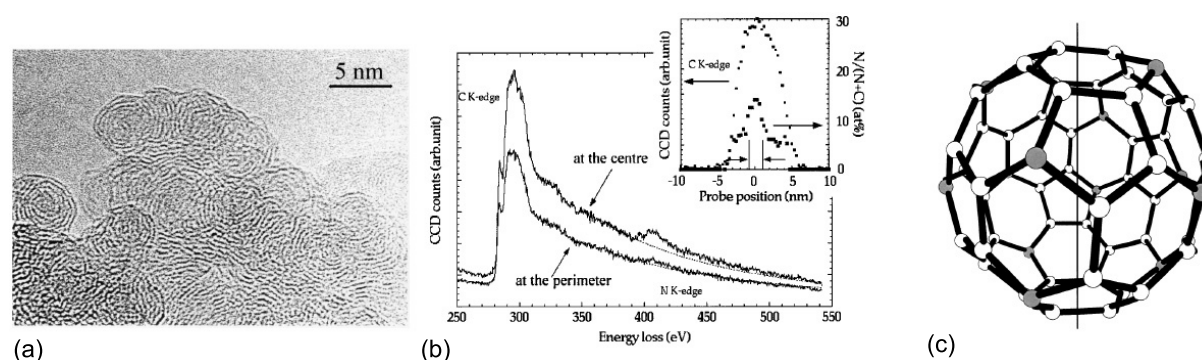


Fig. 2.3.: (a) Image de microscopie électronique en transmission d'un agglomérat compact composé de structures en "nano-oignons". (b) Analyse locale par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons résolue spatialement d'un "nano-oignon". (c) Simulation théorique d'une molécule d'aza-fullérène ($C_{48}N_2$) [104].

qu'elle pourrait remplacer le BN cubique ou le diamant dans différentes applications mécaniques. En outre, contrairement aux CN_x , l'enthalpie molaire standard de la réaction de formation a été évaluée comme étant exothermique. Ce résultat original serait en faveur du dépôt de BC_2N sous forme cristalline dans des conditions de température et pression relativement faibles (CVD, PVD) par rapport aux nitrures de carbone et contrairement aux CN_x dont les dépôts sont pour la plupart amorphes.

2.1.3.1. Les films minces de type $B_xC_yN_z$

Les films minces ternaires B-C-N possèdent un potentiel non négligeable. D'une part, ils sont facilement synthétisables sous forme amorphe, d'autre part ils possèdent des propriétés s'apparentant à celles du BN cubique (c-BN) et du diamant. En considérant l'éventail assez large des concentrations possibles en éléments bore, carbone et azote dans les films de B-C-N, les propriétés physiques sont tout autant susceptibles d'être modifiées. Les techniques de dépôt chimique et physique en phase vapeur respectivement CVD et PVD ont été largement employées pour la synthèse des films, bien que la technique CVD ne puisse produire des films C-B-N cristallin et à forte teneur en azote [106]. On notera les composés C-B-N de type BC_2N (que l'on présentera plus longuement au prochain paragraphe) [107], BC_3N [108] et BC_6N (dont un arrangement atomique est présenté figure 2.4) [109] et BC_4N [97].

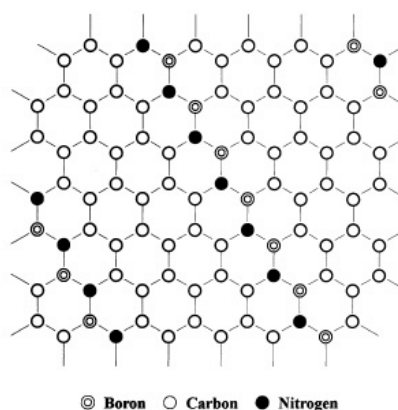


Fig. 2.4.: Arrangement atomique possible pour un réseau hexagonal de composition BC_6N .

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) assistée par micro-ondes a été utilisée par Stanishvsky et coll. pour la synthèse de films B-C-N amorphe et B_2CN_4 cristallin de 0.1 à 7 μm d'épais-

seur [110]. Les gaz utilisés pour réaliser la décomposition chimique sont NH_3 , CH_4 , B_2H_6 et H_2 à une température de 800-1350°C sous une pression de 9-12 10^3 Pa. Les films synthétisés aux plus faibles valeurs de la température apparaissent moins homogènes et possèdent une structure amorphe comparée à ceux réalisés à une température supérieure à 900°C. Les analyses chimiques montrent que la stoechiométrie initiale en éléments C, B et N diffère grandement de la stoechiométrie du film C-B-N final. La composition chimique du dépôt amorphe est relativement homogène en surface et en volume du film, contrairement au dépôt polycristallin qui lui exhibe une forte non-uniformité de la distribution des éléments en surface comme en volume, laissant présager des effets importants de ségrégation. Typiquement, les auteurs identifient plusieurs phases, notamment la phase polycristalline du diamant dopé au bore. La technique se révèle être assez délicate pour la réalisation de films C-B-N cristallin et uniforme, et est plus adaptée à la croissance de films amorphes de composition chimique modulable et uniforme.

Plus récemment la technique CVD assistée par plasma utilisée par Kimura et coll. a permis de synthétiser des films BCN avec différentes concentrations en carbone [111]. Cette expérimentation a pour but d'étudier l'influence de la concentration en C par rapport à celles de films de BN sur les propriétés électroniques et plus particulièrement d'émission de champ. La synthèse consiste à vaporiser dans l'enceinte du four du gaz réactif de type BCl_3 , CH_4 et N_2 ainsi que le gaz vecteur H_2 . La température du substrat est de 650°C.

La technique de pulvérisation par radio fréquence (RF) d'une cible de B_4C sous une atmosphère mixte d'azote et argon a été utilisée par Essafti et coll. pour la synthèse de films de type C-B-N déposés sur substrat de silicium. Les techniques d'analyse ont permis de détecter la présence des éléments C, B et N et plus particulièrement de la présence de liaisons de type B-N et C=N. Les auteurs observent également une influence de la puissance RF qui lorsqu'elle augmente, induit une augmentation de la concentration en B et une diminution de la concentration en C et N. Ce comportement peut être lié à la formation de CN^+ dans le plasma pour une très forte puissance de la RF. Ajouté à cela, la forte proportion d'atomes de bore entraîne une forte contribution de nitrure de bore dans les films C-B-N.

Johannssen et coll. ont développé la technique de pulvérisation magnétron séquentielle pour la croissance de multicouches de type $\text{CN}_x/\text{BN}:\text{C}$ sous forme de fullérènes [112]. La méthode consiste à pulvériser des cibles de graphite pyrolytique et de carbure de bore (B_4C) sous une atmosphère mixte d'argon et d'azote gazeux. La première phase de croissance consiste à faire croître une couche mince de CN_x contenant 25 % at. d'azote ($\text{CN}_{0,33}$) à une vitesse de 2 nm par minute puis la seconde phase consiste à faire croître la couche mince de $\text{BN}:\text{C}$ à une vitesse de 2.6 nm par minute. La composition de la seconde couche est constituée respectivement de ~ 35, ~ 50 et ~ 15 % at. des éléments B, N et C. La structure ainsi obtenue présente une forte élasticité avec ~ 90 % de récupération élastique après 3 à 10 mN de charge exercée.

Des analyses par diffraction et d'absorption par les rayons-X (resp. XRD et XAS) sur un film d'alliage ternaire de type $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ ont été menées par Ray et coll. [113]. Les films ont été obtenus par pulvérisation magnétron de cibles de graphite et de h-BN sous une atmosphère d'argon ionisé. La technique XRD révèle la présence locale de liaisons typiques dans des structures de type nitrure de bore, nitrure de carbone et carbure de bore (cf. figure 2.5(a)). Les pics (110) caractéristiques du BC_x et (101) du h-BN indiquent que la structure de type $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ est de structure hexagonale avec une substantielle incorporation d'atomes de carbone dans la structure BN hexagonale. Les figures 2.5(b,c,d) représentent les spectres XAS près du seuil (XANES) des éléments B, N et C. Les analyses des structures fines des seuils K du bore, azote et carbone montrent la présence dans les films de type $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$, de liaisons de type B-N et C-N, C=N, B-C et de structure voisine de h-BN. Les auteurs émettent alors la conclusion que le film de type $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ analysé est un film contenant une phase ternaire homogène plutôt qu'un mélange de phases binaires ayant ségréguées.

2.1.3.2. L'hétérodiamant ternaire BC_2N

La stabilité de la structure lamellaire de stoechiométrie BC_2N a été étudiée par Nozaki et Itoh selon la méthode semi-classique dans laquelle la nature et le nombre de liaison chimique sont pris en compte [62]. Leur méthode consiste à étudier différents modèles contenant un certain nombre d'atomes et possédant chacun différentes tailles de cellules primitives. Les plus petites cellules sont composées de 8 atomes. Dans le cas de la plus petite cellule, la structure la plus stable est celle qui possède des chaînes de liaisons C-C et de liaisons B-N parallèles entre-elles, *i.e.* où le nombre de liaisons C-C et B-N est maximal comparé aux

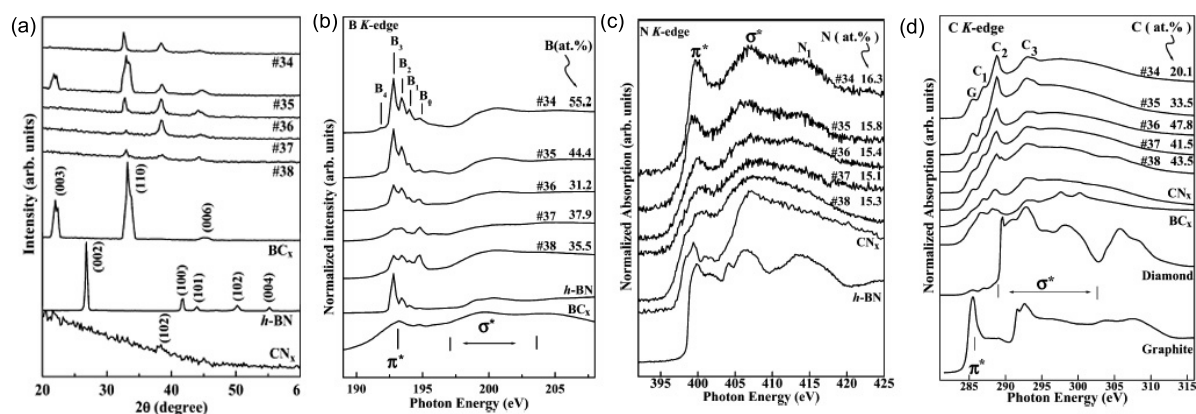


Fig. 2.5.: (a) Clichés de diffraction Rayons-X et Spectres XANES normalisés (b) du seuil B_K (c) du seuil N_K et (d) du seuil C_K , de films $B_xC_yN_z$ avec différentes concentration en bore, azote, carbone et de composés de références : CN_x , BC_x et h -BN [113].

autres cellules polymorphiques de tailles identiques mais à arrangements atomiques différents. Le composé BC_2N étant composé des éléments de groupe III, IV et V, la notion de transfert de charge est susceptible d'avoir un réel sens dans l'étude de ce composé. Les auteurs estiment la quantité de transfert de charge par une méthode empirique qui donne un résultat voisin par rapport à la méthode semi-quantitative de Hartree-Fock. A partir de cela, ils montrent que la structure la plus stable en terme de transfert de charge est la même que celle décrite préalablement. Enfin, à partir de considérations mettant en jeu les énergies de liaison, il apparaît que l'arrangement le plus stable dans une structure contenant 192 atomes est la séparation de phase entre le BN et C sous forme de bande ou d'îlots (cf. figure 2.6).

D'un point de vue expérimental, Kouvetakis et coll. présentent par la technique de dépôt chimique en phase vapeur, la synthèse par voie directe de films BC_2N homogène, selon la réaction chimique suivante [107] :



à $T \geq 800^\circ C$.

Le composé est constitué de plusieurs feuillets adjacents en interaction. Les analyses chimiques par EELS indiquent clairement la présence des éléments C, B et N en hybridation sp^2 . La diffraction par les rayons-X et électronique donnent les valeurs du paramètre de maille $a_0 \sim 2.5 \text{ \AA}$ et une distance inter-plans de 3.4 \AA .

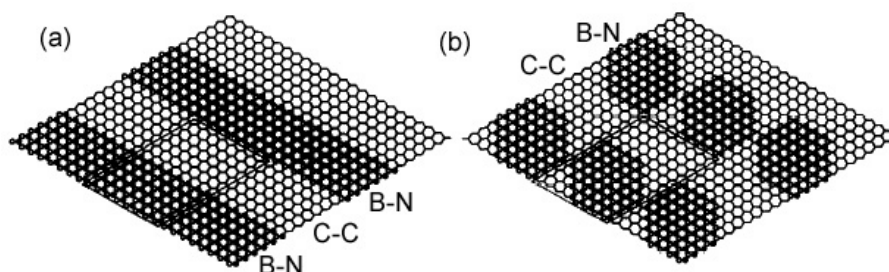


Fig. 2.6.: Deux structures de ségrégation stables sous forme (a) de bandes (b) d'îlots pour BC_2N où chaque cellule primitive contient 192 atomes.

2.1.3.3. Structures dites en "nano-oignons"

Stéphan et coll. ont observé l'apparition de structures sphériques concentriques induites par l'intense irradiation d'électrons à l'aide d'une pointe à émission de champ dans un microscope électronique en transmission sur des films turbostratiques BC_2N et de nitrure de bore hexagonal (h-BN) [114]. Ces structures sont apparentées aux molécules de fullérène et sont décrites comme des structures en forme de nano-oignons du fait de l'empilement de nombreuses couches concentriques. L'irradiation nécessaire pour la transformation est de l'ordre de la minute sous une irradiation 10 à 20 fois supérieure à celle normalement utilisée dans un microscope électronique en transmission (10-20 A. cm^{-2}). Aucune transformation n'a été observée sur des couches amorphes. Le processus commence par un début de courbure des plans en surface et à leur liaison avec les feuilletts adjacents par des forces de Van der Waals. Il se poursuit jusqu'à la courbure complète des feuilletts et à l'obtention de structures sphériques stables 3D. Des analyses chimiques par spectroscopie de pertes d'énergie montrent distinctement la signature des seuils K des éléments B, C et N après irradiation et qui plus est, leur état d'hybridation sp^2 caractéristique d'un réseau hexagonal. Néanmoins, les auteurs notent quelques changements subtils au niveau des structures fines des seuils d'absorption. D'une part, un élargissement du seuil π^* et d'autre part, une perte de la structuration au niveau du seuil σ^* attestant de la faible mise en ordre de la structure irradiée. Enfin, la quantification élémentaire montre une stoechiométrie avant et après irradiation équivalente.

2.2. Les techniques utilisées pour la synthèse des nanotubes hétéroatomiques

Les chapitres précédents ont permis de dresser les bases des connaissances pour la synthèse de nanotubes de C et de BN ainsi que des composés mixtes de type C-B, C-N et C-B-N. A partir de cela, nous apportons dans ce chapitre le détail des procédures expérimentales rapporté dans la littérature pour la synthèse de nanotubes hétéroatomiques. Les stratégies adoptées en qualité de synthèse des nanotubes reposent essentiellement sur deux types de techniques : par voie directe et par voie indirecte. Par voie directe, où les nanotubes hétéroatomiques sont produits *in-situ*, on fera état des techniques dites à basse température où la source de carbone, d'azote et/ou de bore est décomposée à la surface de particules catalytiques métalliques. Puis des techniques dites à haute température où le carbone, azote et/ou bore sont vaporisés puis se recondensent dans une enceinte où existe un fort gradient thermique. Enfin par voie indirecte, où un traitement thermochimique est réalisé sur des nanotubes bruts dans le but de substituer des éléments constituant le tube par des éléments donneurs ou accepteurs d'électrons.

A l'heure actuelle on trouve dans la littérature de nombreuses tentatives réalisées avec succès pour la synthèse de nanotubes hybrides de type CN_x , CB_y et CB_xN_y . Ces expériences font l'objet d'une étude détaillée dans ce chapitre afin de clarifier les limites et les enjeux que nous nous sommes fixés dans cette thèse.

2.2.1. Synthèses par voie directe à basse température

2.2.1.1. Pyrolyse et CVD

Parmi les différentes voies d'élaboration pour la synthèse par voie directe de nanotubes hétéroatomiques, on compte les méthodes dites chimiques. Elles correspondent à des croissances en phase vapeur à basse température pouvant nécessiter la présence d'un catalyseur. On distinguera les techniques de dépôt chimique en phase vapeur de type CVD (chemical vapour deposition), et celles faisant appel à la pyrolyse de précurseurs organiques à base d'éléments carbonés, azotés et/ou borés. La pyrolyse s'effectue généralement dans un four à pression atmosphérique sous un flux d'un gaz neutre ou réactif et à des températures comprises entre 500 et 1200°C.

Synthèse de nanotubes hétéroatomiques de type CB_y Satishkumar et coll. rapportent la synthèse de nanotubes multifeuilletts incorporant du bore pur obtenus par pyrolyse d'acétylène et de diborane

en présence de catalyseur métallique (cobalt) sous un flux de He et de H₂ [115]. Les nanotubes sont compartimentés et de type "bambou" avec une distribution en diamètre comprise entre 30 et 60 nm. Des analyses EELS ont été réalisées avec des tailles de sonde de 10-150 nm et une dispersion en énergie de 0.3-0.5 eV. L'allure des spectres EELS montrent la présence de B et C dans les tubes et que le bore, d'hybridation sp², se substitue au carbone avec une stoechiométrie comprise entre C₂₅B et C₅₀B.

Synthèse de nanotubes hétéroatomiques de type CB_xN_y La technique de pyrolyse a permis à Terrones et coll. la production de nanofibres et de nanotubes de type CB_xN_y [116]. Le réacteur est constitué de deux zones : la première contient le précurseur organique (CH₃CN.BCl₃) et la seconde le catalyseur (cobalt). La montée en température du premier four entraîne la vaporisation du précurseur qui sera entraîné par le gaz vecteur vers la zone contenant les particules catalytiques. Les observations par HRTEM montrent que ces nanotubes possèdent des diamètres compris entre 15 et 250 nm et des longueurs ≤ 10 μm. Les analyses EELS, obtenus avec une taille de sonde de 5 et 10 nm et une dispersion en énergie de 1.022 eV, attestent de la présence des trois éléments C, B et N en substitution dans le réseau hexagonal des nanotubes selon les rapports B :C :N compris entre 30 :55 :15 et 28 :62 :10. Par ailleurs, les auteurs observent une localisation préférentielle du carbone en proximité des particules encapsulées au bout des nanotubes.

Synthèse de nanotubes hétéroatomiques de type CN_x

– Pyrolyse sous atmosphère inerte :

Des nanotubes multifeuillets de type CN_x ont été synthétisés par Sen et al, d'une part par pyrolyse de la pyridine (C₅H₆N) sur des particules de cobalt de 50 nm de diamètre sous une atmosphère réductrice à 700, 850 et 1000°C et d'autre part par pyrolyse de pyridine en présence du métallo-cène : Fe(CO)₅ à 1100°C sous une atmosphère mixte d'argon et d'hydrogène (90-10 %) [117, 118]. Les analyses réalisées par microscopie électronique en transmission montrent la présence de nanotubes multifeuillets présentant pour la plupart une forme dite "conique". Les analyses chimiques par spectroscopie EELS et XPS permettent de déduire une stoechiométrie équivalente à C₁₁N et C₃₈N et ce en fonction de la morphologie des tubes. Par ailleurs, la présence de deux pics N 1s en XPS à 398.5 eV et 401 eV atteste que l'azote n'est pas sous forme gazeuse. En effet, le pic à 398.5 eV est caractéristique de l'azote pyridinique et la signature du pic π* du seuil K de l'azote à 401 eV est caractéristique de l'azote incorporé dans les feuillets de graphène. Enfin, lorsque la température de synthèse augmente, les auteurs observent une disparition du pic de la pyridine et une diminution de la teneur en azote.

Un mode opératoire assez similaire a été réalisé par Nath et coll. [8]. Ils effectuent la synthèse par pyrolyse de pyridine en présence de catalyseurs supportés par un substrat de silicium, de nanotubes de type CN_x multifeuillets et présentant un alignement à l'échelle macroscopique. La synthèse a lieu à 900°C sous un flux mixte d'argon et d'hydrogène, et les catalyseurs utilisés sont le cobalt et le fer. La distribution en diamètre des nanotubes est relativement dispersée, elle est comprise entre 15 et 150 nm, et la stoechiométrie est respectivement de C₁₀N et C₃₃N selon que le catalyseur utilisé est le fer ou le cobalt. Les observations microscopiques révèlent une structure compartimentée de type "conique" avec parfois la présence de particules catalytiques encapsulées dans les compartiments du nanotube. De plus, les analyses XPS montrent un pic à 399 eV caractéristique d'un azote de type pyridinique (hybridation sp² de l'atome d'azote) et à 401 eV la signature caractéristique de l'atome d'azote en substitution atomique dans le réseau hexagonal constituant le feuillet du nanotube.

Lors du travail de thèse de S. Trasobares, des nanotubes multifeuillets de type CN_x ont été synthétisés par pyrolyse catalytique de mélamine (C₃N₆H₆) sous un flux d'argon à 1000°C [17]. Les sources catalytiques utilisées sont le fer et le nickel. Les analyses structurales montrent une structure fortement compartimentée avec une périodicité remarquable le long de l'axe du nanotube telle que l'on peut l'observer sur l'image en champ clair (BF) de la figure 2.7(c). De plus, ils présentent la particularité d'avoir un large diamètre intérieur. La distribution en diamètre de ces nanotubes est comprise respectivement entre 50-100 nm et 60-70 nm à 1000°C et à 850°C. Des analyses chimiques

par EELS spatialement résolues dans un STEM indiquent une distribution inhomogène des éléments carbone et azote dans le nanotube avec une localisation préférentielle de l'azote dans les feuillets interne du nanotube (cf. Fig : 2.7(a,b)). Enfin, la teneur en azote atteint un taux maximal de 13 % at. lorsque le catalyseur utilisé est le nickel.

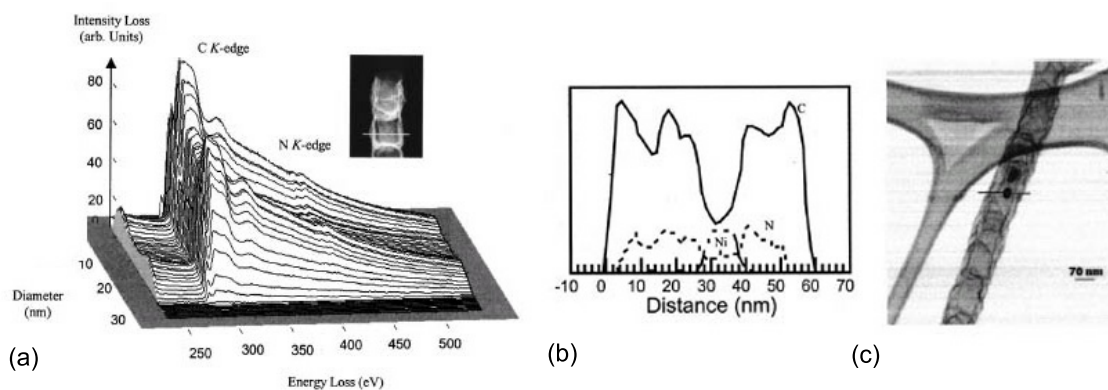


Fig. 2.7.: (a) Spectres EELS issus d'un spectre-ligne sur un nanotube MWNT-CN_x synthétisé par pyrolyse. (b) Profils d'intensités des seuils K du carbone et de l'azote et du seuil L du nickel suivant le spectre-ligne d'un nanotube MWNT-CN_x. (c) Image en champ clair montrant la position du spectre-ligne enregistré sur le nanotube [17].

Une autre étude par Keskar et coll. conclut à la synthèse de nanotubes monofeuillets de type CN_x [119]. Ceux-ci étant obtenus par décomposition CVD d'un mélange de xylène et d'acétonitrile. La concentration en azote dans les nanotubes est estimée par émission de rayons X (EDS) et atteint des valeurs comprises entre 2 et 6 %.

– Pyrolyse sous atmosphère azotée :

Han et al procèdent à la pyrolyse d'un mélange de ferrocène et de molécules de fullérène (C₆₀) à 1050°C avec pour seule source azotée l'ammoniac (NH₃) [120]. Les analyses structurales par microscopie électronique montrent des nanotubes à compartimentation rectangulaire et régulière et à large diamètre intérieur tel que l'on peut l'observer sur la figure 2.8(a). Les nanotubes sont alignés entre eux et possèdent des diamètres compris entre 15 et 70 nm et une longueur inférieure à 50 μm. Les analyses chimiques par EELS attestent que 15 % des nanotubes obtenus possèdent une concentration en azote supérieure à 2.5 % at. distribuée de façon inhomogène le long des nanotubes. Les analyses locales résolues spatialement montrent que l'azote atteint des concentrations plus importantes dans les zones incurvées donnant naissance aux compartiments (10 % at. d'azote) et dans les zones frontalières aux compartiments (6 % at. d'azote). De plus, la signature du pic π* du seuil K de l'azote à 401 eV témoigne de l'hybridation sp² de l'azote et qu'il y a bien eu substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote au sein du réseau hexagonal.

Plus récemment, Kim et coll. mettent en jeu la décomposition thermique de l'acétylène (C₂H₂) sur des particules de nickel supportées de 17 à 58 nm de diamètre et ayant subi un pré-traitement thermique sous un flux d'ammoniac [18]. Le réacteur est maintenu à 950°C sous un flux d'argon. Les nanotubes ainsi synthétisés présentent la particularité d'être alignés et de présenter un diamètre moyen compris entre 23 et 79 nm, de l'ordre de grandeur des particules catalytiques. Les analyses microstructurales révèlent des tubes de morphologie de type bambou. Le pré-traitement du catalyseur par l'ammoniac a une réelle influence sur la croissance des nanotubes sachant que la croissance est relativement sensible à l'environnement gazeux. Il est reconnu que NH₃ se décompose plus facilement que N₂, ce qui aurait pour conséquence d'augmenter la concentration atomique en éléments N et H au sein de l'environnement gazeux entourant les particules catalytiques et de permettre leur

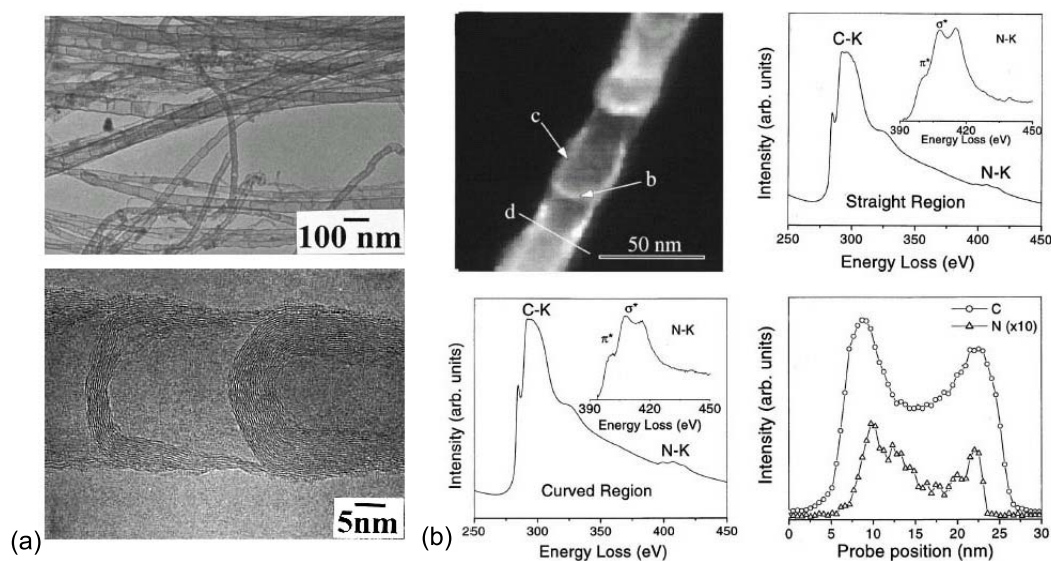


Fig. 2.8.: (a) Images TEM représentatives des nanotubes de type CN_x synthétisés par Han et al (b, i) Image en champ sombre du nanotube analysé, et (b, j) et (b, k) Spectres EELS des zones "b" et "c" indiquées par des flèches. (b, l) Profil de concentration des éléments chimiques carbone et azote suivant la section "d" perpendiculaire à l'axe du tube.

incorporation dans les particules. D'après Jung et coll., une couche de nitrure se forme autour de la particule catalytique après un pré-traitement à l'ammoniac [121]. Cette couche peut alors activer le processus de germination comme l'ont montré les analyses par spectroscopie Auger.

– Pyrolyse sous atmosphère mixte :

De tous les travaux présentés précédemment, aucun n'a intentionnellement pu contrôler la localisation de l'azote dans les feuillets. On citera néanmoins les résultats de Xu et coll. qui par l'utilisation d'un substrat en alumine contenant des canaux de 30 nm de diamètre et de 70 μm de long ont pu synthétiser par CVD des nanotubes composés de façon contrôlée de feuillets contenant essentiellement des liaisons C-C et des feuillets ne contenant que des liaisons C-N [116]. Cette croissance séquentielle est contrôlée lors de la synthèse par l'utilisation de gaz réactifs carbonés et azotés. La première étape de la synthèse consiste à vaporiser du propylène (C_3H_6) qui amorce la croissance de feuillets de carbone pur à 800°C pendant 120 minutes. La seconde étape consiste à vaporiser dans le réacteur CVD de l'acétonitrile (CH_3CN) qui favorisera la croissance des feuillets possédant des liaisons de type C-N. Le substrat subit ensuite un traitement à base d'alcalin (NaOH) afin d'éliminer le substrat en alumine et de ne récupérer que les nanotubes ainsi synthétisés. Les analyses structurales par microscopie électronique en transmission et à balayage montrent que les nanotubes possèdent des dimensions équivalentes aux canaux du substrat et qu'ils soient naturellement alignés. Les analyses chimiques par XPS attestent de la présence des éléments C et N, et par ailleurs de la propriété co-axiale des nanotubes dont les feuillets externes et internes sont respectivement de carbone pur et de type CN_x . La concentration massique en azote est de l'ordre de 3.2-3.5 %.

2.2.1.2. CVD assistée par un aérosol

Cette technique de synthèse couplée à la méthode CVD (dépôt chimique en phase vapeur) présente, en plus des avantages de cette dernière (synthèse à basse température, rendement important en produits, peu coûteuse) l'avantage d'être une technique relativement modulable. Elle a pour but de fabriquer une population très homogène de particules catalytiques de façon à obtenir des nanotubes d'un diamètre le plus homogène possible. Cette technique qui a d'abord été étudiée pour la production de nanotubes de

carbones pur permet de produire des nanotubes hétéroatomiques de façon directe et de pouvoir faire varier les rapports élément A sur élément B et la nature du catalyseur au sein d'un mélange homogène car liquide [122, 123, 124, 125].

Une partie de mon stage de DEA et du travail de thèse de M. Castignolles au LEM³, en collaboration avec le LCVN⁴, s'est appuyée sur l'utilisation de cette technique pour la synthèse de nanotubes de type CN_x [126, 127]. Les résultats sont résumés dans le paragraphe qui suit. L'une des priorités a été d'étudier l'influence de la nature du catalyseur sur la substitution et également l'influence d'un catalyseur supporté comparé à un catalyseur flottant. C'est à l'issue de ce travail et des résultats prometteurs, que nous avons cherché à optimiser cette expérimentation en qualité de substitution en azote et développer l'aspect substitution en bore et azote. Ces résultats feront, respectivement pour le cas des nanotubes C-N et C-B-N, l'objet des parties III et IV.

La technique CVD aérosol utilisée au LCVN lors de la thèse de M. Castignolles permet l'injection des réactifs organiques et du catalyseur sous forme d'un aérosol [128]. La pertinence de ce dispositif a été démontrée pour la synthèse de nanotubes de carbone multifeuillets dopés à l'azote avec un taux de substitution pouvant atteindre 35 % at. localement et 20 % at. en moyenne [9]. Les analyses chimiques par spectroscopie de pertes d'énergie résolues spatialement avec une taille de sonde subnanométrique ont permis d'effectuer une corrélation entre morphologie des tubes et concentration en azote, ainsi qu'une localisation préférentielle de l'azote dans les feuillets internes des nanotubes. De plus, l'environnement de l'azote en terme de liaisons chimiques apparaît très sensible à la concentration locale en azote. L'analyse de la localisation spatiale de l'azote a été réalisée en réalisant des spectres-lignes dont nous énoncerons le principe au chapitre suivant. Deux spectres ligne réalisés sur un même nanotube multifeuillets de type CN_x sont présentés sur la figure 2.9, les profils des concentrations normalisées en carbone et azote montrent la localisation préférentielle de l'azote dans les parois internes du nanotube, et plus particulièrement au niveau des parois qui compartimentent les nanotubes.

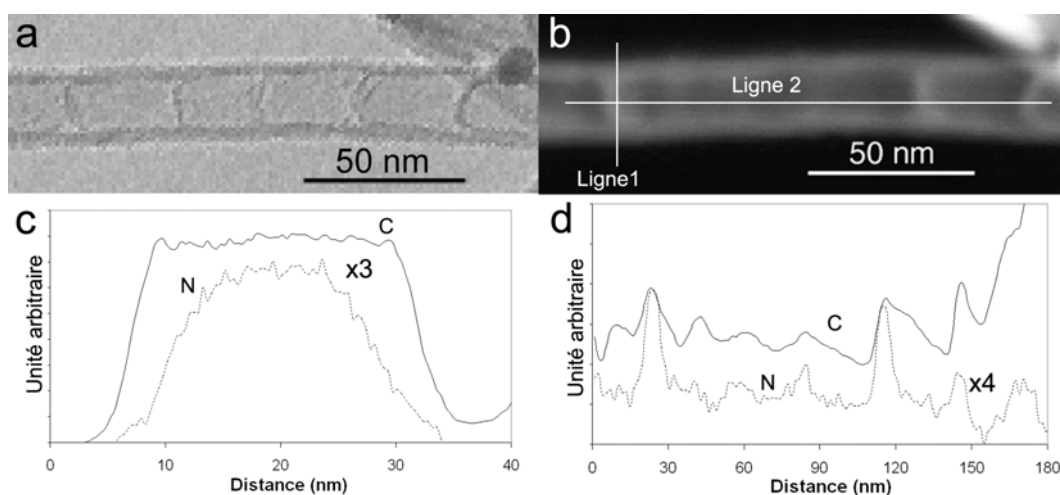


Fig. 2.9.: Deux spectres ligne réalisés sur un même nanotube multifeuillets de type CN_x. (a) Image en champ clair (BF) du nanotube multifeuillets. (b) Image HAADF correspondant à l'image en champ clair. (c) Profils des concentrations normalisées du carbone (trait plein) et de l'azote (pointillés) pour le spectre ligne 1 réalisé perpendiculairement à l'axe du nanotube au niveau de parois qui compartimentent le tube. (d) Profils des concentrations normalisés du carbone et de l'azote le long de la ligne 2, en suivant l'axe du tube [129].

³LEM : Laboratoire d'Etude des Microstructures, ONERA

⁴LCVN : Laboratoire des Colloïdes Verres et Nanomatériaux, Université de Montpellier II

Plus récemment, Tang et coll. présentent la pyrolyse assistée par aérosol d'une solution de diméthylformamide ($\text{HOCN}(\text{CH}_3)_2$) transportée sous un flux d'argon [14]. Le catalyseur à base de fer est déposé sur un substrat à l'intérieur du four et est réduit par un flux hydrogéné. Les synthèses se déroulent entre 700 et 1000°C. Les analyses structurales par TEM révèlent une structure de type bambou avec un diamètre externe des tubes relativement constant (cf. 2.10(a)). Tous les nanotubes sont refermés par une calotte à leur extrémité, où on note parfois la présence de nanoparticules encapsulées. Les nanotubes synthétisés à plus basses températures (Fig : 2.10(a) : 750°C) possèdent une structure moins bien graphitée que les nanotubes synthétisés à plus haute température (Fig : 2.10(b) : 950°C). De plus ils montrent, par une statistique réalisée sur une centaine de nanotubes, que le diamètre des nanotubes augmentait en fonction de la température de synthèse. Ils mesurent respectivement pour 700 et 1000°C des diamètres compris entre 8-35 nm et 12-43 nm. Les analyses chimiques réalisées sur les produits de synthèse révèlent la présence d'atomes N en substitution aux atomes de C. Le taux de substitution maximal atteint est de 16 % à 750°C. La distribution en azote n'est pas répartie de manière uniforme au sein d'un nanotube mais elle dépend fortement de la structure du nanotube. Des analyses plus locales par EELS résolues spatialement avec une taille de sonde de 0.5 nm ont été réalisées. Elles montrent ainsi que la teneur en azote est plus importante dans les parois compartimentées : 13.4 ± 1.8 % at., alors qu'elle n'est que de 6.8 ± 1.2 % at. dans les feuillets parallèles à l'axe de croissance du nanotube comme on peut l'observer sur la figure 2.10(c).

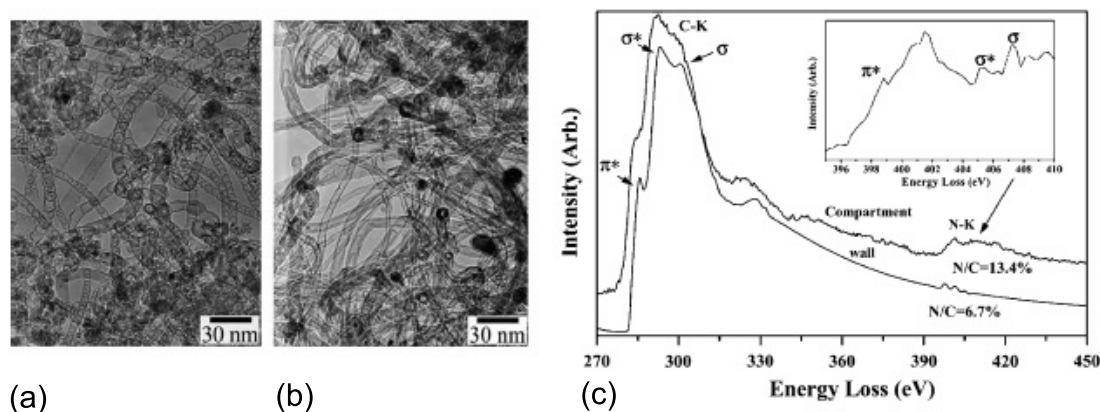


Fig. 2.10.: Images TEM de nanotubes de type MWNT- CN_x synthétisés par CVD aérosol d'une solution de diméthylformamide ($\text{HOCN}(\text{CH}_3)_2$) transportée sous un flux d'argon à (a) 750°C et (b) 950°C. (c) Spectres EELS résolues spatialement sur des feuillets compartimentés et parallèles à l'axe d'un nanotube [14].

En résumé, la pyrolyse de certains composés exempts d'azote en présence de gaz azotés tels que NH_3 et N_2 peut produire des nanotubes de carbone de type CN_x mais avec des taux de substitution relativement faibles. La concentration en N est plus importante lorsque les liaisons de type C-N pré-existent dans les précurseurs tels que la mélamine. Considérant le fait que la pyrolyse de la mélamine à haute température dépend de la stabilité thermodynamique de NH_3 , HCN et CH_4 , l'augmentation de la concentration en N semble être attribuée à l'existence d'éléments de type CN au voisinage des particules catalytiques environnées de gaz HCN [17]. La difficulté de relier un atome de carbone à un atome d'azote lors de la CVD et ainsi d'accroître le taux de substitution en azote par l'utilisation d'espèces de type CN, suggère fortement que la pré-existence de liaisons C-N lors de la décomposition catalytique joue un rôle significatif dans l'incorporation d'un atome d'azote au sein du réseau graphitique. De plus, afin d'éviter la rupture de la liaison C-N, les techniques aérosols sont largement privilégiées et donnent les meilleurs taux de substitution [14, 9]. En effet, la technique aérosol permet d'avoir une température d'évaporation relativement lente pour une très grande vitesse de transport ce qui a pour effet de maintenir les liaisons C-N intactes lors de la synthèse des nanotubes par CVD.

2.2.2. Synthèses par voie directe à haute température

2.2.2.1. Arc-électrique

Comme pour la synthèse des nanotubes de carbone ou de nitrure de bore, la méthode arc-électrique consiste à utiliser deux électrodes remplies ou composées des éléments chimiques C, B et/ou N et pouvant contenir des catalyseurs. Une fois que l'on approche ces électrodes tout en y appliquant une différence de potentiel, un plasma se forme. L'anode se consume et le dépôt se condense sur la cathode. La première synthèse réalisée avec succès de nanotubes multifeuillets de type CB_xN_y est présentée en 1994 par Stéphan et coll.[5]. Leurs analyses chimiques et structurales alliant la microscopie à haute résolution et la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons spatialement résolue, montrent une forte ségrégation radiale schématisée par la figure 2.11. Ces structures présentent des feuillets de BN intercalés entre des feuillets de carbone selon la séquence NTs-C/NTs-BN/NTs-C. Une structure constituée de tubes intérieurs en carbone et de tubes extérieurs en BN représenterait un fil conducteur dans une gaine isolante.

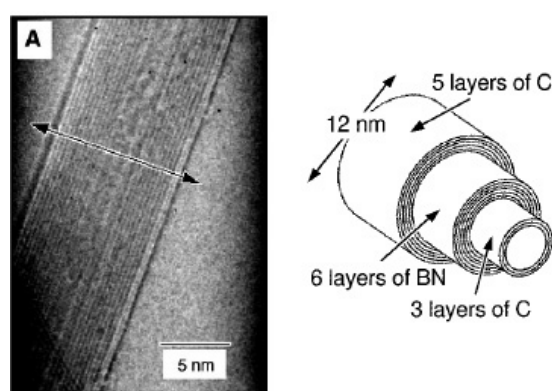


Fig. 2.11.: Image MET d'un nanotube multifeuillets de type C/BN/C et modèle de la structure présentant des feuillets de BN intercalés entre des feuillets de carbone selon la séquence NTs-C/NTs-BN/NTs-C.

Depuis, de nombreux efforts ont été consacrés à la synthèse et à l'analyse de nanotubes multifeuillets de type CB_xN_y et CB_x . Dans la plupart des cas, ces nanotubes hétéroatomiques sont obtenus en utilisant dans le montage arc-électrique des électrodes aussi bien enrichies en BN ou en bore en regard d'une électrode en graphite sous une atmosphère inerte ou azotée [5, 130, 20, 131, 132, 133].

Peu d'études ont été menées sur la synthèse par arc-électrique de nanotubes hétéroatomiques mono-feuillet. On citera néanmoins deux travaux. D'une part celui de Droppa et coll. qui par évaporation d'une cible contenant un mélange de graphite et de catalyseurs sous hélium ont présenté la synthèse de nanotubes mono-feuillet de type CN_x [134]. Les auteurs ont également mis en évidence l'augmentation du nombre de structures fibreuses dans l'échantillon au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en azote. La spectroscopie à émission de rayons-X a été utilisée pour analyser la présence et la concentration en azote. La fragilité de ces analyses repose néanmoins sur le fait que les zones sondées ne sont pas représentatives de la qualité des nanotubes mais plutôt de l'échantillon à l'échelle macroscopique. Ainsi, la présence de l'azote peut potentiellement provenir des sous-produits de synthèse et d'impuretés présentes dans l'échantillon plutôt que des nanotubes. Récemment, des études réalisées en collaboration avec Glerup et coll. ont également permis par l'approche arc-électrique, la synthèse de nanotubes mono-feuillet de type CN_x [19]. Les anodes utilisées lors de la synthèse étaient composées de précurseurs organiques riches en azote sous hélium. La spectroscopie de pertes d'énergie résolue spatialement sur des faisceaux de nanotubes a permis de détecter la présence d'azote incorporé dans le réseau hexagonal à une concentration qui ne dépasse pas 1 % at. (cf. figure 2.12(b))

Enfin, concernant les nanotubes de type B-C, des simulations *ab-initio* prédisent la ségrégation du bore en domaines de stoechiométrie BC_3 [65]. D'un point de vue expérimental, une illustration de ce phénomène est observé sur des nanotubes obtenus par arc-électrique à partir d'électrode BN/C [135].

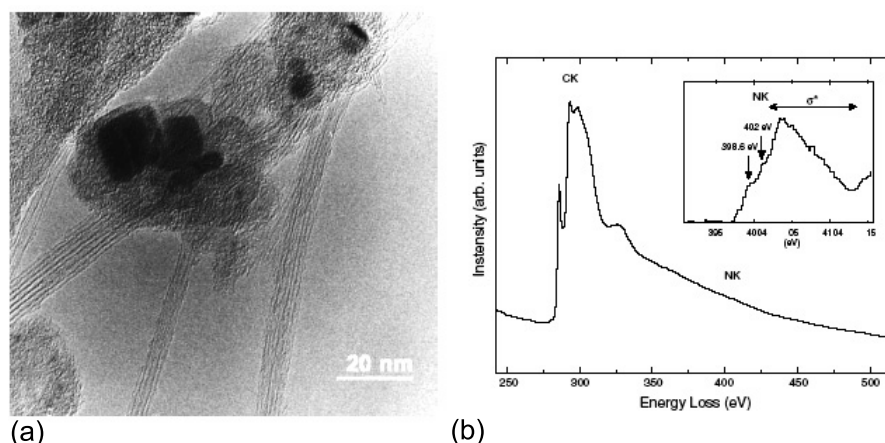


Fig. 2.12.: (a) Image TEM de nanotubes CN_x monofeuillet en faisceaux synthétisés par arc-électrique obtenus en collaboration avec Glerup et coll. [128] (b) Spectre EELS avec la signature caractéristique des seuils CK et NK en hybridation sp^2 .

Des domaines de type BC_3 sont observés par spectroscopie tunnel. Les données spectroscopiques montrent l'apparition de niveaux accepteurs proches du niveau de Fermi rendant les nanotubes plus métalliques.

2.2.2.2. Ablation laser

Comme nous l'avons exposé précédemment pour le cas des NTs-C et NTs-BN, cette technique permet d'obtenir des nanotubes en grande quantité, mais en raison de son coût élevé son utilisation reste limitée. Néanmoins, elle reste relativement avantageuse quant à l'étude de la formation des nanotubes en raison d'un contrôle important des conditions et des paramètres de synthèse.

On notera les travaux en 1997 de Zhang et coll. qui ont pu synthétiser des nanotubes hétéroatomiques multifeuillets de type CB_xN_y par ablation d'une électrode composite en nitrure de bore et carbone sous une atmosphère azotée [136]. La cible était placée au centre d'un four chauffé entre 1000 et 1200°C. Deux types de nanotubes se détachent des analyses. D'une part des nanotubes à faible diamètre (diamètre interne : 2-3 nm, diamètre externe : 4-10 nm) composés de seulement quelques feuillets constitués essentiellement d'atomes de C. D'autre part, des nanotubes composés des éléments C-B-N et ayant une structure présentant de nombreux défauts structuraux en surface lui donnant un aspect "rugueux". Ces nanotubes possèdent un plus large diamètre (diamètre interne : 2-3 nm, diamètre externe : 9-20 nm). Les analyses chimiques par EELS spatialement résolue indiquent une distribution inhomogène des éléments C, B et N. Les rapports de concentration B/C et B/N sont respectivement compris entre 0.10-0.14 et 1.1-1.3. Les auteurs proposent un modèle représentatif des nanotubes C-B-N sondés où les six premiers feuillets internes sont exclusivement constitués d'atomes de C et les sept feuillets externes sont constitués d'un réseau hexagonal de stoechiométrie BC_7N . Cette tendance à observer des feuillets de type B-C-N a déjà été observé dans des travaux ayant eu recours à la méthode de synthèse arc-électrique présentés précédemment [5, 131]. Une étude postérieure à ces travaux rapporte une structure présentant une forte ségrégation radiale de type C/BN/C sur des nanotubes multifeuillets [20].

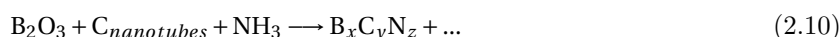
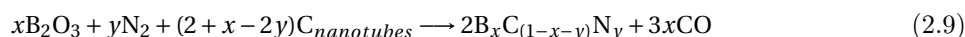
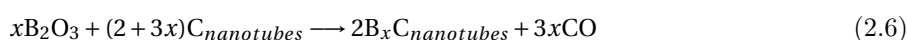
Plus récemment, Gai et coll. se sont intéressés à la synthèse de nanotubes de type CB_x monofeuillet [137]. La synthèse consiste à vaporiser une cible composée des éléments C :B :Co :Ni. de concentrations relatives Co :Ni à 0.7 :0.7 % at. et en bore variant entre 1.5 et 10 % at. sous un flux d'argon à l'aide d'un laser Nd :Yag. Les analyses chimiques réalisées par EELS sont réalisées en mode spatialement résolu sur des nanotubes monofeuillet. Les résultats montrent que pour les échantillons issus de la vaporisation de la cible contenant 3.5 % at. en B, aucun signal de B n'est détecté dans les tubes. Au delà de cette concentration, les échantillons contiennent des nanotubes monofeuillet très altérés ainsi que des nanotubes bi-feuillets en très faible quantité. Bien qu'aucune preuve de la présence d'atomes de bore incorporés dans le réseau hexagonal des nanotubes n'ait été apportée dans la limite de détection du STEM (0.05 - 0.1 %

at.), sa présence dans la cible a une nette influence sur le mécanisme de croissance des nanostructures lors de la synthèse.

2.2.3. Synthèses par voie indirecte

2.2.3.1. Traitement Thermochimique

La technique de synthèse par substitution pour la production de nanotubes hybrides de type CB_xN_y , CB_x ou encore de nanotubes de nitrure de bore BN, repose essentiellement sur un traitement thermo-chimique de nanotubes multi ou monofeuillet de carbone pur ou dopés à l'azote que l'on qualifiera par la suite comme étant les produits sources. Le traitement thermochimique est régi par des conditions de cinétiques et de températures bien spécifiques avec des promoteurs de réaction tels que les oxydes de type MoO_3 , V_2O_5 et CuO (agents promoteurs) et B_2O_3 et ce, selon les réactions chimiques suivantes :



Le dispositif expérimental pour ce type de synthèse est composé d'un four dont la température minimale est de 1100°C , sachant que les températures de vaporisation des oxydes utilisés pour la réaction sont les suivantes :

Oxydes	B_2O_3	MoO_3	V_2O_5
T_v en $^\circ\text{C}$	1100	1155	1750

L'oxyde de bore et les différents agents promoteurs sont déposés au fond d'un creuset cylindrique réalisé à partir d'un matériau réfractaire tel que du graphite, du platine ou de l'alumine. La partie supérieure du creuset est composée d'un support troué ou poreux où sont déposés les nanotubes sources tel que représenté sur la figure 2.13. La réaction a lieu dans l'enceinte d'un four chauffé à haute température sous un flux d'azote gazeux (N_2) ou d'ammoniac (NH_3).

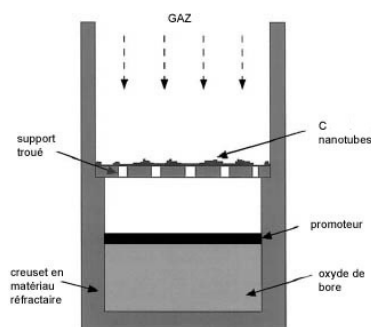


Fig. 2.13.: Schéma représentatif d'un creuset cylindrique contenant les réactifs de la synthèse par traitement thermochimique.

Synthèse de nanotubes hétéroatomiques de type CB_xN_y

D'après une étude réalisée par Han et coll. [25], la technique s'avère prometteuse pour la production de nanotubes hétéroatomiques alignés de type CB_xN_y . Pour cela, deux sources de nanotubes sont utilisées :

- Des nanotubes de carbone multifeuillets présentant un alignement et de type CN_x , obtenus par pyrolyse de ferrocène et de mélamine à 1050°C sous un flux de NH_3 .
- Des nanotubes multifeuillets de carbone pur obtenus par pyrolyse de ferrocène et d'un mélange à base de C_{60} et de C_{70} sous un flux d'argon.

La réaction de substitution par traitement thermo-chimique s'opère à l'intérieur d'un four porté à haute température ($\sim 1300^\circ\text{C}$) en configuration horizontale. La réaction s'effectue pendant 30 minutes sous un flux de NH_3 ou N_2 . Les nanotubes sources et l'oxyde de bore sont déposés dans un creuset cylindrique en graphite à l'intérieur du four.

Les nanotubes issus de ce traitement sont alignés tel que l'on peut l'observer sur la figure 2.14(a) et la morphologie est voisine des nanotubes sources de type CN_x . Leur structure est de type bambous et ils possèdent des longueurs comprises entre 10 et $30\ \mu\text{m}$ et des diamètres compris entre 30 et 90 nm comme le montre la figure 2.14(b).

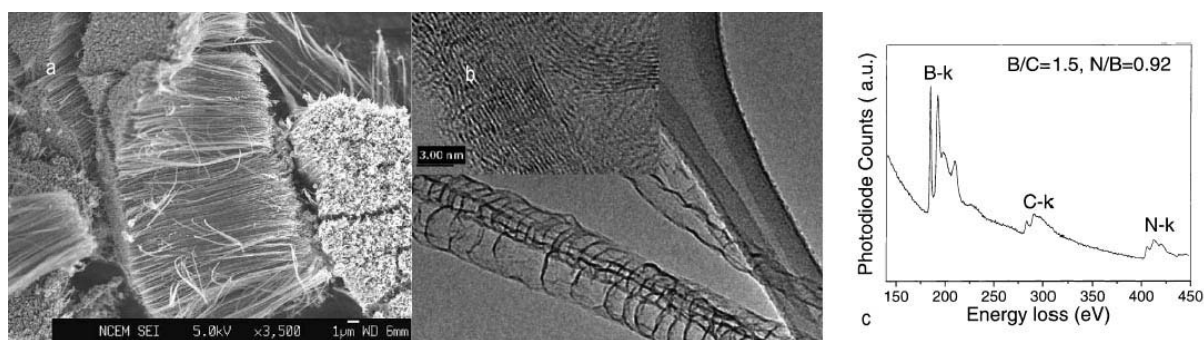


Fig. 2.14.: (a) Image par microscopie électronique à balayage (MEB) et (b) image par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) de nanotubes multifeuillets de type $C_xB_yN_z$ présentant un alignement et de structure compartimentée obtenus par traitement thermo-chimique à partir de nanotubes de type CN_x . (c) Spectre EELS réalisé sur un nanotube multifeuillets de type CB_xN_y révélant la présence des éléments chimiques C, B et N inclus dans le réseau hexagonal du nanotube. [25].

Les analyses quantitatives par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) des seuils d'absorption K des éléments C, B et N ont permis d'estimer leur teneur dans les nanotubes (cf. figure 2.14(c)). La taille de sonde utilisée est de 5-10 nm et l'étude a été menée sur une quarantaine de nanotubes multifeuillets. Les analyses présentent des rapports x/y compris entre 0.3 et 1.7 et z/x compris entre 0.7 et 1.1. Pour la plupart des nanotubes le rapport x/z tend vers un rapport 1 : 1 suggérant la préférence du bore et de l'azote à s'incorporer dans le réseau hexagonal de façon simultanée et selon le rapport 1 : 1. Enfin, aucun nanotube au nitrure de bore ou de carbone pur n'a été décelé dans l'échantillon.

Le traitement réalisé avec des nanotubes sources de carbone pur produits des nanotubes multifeuillets alignés de morphologie similaire aux nanotubes sources. Les analyses structurales par microscopie électronique révèlent des longueurs de 20-50 μm et des diamètres compris entre 20-70 nm. Les analyses chimiques par EELS présentent pour la plupart des nanotubes, des rapports x/y supérieurs à 0.8 et x/z proche de 1 : 1. Enfin, un faible pourcentage de nanotubes multifeuillets de carbone pur a été détecté.

Les traitements thermo-chimiques ont été réalisés à une température voisine de 1300°C car au delà et en deçà, l'alignement des nanotubes se détériore. De plus, à plus haute température, le taux en éléments B et N n'est pas plus important. Par ailleurs, l'utilisation de l'ammoniac à la place de l'azote gazeux abaisse la température efficace de substitution à 1260°C tout en conservant un alignement des nanotubes. Bien que les nanotubes forment des tapis assez denses, les auteurs émettent l'hypothèse que la distance entre chaque nanotube est suffisante pour laisser place à la diffusion des gaz réactifs (ammoniac, oxyde de bore ...) et permettre le mécanisme de substitution dans les nanotubes.

Une procédure quasi-équivalente à celle décrite précédemment a été utilisée par l'équipe de Golberg et coll. pour la synthèse de nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y [24]. Les produits sources utilisés sont

des nanotubes de carbone pur monofeuillet produits par ablation laser et commercialisés par Carboxex[®] (USA) et JST-ICORP[®] (Japon). Ces produits sources sont déposés dans un creuset en graphite avec de l'oxyde de bore et sont portés à des températures comprises entre 1230-1500°C pendant 30-240 minutes sous un flux d'azote gazeux à l'intérieur d'un four en configuration verticale. Le gaz réactif est introduit respectivement par l'entrée supérieure et inférieure du four sous un débit constant de 3 l/min et 0.2 l/min. La température du four est contrôlée par un pyromètre optique avec une précision de $\pm 10^\circ\text{C}$. Les analyses structurales par microscopie électronique montrent la présence de faisceaux de nanotubes monofeuillet. Les analyses chimiques par EELS avec une taille de sonde de 1.6 nm montrent que ces nanotubes monofeuillet contiennent du B, C et N mais la résolution en énergie est insuffisante pour prédire leur environnement chimique (cf. figure 2.15(a)). Un tableau récapitulatif des différentes conditions de synthèse est présenté sur la figure 2.15(b).

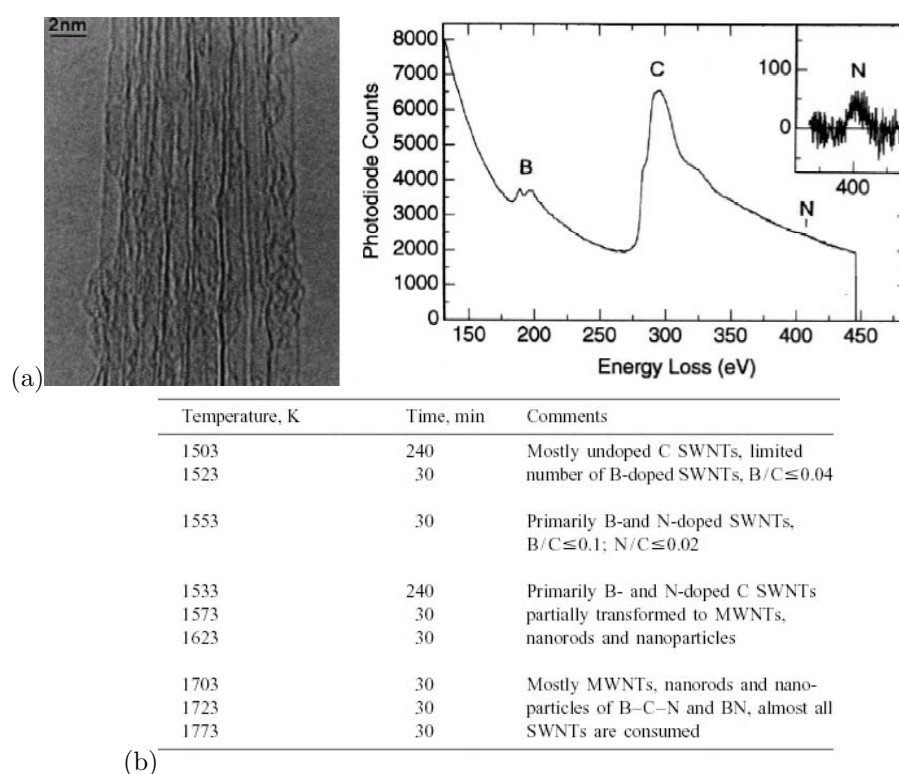


Fig. 2.15.: Image par microscopie électronique en transmission à haute résolution (à gauche) et spectre EELS (à droite) d'un faisceau de nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y obtenu par traitement thermo-chimique. (b) Conditions de temps et de températures utilisées par Golberg et al pour la synthèse de nanotubes de carbone monofeuillet de type CB_xN_y obtenus par traitement thermo-chimique [24].

A la lecture des synthèses présentées dans le tableau 2.15(b), la synthèse réalisée à 1533K (1280°C) pendant 30 minutes semble être la plus adéquate. En effet, la substitution du carbone par les éléments bore et azote lors de l'oxydation des nanotubes de carbone sources induit, à ces conditions de temps et de température, un taux de substitution maximal de 10 % at. en élément B et 2 % at. en élément N. De plus, presque 100 % des nanotubes de carbone sources ont été convertis en nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y . Une étude statistique du diamètre des nanotubes ainsi synthétisés montre qu'ils possèdent une distribution en diamètre comprise entre 2.1 et 3.2 nm contrairement aux nanotubes sources qui eux, possèdent un diamètre uniforme de ~ 1.4 nm.

Synthèse de nanotubes hétéroatomiques de type CB_x

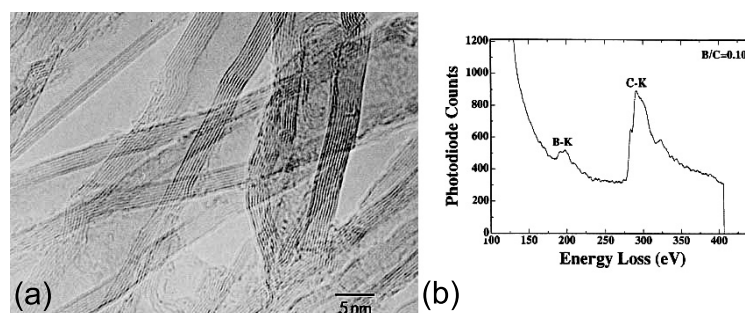
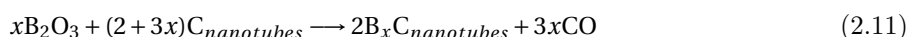


Fig. 2.16.: (a) Image par microscopie électronique en transmission à haute résolution de nanotubes multifeuillets de type CB_x (b) Spectre EELS pris sur un nanotube multifeuillets de type CB_x avec une taille de sonde de 1 nm [23].

Des nanotubes multifeuillets hétéroatomiques de type CB_x ont été synthétisés par traitement thermo-chimique [23]. Le protocole expérimental utilisé par Han et coll. est le suivant : L'oxyde de bore alors gazeux réagit avec les nanotubes de carbone sources pour former le composé nanotubulaire CB_x ($x \leq 0.10$). La réaction a lieu à 1100°C pendant 4 heures sous une atmosphère de gaz inerte (argon) et selon la réaction chimique suivante :



Les analyses structurales par microscopie électronique montrent que ces nanotubes possèdent des diamètres et des longueurs voisines des nanotubes sources. Les analyses microscopiques à haute résolution indiquent une parfaite graphitisation des feuillets qui se traduit par des franges parfaitement alignées (cf. figure 2.16(a)). Les analyses chimiques réalisées par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons avec une taille de sonde de 1 nm révèlent une substitution du carbone par du bore. La quantification élémentaire donne des taux de substitution (rapport B/C) compris entre 0.02 et 0.10 selon les nanotubes sondés dans l'échantillon. L'étude des structures fines du seuil d'absorption K du carbone traduit un caractère sp^2 caractéristique d'un réseau graphitique. Des nano-bâtonnets cristallisés ont également été observés à l'issue de la réaction de substitution. Il s'agit essentiellement de composés de type B_4C et $B_{13}C_2$ dont les diamètres sont compris entre 6 et 30 nm.

Lors de la réaction, les atomes de carbone ont été partiellement substitués par des atomes de bore. Les atomes de carbone ainsi substitués sont rejetés sous la forme gazeuse CO au terme de la réaction. Bien que les auteurs prétendaient obtenir des nanotubes à la stoechiométrie CB_3 , tel que l'avait obtenu Weng-Sieh et coll. en 1995[130], les analyses chimiques ont montré que seuls des nanotubes de type CB_x avec $x \leq 0.10$ ont été synthétisés et ce, selon différentes conditions de synthèse. La question qui se pose est donc de savoir s'il existe un taux de substitution limite pour ce type de nanotube.

En 1967, Lowell et coll. ont montré que le graphite chauffé à $T \geq 2350^\circ\text{C}$ avec de la poudre de bore peut être "dopé" par substitution suivant un rapport B/C moyen équivalent à $2.35 \cdot 10^{-2}$ [138]. Plus tard, Jones et coll. s'intéressent aux fibres et montrent que les fibres de carbone ($\sim 10 \mu\text{m}$ de diamètre) atteignent des taux de substitution de $5 \cdot 10^{-2}$ par chauffage du graphite en présence de poudre de bore à 2500°C [139]. De par leur rapport surface sur volume, les nanotubes présentent une large zone de contact. Ils possèdent donc de grandes surfaces actives propice à la substitution du carbone par du bore à seulement 1100°C en présence d'oxyde de bore. Il est également communément admis que le phénomène de substitution s'effectue préférentiellement dans les zones où règne un certain désordre structural. C'est pourquoi il semble plus judicieux d'opter pour des nanotubes de carbone sources synthétisés par CVD qui sont généralement reconnus pour être moins bien graphitisés avec la présence de défauts et de distorsions au sein des feuillets contrairement aux nanotubes produits à haute température (arc-électrique, ablation laser ...).

Plus récemment, Borowiack et coll. [140, 141] ont procédé à la synthèse par traitement thermo-chimique de nanotubes monofeuillet de type CB_x . Les nanotubes de carbone sources utilisés proviennent

d'une synthèse effectuée par ablation laser. L'échantillon source contient 70 % de nanotubes de carbone monofeuillet dont le diamètre moyen est de 1.25 nm [142]. Les nanotubes sources bruts sont mélangés avec de l'oxyde de bore suivant le rapport 5 :1 et déposés dans un creuset en alumine. La réaction d'oxydation se déroule sous une atmosphère d'ammoniac à 1150°C pendant 4 heures.

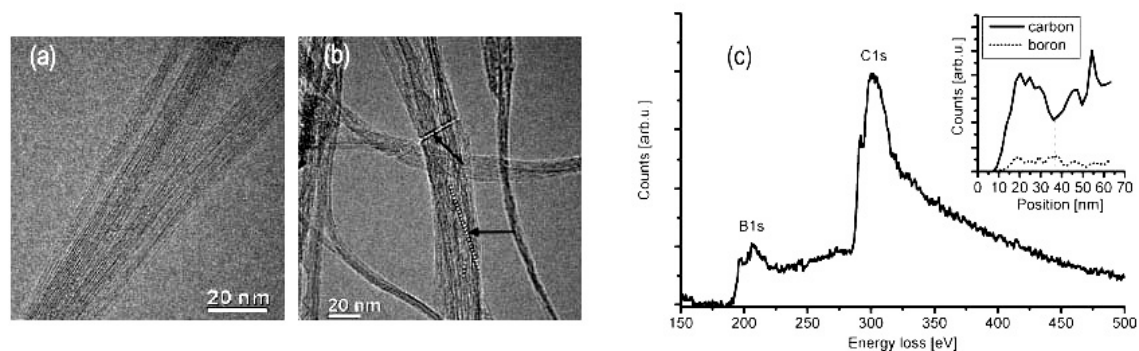


Fig. 2.17.: (a) et (b) Images par microscopie électronique en transmission à haute résolution et (c) Spectre EELS de nanotubes de carbone monofeuillet dopés au bore par substitution [140]. Les flèches en (b) indiquent les zones sondées par EELS (taille de sonde 10 nm) présentées en (c).

Les analyses structurales par microscopie électronique montrent une distribution en diamètre sensiblement voisine à celle des nanotubes de carbone sources, comme le montre la figure 2.17(a). Les analyses chimiques par spectroscopie de perte d'énergie des électrons avec une taille de sonde de 10 nm révèlent la présence d'atomes de bore qui se sont substitués aux atomes de carbone du réseau hexagonal formant le nanotube. La concentration moyenne en bore est de 15 % at. et peut atteindre localement des taux record de l'ordre de 20 % at. tel que l'on peut le voir sur le spectre EELS de la figure 2.17(b). Ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir des taux de substitution supérieur à 10 % at. aussi bien pour des nanotubes multifeuillets [23] que des nanotubes monofeuillet [143]. Il faut néanmoins rester vigilant quant aux différentes interprétations compte tenu des différentes conditions de synthèse, des gaz et des nanotubes sources utilisés par les différentes équipes. Une quantité négligeable d'azote dans les nanotubes est également observé.

Des nanotubes monofeuillet de type CB_x ont également été synthétisés par l'équipe de Golberg et coll. [143]. Le traitement thermo-chimique a été réalisé sous un flux d'azote à des températures comprises entre 1250-1530°C pendant 30 minutes. Les nanotubes de carbone monofeuillet sources sont fournis par la société Carbox (USA). Ces nanotubes sources sont arrangés en faisceaux pouvant contenir 10 à 200 nanotubes de 1.2 à 1.4 nm de diamètre. Ces faisceaux de nanotubes de carbone monofeuillet représentent en volume 50-70 % de l'échantillon, le reste étant des sous-produits de synthèse ($C_{amorphe}$, particules métalliques...).

Les analyses structurales montrent que le diamètre moyen des nanotubes ainsi obtenu est quasi-identique à celui des nanotubes sources, et aucune dégradation de la structure du nanotube n'est observée. Les analyses chimiques par EELS telles que l'on peut les voir sur la figure 2.18(d) montrent qu'il y a bien substitution d'un atome de carbone par un atome de bore selon le rapport $B/C \sim 0.1$. Une quantité négligeable d'azote a également été mesurée. A 1530°C, le produit de réaction ne contient plus de nanotubes monofeuillet arrangés en faisceaux mais du BN turbostratique et une faible quantité de nanostructures en nitrure de bore.

Les nombreuses mesures spectroscopiques par EELS montrent que les nanotubes présentent un taux limite en bore de 10 % at. Ces résultats rejoignent les travaux réalisés par Han et coll. que l'on a décrits précédemment et dont les nanotubes de type multifeuillets ont un taux en bore qui n'excède pas 10 % at. [23].

A l'heure actuelle il semble difficile de se prononcer quant à un taux limite en B que l'on puisse incor-

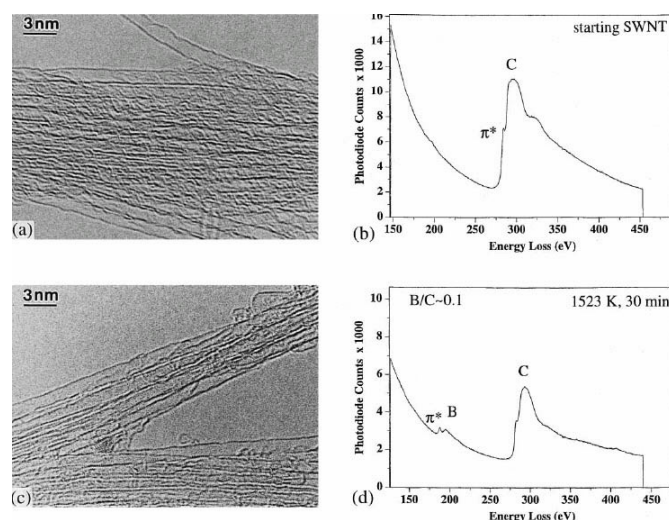


Fig. 2.18.: (a) Image par HRTEM des nanotubes sources (b) Image par HRTEM des nanotubes de carbone de type CB_x synthétisés par traitement thermochimique à partir des nanotubes de carbone monofeuillet source. Les spectres EELS sont présentés à droite des images HRTEM et révèlent la présence respective des seuils B-, C- et N-K à 188, 284 et 401 eV. Le pic π^* est caractéristique d'un état d'hybridation sp^2 [143].

porer au sein du réseau hexagonal des nanotubes. Weng-Sieh et coll. sont les seuls actuellement à avoir un taux record de l'ordre de 25 % at. en bore (B_3C) par la méthode arc-électrique [130]. De plus, la question de savoir comment s'arrangent les atomes de bore au sein du réseau hexagonal et dans les faisceaux des nanotubes est également critique, bien que la signature du pic π^* du seuil B_K à 188 eV soit caractéristique d'un état d'hybridation sp^2 , au même titre que le carbone.

En conclusion de ce chapitre, nous pouvons dire que pour le cas des nanotubes de type CN_x , la configuration adoptée pour l'azote dans les nanotubes est majoritairement de type sp^2 . La teneur en azote peut atteindre des valeurs maximales proche de 20 % at. pour des nanotubes multifeuillets (MWNTs) obtenus par CVD aérosol, alors qu'elle ne dépasse pas les 1 % at. pour les monofeuillet (SWNTs) obtenus par arc électrique. Concernant les nanotubes de type CB_y , un grand nombre de travaux rapportent la synthèse de MWNTs incorporant du bore pur. Cependant, seule une faible proportion de ces travaux usent de techniques suffisamment fines et résolues spatialement pour apporter des preuves directes d'une telle substitution. Pour le cas des SWNTs, aucune démonstration solide du phénomène de substitution n'a été relevée en raison de la limite de détection des instruments par rapport aux quantités substituées. Enfin, pour le cas des nanotubes de type CB_xN_y les analyses expérimentales rapportent l'existence de ces structures obtenues par les deux types de technique de synthèse. Elles peuvent présenter une distribution homogène des éléments C, B et N et également inhomogène correspondant une forte ségrégation entre des domaines de BN et de C.

3. Démarche de recherche

Tels que nous les avons présenté dans la première partie de ce chapitre, les nanotubes de carbone pur (CNTs) s'apparentent par leur agencement atomique à une feuille de graphène enroulée sur elle-même. Les différentes configurations géométriques d'enroulement (hélicité) confèrent aux nanotubes de carbone un comportement semi-conducteur ou métallique. Les nanotubes de nitrure de bore (BN) possèdent un arrangement atomique analogue, mais leur comportement s'apparente à celui de semi-conducteur à grand gap. Les procédés de synthèse jusqu'alors utilisés ne permettent pas de contrôler leur structure géométrique qui conditionne les propriétés électroniques et optiques des nanotubes. Il est cependant possible de moduler leur gap en substituant des atomes du réseau hexagonal par des éléments pouvant apporter des états donneurs ou accepteurs (bore, carbone et/ou azote).

Ainsi, une des préoccupations actuelles concerne la synthèse et l'analyse structurale et chimique de ces structures hétéroatomiques. L'analyse bibliographique présentée dans cette partie d'analyser de façon approfondie, l'état d'avancement de la recherche sur le sujet. En premier lieu, l'étude des composés hétéroatomiques à base des éléments C-B-N permet d'envisager des techniques de synthèse et des propriétés pouvant potentiellement être appliquées aux nanotubes. Cette synthèse des connaissances nous a permis de dénombrer et de confronter les différentes techniques de synthèse utilisées actuellement pour l'obtention de nanotubes de type CN_x , CB_y et CB_xN_y . A cette occasion, cette étude met en évidence les difficultés rencontrées, intrinsèques à chaque technique, lors de la synthèse de ces structures hétéroatomiques et plus particulièrement concernant des nanotubes de type monofeuillet, qui sont pourtant les mieux adaptés aux mesures de transport. Il apparaît de plus que la plupart des analyses chimiques permettant la détection des éléments chimiques présents dans l'échantillon sont réalisées majoritairement à une échelle macroscopique et sont donc peu représentatives de la qualité de la substitution au sein du réseau hexagonal.

Concernant la synthèse chimique, la thèse sera dirigée selon trois axes principaux. Le premier concernera le développement de la méthode CVD aérosol mise en place au GDPC (maintenant LCVN¹) par H. Kanzow et M. Glerup. Cette technique s'est déjà révélée très adaptée à la synthèse de nanotubes de carbone-azote multifeuillets (thèse M. Castignolles). L'objectif de cette thèse est d'en tirer le meilleur parti et d'étudier l'influence des différents paramètres de synthèse afin d'obtenir des nanotubes de type CN_x et également CB_xN_y . Le second axe nous amène à reproduire et exploiter les méthodes décrites dans la littérature dans l'optique de maîtriser à l'issue de ce travail de recherche une expérience plus aboutie dans le domaine. Enfin, l'axe le plus fondamental sera consacré à l'exploration de nouvelles voies de synthèse, plus particulièrement des voies hautes températures, et à l'obtention de structures nanotubulaires monofeuillet.

Les échantillons ainsi synthétisés feront l'objet d'une analyse détaillée. Leur structure et leur composition chimique seront explorées par microscopie électronique en transmission en mode haute résolution (METHR) et spectroscopie Raman, combinée à l'analyse par dispersion d'énergie X (EDX) et à la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) résolues spatialement. Le potentiel de cette technique est de permettre tout d'abord une détermination de la composition chimique locale d'un échantillon à une échelle sub-nanométrique et de sa structure cristalline par l'intermédiaire de l'étude de la densité des états électroniques inoccupés. Le chapitre qui suit est consacré à une description de ces outils d'analyse : les bases de la théorie et leur application à l'analyse des nanotubes.

¹LCVN : Laboratoire des Colloïdes Verres et Nanomatériaux, Université de Montpellier II

Deuxième partie .

**Analyses expérimentales : outils et
méthodes**

Introduction L'enjeu de cette étude était de parvenir à synthétiser des nanotubes hétéroatomiques, autant multifeuillets que monofeuillet, dont la composition chimique soit maîtrisée. La partie I a permis de mettre en évidence les nombreuses méthodes de synthèse déjà développées pour la production de nanotubes hétéroatomiques de type CN_x , CB_y et CB_xN_y . A ce jour, une grande partie de ces procédés n'offre qu'un faible contrôle sur la substitution, la concentration et la localisation des éléments introduits dans le réseau hexagonal. Or ces caractéristiques ont une grande influence sur les propriétés. Un meilleur contrôle des caractéristiques structurales et chimiques de ces nanotubes hétéroatomiques est crucial pour leur développement dans l'applicatif. Actuellement, un des obstacles provient d'une connaissance limitée des mécanismes de croissance de ces structures. Mener à bien cette tâche a requis une connaissance approfondie des produits de synthèse et par conséquent le recours à des techniques d'analyses physiques et chimiques qui sont présentées ici.

Nous présenterons tout d'abord les techniques d'analyse physique principalement exploitées pour l'étude des propriétés structurales des échantillons, à savoir la microscopie électronique et la spectroscopie de diffusion Raman. L'exploitation conjointe des informations fournies par ces deux techniques permet de balayer sur un spectre large les particularités structurales des échantillons, de l'échelle macroscopique avec la microscopie électronique à balayage et la diffusion Raman jusqu'à l'échelle nanométrique avec la microscopie électronique en transmission.

Nous nous intéresserons ensuite aux techniques d'analyse chimique utilisées pour l'étude de la composition des échantillons : l'imagerie filtrée en énergie et la spectroscopie de diffusion des rayons X (EDS) pour des analyses globales, la spectroscopie de perte d'énergie des électrons résolue spatialement (SREELS) pour des analyses plus fines, jusqu'à une échelle sous-nanométrique. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et la spectroscopie de diffusion des rayons X (EDS) seront présentées selon leurs différents modes d'acquisitions pour l'EELS, les traitements post-acquisition qui furent utilisés et l'exploitation des données expérimentales seront également décrites.

Le dernier chapitre de cette partie présentera les deux principales voies de synthèse utilisées dans ce travail que sont les procédés de décomposition catalytique à basse température (CVD : Chemical Vapor Deposition assistée par un aérosol) et les procédés haute température (vaporisation laser et arc électrique). Ces techniques offrent la possibilité de contrôler de nombreux paramètres régissant la croissance, et ainsi de parfaire notre connaissance dans ce domaine. Les procédés utilisés et la recherche des conditions permettant leur optimisation seront décrits.

4. Méthodes d'analyses structurales des échantillons

Contents

4.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)	53
4.1.1. Architecture et principe du MEB	53
4.1.2. Le MEB appliqué aux nanotubes	53
4.2. La microscopie électronique en transmission (TEM)	56
4.2.1. Les microscopes utilisés et leurs caractéristiques	56
4.2.2. Le mode haute résolution (HRTEM) : contraste de phase	58
4.2.3. La préparation des échantillons	65
4.2.4. Imagerie haute résolution des nanotubes hétéroatomiques	66
4.2.5. Imagerie haute résolution des particules	72
4.3. La spectroscopie de diffusion Raman	75
4.3.1. Principe	75
4.3.2. Le modèle ondulatoire de la diffusion Raman	75
4.3.3. La spectroscopie de diffusion Raman appliquée à l'étude des nanotubes.	76
4.3.4. Le dispositif expérimental utilisé	81

Nous proposons de décrire dans cette partie les principales techniques de microscopie électronique et la spectroscopie de diffusion Raman utilisées pour l'analyse structurale des échantillons synthétisés lors de cette thèse. Le descriptif des outils d'analyse a été élaboré à partir des publications de l'Ecole de Microscopie de St Oléron et de l'Ecole "nanotubes : Sciences et applications" d'Aussois [144, 145] .

4.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

4.1.1. Architecture et principe du MEB

Le MEB est un outil d'analyse structurale et chimique. Son fonctionnement est illustré figure 4.1. Dans une colonne maintenue sous vide secondaire, les électrons de haute énergie (dits "monocinétiques", d'énergie ~ 0.1 à 30 keV) émis par le canon traversent un certain nombre de lentilles électromagnétiques (condenseurs et objectif) et de diaphragmes destinés à assurer au faisceau une faible taille de sonde lors de sa rencontre avec l'échantillon. Le volume concerné par l'impact de la sonde peut s'étendre de $0.01 \mu\text{m}^3$ à $100 \mu\text{m}^3$ selon le type d'information recherchée et les conditions d'excitation. Les interactions du faisceau d'électrons avec l'objet massif que constitue l'échantillon se traduisent par l'émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger ou d'électrons rétrodiffusés, l'émission de photons X et de photons visibles. L'adjonction d'un balayage à l'aide de bobines électromagnétiques permet d'obtenir une image de l'échantillon pour chacun des signaux. Ainsi, la détection d'électrons diffusés (Détecteur SE : Scattered Electron) traduit la topographie de surface de l'échantillon, la détection d'électrons rétrodiffusés (Détecteur BSE : Back Scattered Electron et EBSD : Electron Back Scattered Diffraction) et l'analyse des photons réémis (Détecteur CL : Cathodoluminescence) nous renseignent sur sa composition chimique locale et ses propriétés électroniques, et optiques.

4.1.2. Le MEB appliqué aux nanotubes

Le MEB est un outil adapté à l'observation directe sans traitement préalable des nanotubes multi-feuillets et monofeuillet. Comme il permet d'effectuer des analyses macroscopiques rapides sur un grand

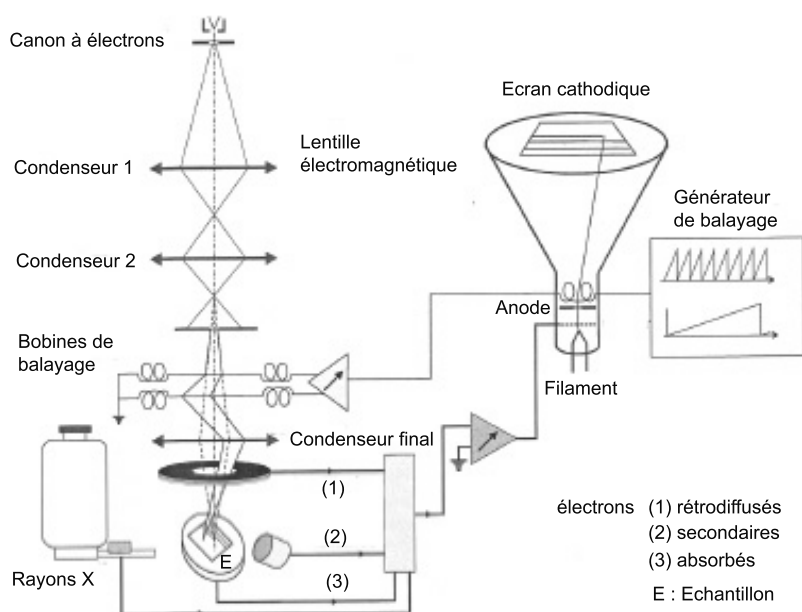


Fig. 4.1.: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).

nombre d'échantillons, les produits de chaque synthèse réalisée lors de ce travail de thèse ont fait l'objet d'une inspection systématique par MEB. Le protocole de préparation des échantillons est simple : la poudre issue de la synthèse est déposée sur un scotch double face conducteur, puis recouverte d'un dépôt de laque d'argent pour en améliorer le contact et garantir la conduction. La surface de l'échantillon doit impérativement être conductrice car dans le cas contraire, les électrons apportés par la sonde ne pourraient en être évacués. Le phénomène de charge qui s'ensuivrait pourrait dévier la sonde et détériorer la résolution. Une couche mince conductrice de platine est ajoutée par pulvérisation cathodique pour favoriser la détection des électrons secondaires. L'échantillon est ensuite déposé sur le porte échantillon et introduit dans l'enceinte du microscope, dans notre cas le microscope JEOL JSM 6300F à effet de champ du Service Commun de Microscopie électronique de l'Université de Montpellier II. Ce microscope dispose d'une tension d'extraction de 15 keV et d'un canon à émission de champ lui conférant la résolution nécessaire à l'observation de faisceaux de nanotubes monofeuillet (10 - 60 nm de diamètre, cf. figure 4.2, a, b, c, d) et de nanotubes multifeuillets (diamètre ≥ 10 nm, (cf. figure 4.2, e, f)). L'étude MEB de l'échantillon a pour objectif de déterminer si celui-ci contient effectivement des nanotubes, et si tel est effectivement le cas, d'estimer qualitativement le rapport quantité de nanotubes sur sous produit de synthèse, la pureté et l'homogénéité de l'échantillon, la qualité de l'alignement des nanotubes, leur longueur et leur diamètre. L'observation MEB permet aussi, par une analyse du contraste en composition de l'échantillon d'identifier la présence et la position des particules catalytiques car celles-ci étant plus lourdes, elles sont responsables d'un fort taux d'électrons rétrodiffusés.

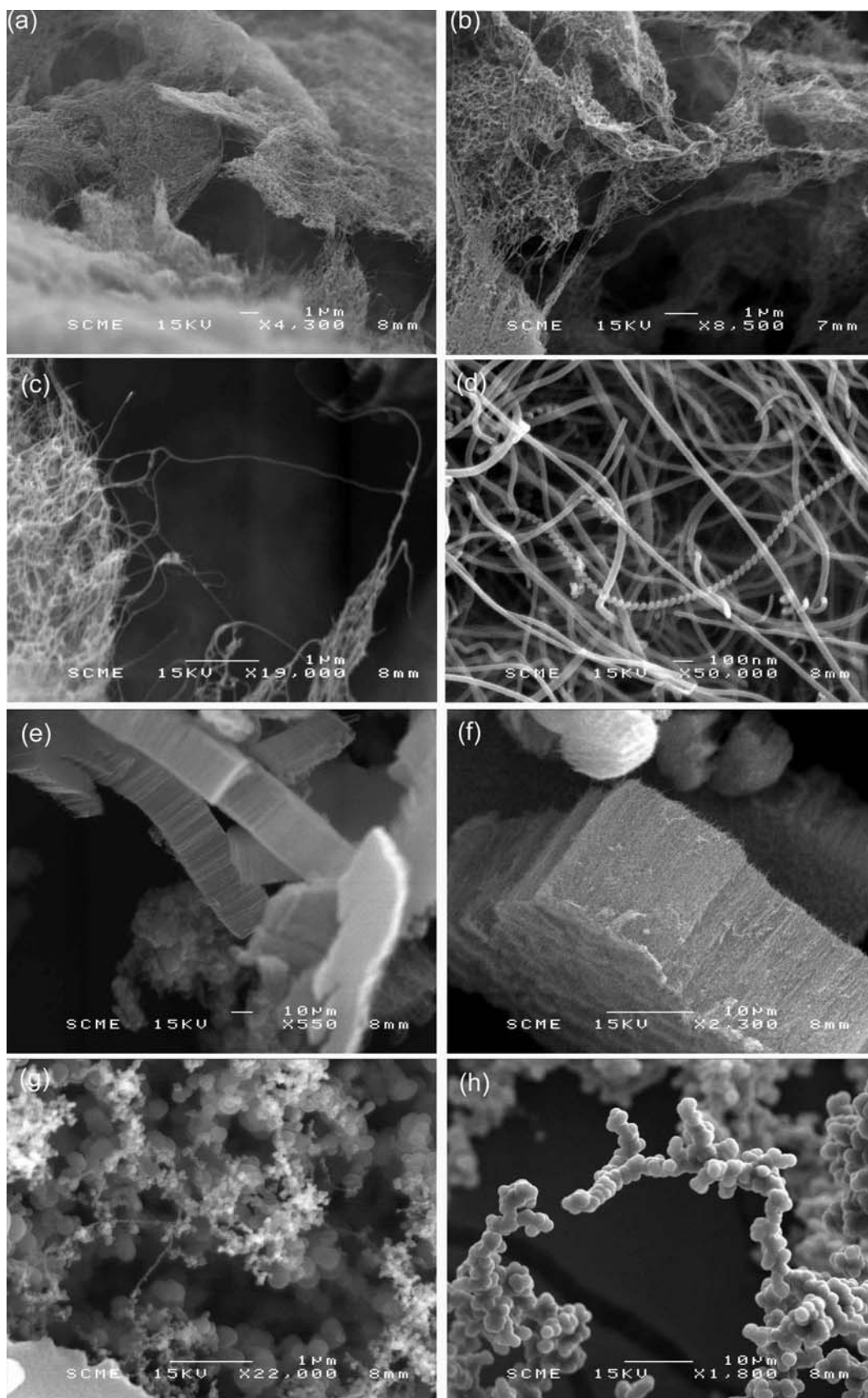


Fig. 4.2.: Images de produits de synthèses observés en microscopie électronique à balayage. (a,b,c) SWNTs obtenus par vaporisation laser, (d,e,f) MWNTs obtenus par CVD aérosol et (g,h) MWNTs et sous produits de synthèse obtenus par CVD aérosol.

4.2. La microscopie électronique en transmission (TEM)

Les principaux éléments constituant un TEM et un TEM en mode balayage (STEM) sont regroupés sur le schéma 4.3(a,b). Les équipements scientifiques destinés à l'analyse des signaux réémis par l'échantillon varient d'un microscope à l'autre, mais le principe général de fonctionnement reste le même. La particularité d'un TEM repose sur la qualité du faisceau d'électron utilisé comme sonde pour explorer l'échantillon et du système optique composé de lentilles électromagnétiques. Nous proposons donc dans cette partie de dresser un tableau des différences entre les microscopes utilisés et leur impact sur la qualité des analyses. Le formalisme concernant la formation des images dans un TEM sera également approfondi comme l'utilisation de cet outil à l'analyse des nanotubes et nanoparticules présents dans les échantillons. Pour une étude plus détaillée sur la microscopie électronique en transmission et ses différents modes d'utilisation, consulter les références [146, 147, 148].

4.2.1. Les microscopes utilisés et leurs caractéristiques

Les microscopes électroniques en transmission utilisés au cours de cette étude sont :

- **Un microscope Philips CM20**, délivrant une tension d'accélération de 200 kV, équipé d'une pointe monocristalline en hexaborure de lanthane (LaB_6) et d'un détecteur de dispersion des rayons X.
- **Un microscope JEOL 4000FX**, lui aussi à pointe monocristalline en LaB_6 , utilisé à 200 kV et 400kV pour la haute résolution, équipé d'un spectromètre de pertes d'énergie des électrons en mode parallèle (modèle PEELS 666, GATAN) situé en bas de la colonne et destiné aux analyses chimiques.
- **Un microscope Zeiss LIBRA**, équipé d'un canon à émission de champ de type Schottky avec une tension d'accélération de 200 kV, d'un filtre en énergie Omega dans la colonne et d'un mode STEM avec détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field).
- **Un microscope STEM VGHB 501**, à sonde convergente mis à disposition par le laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, équipé d'un canon à émission de champ froid avec une tension d'accélération de 100 kV, d'un spectromètre à détection parallèle GATAN PEELS 666, d'un ensemble de détecteurs permettant de détecter le faisceau transmis diffusé (BF : Bright Field), ou les faisceaux diffusés à grand angle (HAADF), et dédié aux analyses chimiques locales à l'échelle sous-nanométrique.

Les différentes sources d'électrons L'émission thermoélectronique d'une pointe en LaB_6 montée sur un filament chauffé par effet Joule, admet une certaine largeur naturelle en énergie qui augmente avec la température et confère au faisceau une dispersion en longueur d'onde, si bien que le faisceau n'est pas strictement monochromatique. L'utilisation d'une source fonctionnant à basse température, une pointe métallique émettant par effet de champ par exemple (S- ou C-FEG : Schottky- ou Cold- Field Emission Gun), permet de diminuer cette dispersion. Dans ce cas, les électrons sont extraits par l'action d'un champ électrique intense \vec{E} à la surface d'une pointe de tungstène. L'intérêt des pointes à émission de champ par rapport aux pointes thermoélectroniques réside aussi dans la brillance¹. Dans le cas d'une émission par effet de champ l'angle d'ouverture du faisceau émis est très large (plusieurs dizaines de degrés) avec une hétérogénéité liée à l'anisotropie cristalline. La dimension de la source géométrique virtuelle est très petite (quelques nm) et que la taille du cross-over est d'environ 50 nm, ce qui est cent fois moindre que dans un canon thermoélectronique. Ainsi, avec une densité de courant de 10^4 à 10^6 A.cm⁻², on atteint une brillance nominale de 10^7 à 10^9 A.cm⁻².sr⁻¹ contre 10^6 à 40 A.cm⁻² pour une pointe en LaB_6 .

Par ailleurs, l'utilisation d'un canon à émission de champ froid (C-FEG) sur le STEM VGHB 501, contrairement au cas du canon à émission de champ type Schottky (S-FEG ou chaud) du Zeiss Libra, fournit à la fois une résolution en énergie maximale et une finesse de sonde qu'il est impossible de reproduire avec un canon classique à filament chauffé.

¹La brillance correspond à la densité de courant par unité d'angle solide et par unité d'énergie. Pour obtenir un signal de détection élevé lorsque le spot sur l'échantillon est très petit, il faut que la brillance de la source soit la plus élevée possible.

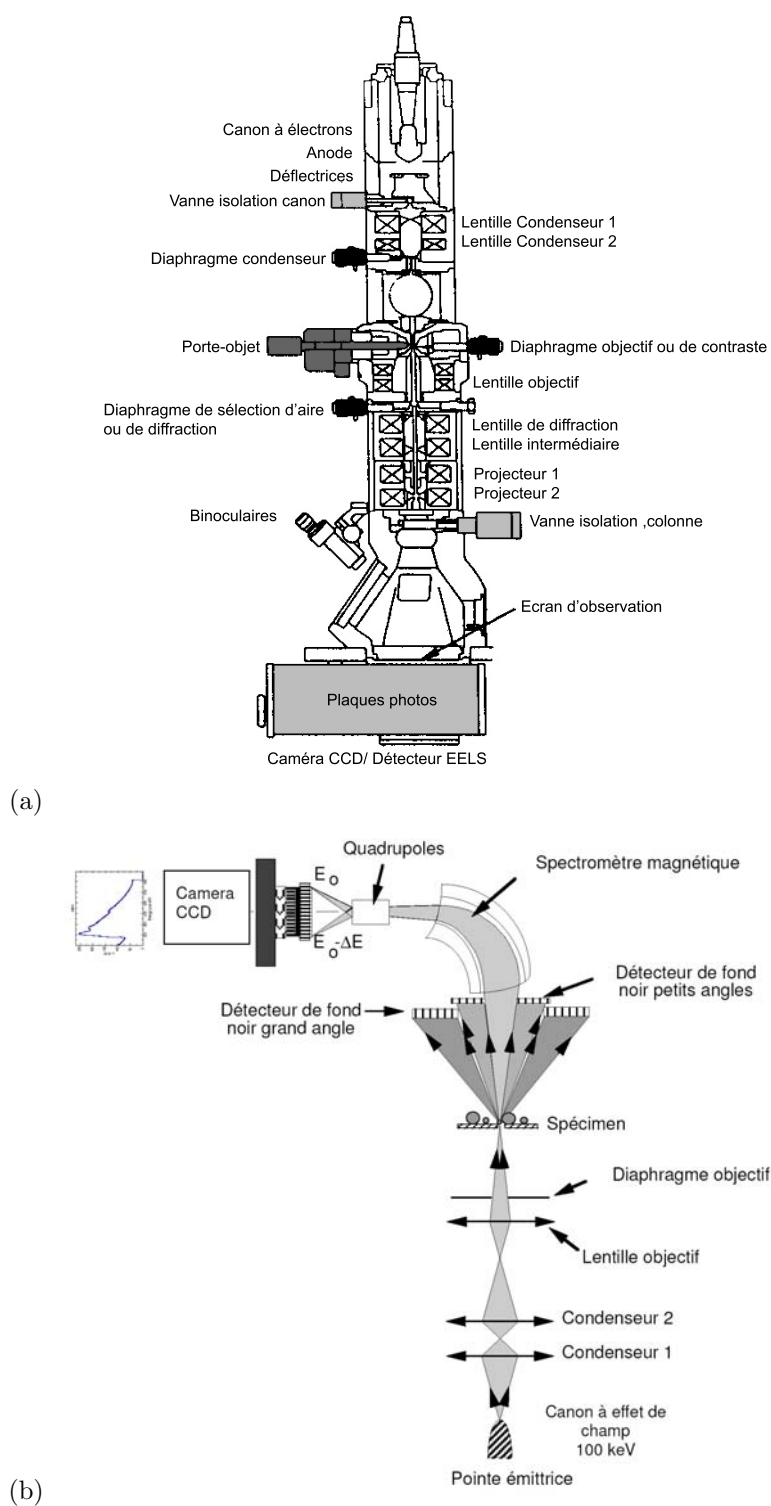


Fig. 4.3.: Schémas de principe (a) d'un microscope électronique en transmission (b) d'un TEM en mode balayage (STEM), et descriptif des principaux éléments les constituant.

Le fait de pouvoir former des sondes convergentes permet d'augmenter à la fois la résolution spatiale et le courant maximum dans la sonde. Il en résulte un gain du rapport signal/bruit, qui permet d'atteindre une excellente valeur de la brillance de la source de l'ordre de 10^9 A.cm².sr⁻¹ pour le STEM VGHB 501.

Les principales caractéristiques des différentes techniques d'émission d'électrons sont détaillées dans le tableau 4.1.

	Emission thermoélectronique	Emission de champ	
Matériaux	LaB ₆	S-FEG	C-FEG
Brillance relative (cm ⁻² .sr ⁻¹)	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁸
Température (°C)	1500	1500	ambiante
Taille de la source (nm)	5-50 10 ³	15-30	≤5
Courant d'émission (μA)	50	50	10
Durée de vie (heure)	200-1000	≥1000	≥1000
Vide canon (Pa)	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻⁸

Tab. 4.1.: Comparaison des différentes propriétés des canons à électrons.

Les séries de lentilles électromagnétiques Trois groupes de lentilles forment la colonne du microscope :

1. Les lentilles condenseurs :

Elles forment le système d'illumination du canon vers l'échantillon. Elles permettent aussi de contrôler la convergence du faisceau : de concentrer plus ou moins le faisceau en variant son angle d'ouverture sur l'échantillon. Le diaphragme condenseur quant à lui permet de réduire la dimension angulaire de la source d'électrons.

2. La lentille objectif :

Elle est sans aucun doute la lentille la plus importante du microscope. C'est elle qui donne les limitations du microscope en terme de résolution car elle fournit la première image agrandie de l'objet (cf. figure 4.4). A haute résolution, en mode parallèle, le faisceau incident arrive sur l'échantillon sous la forme d'ondes planes. En sortie de l'échantillon on récupère alors une fonction d'onde dépendant de la position, notée $\Psi_s(x,y)$. Après passage dans la lentille objectif, on obtient dans le plan focal arrière la Transformée de Fourier (TF) de cette fonction d'onde, dépendant des vecteurs d'onde, notés $\Psi_s^*(q_x,q_y)$. C'est donc dans le plan focal arrière de la lentille objectif que se forme la figure de diffraction. Le chemin est un peu plus long pour l'image de l'objet, celle-ci se forme dans le plan image de la lentille objectif par la transformée de Fourier inverse TF^{-1} de $\Psi_s^*(q_x,q_y)$, soit la fonction d'onde elle-même $\Psi_s(x,y)$ produisant une image agrandie de l'objet. Il faut cependant tenir compte de la fonction de transfert du microscope que l'on explicitera par la suite (chapitre 4.2.2.3).

3. La lentille intermédiaire et les lentilles de projection :

Elles permettent d'assurer le grandissement jusqu'à 1 million de fois de l'image fournie par la lentille objectif. Dans notre cas, un grandissement de 400 000 suffit pour distinguer les parois des nanotubes.

Enfin, les caractéristiques techniques des microscopes utilisés sont détaillées dans le tableau 4.2.

4.2.2. Le mode haute résolution (HRTEM) : contraste de phase

Le principe de la microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) est de réaliser une image d'interférence entre toutes les ondelettes issues de l'objet. On sélectionne donc plusieurs faisceaux diffractés à l'aide du diaphragme objectif placé dans le plan focal arrière de la lentille objectif, ce qui permet d'accentuer le contraste en éliminant la contribution des ondes dont la fréquence spatiale n'est pas résolue par le microscope. Ce mode qui utilise l'imagerie en contraste de phase diffère de l'imagerie conventionnelle, qui utilise le contraste d'amplitude et où les images sont construites en sélectionnant une seule onde à la sortie de l'échantillon. En effet, une image haute résolution est une image d'interférence

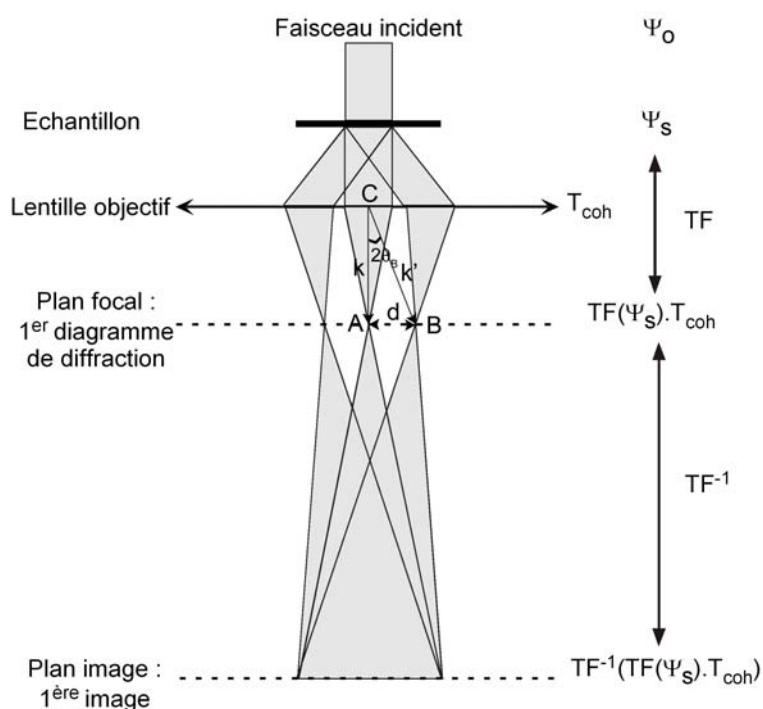


Fig. 4.4.: Schéma de principe théorique à la formation d'image (Ernst Abbe).

Microscopes	JEOL 4000 FX LEM/Châtillon	Philips CM20 LEM/Châtillon	Zeiss LIBRA LEM/Châtillon	VGHB 501 LPS/Orsay
Filament	LaB ₆	LaB ₆	S-FEG	C-FEG
Tension d'accélération (kV)	400	200	200	100
Longueur d'onde (nm)	0.0016	0.0025	0.0025	0.0037
Vitesse des électrons (m/s)	$2.48 \cdot 10^8$	$2.08 \cdot 10^8$	$2.08 \cdot 10^8$	$1.64 \cdot 10^8$
Cs (mm)	4.6	2.6	1.4	3.1
Résolution ponctuelle (Å)	2.3 (BF)	2.8 (BF)	2.4 (BF)	~ 5 (HAADF)
Défocalisation Scherzer (nm)	-103	-98	-72	-130
Techniques d'analyses	HRTEM DIFF EELS	HRTEM DIFF EDS	HRTEM CBED/LACBED EELS/STEM	micro-DIFF EELS/STEM
Résolution en énergie	0.5- 1 eV	-	≤ 0.7 eV	0.3-0.8 eV
Taille de sonde (Parallèle)	≥ 250 nm	≥ 250 nm	≥ 150 nm	-
Spot Mode (Nanoprobe)	3 nm	20 nm	1.2-100 nm	0.5-2 nm
Angle de convergence	~ 1 mrad	-	0.02-5 mrad	15 mrad
Angle de collection	0.07-5 mrad	-	≥ 0.9 mrad	24 mrad

Tab. 4.2.: Caractéristiques des microscopes JEOL 4000 FX, Philips CM20, Zeiss LIBRA, et STEM VGHB 501.

dont le contraste est déterminé par les déphasages relatifs des faisceaux utilisés. La phase des faisceaux diffractés étant affectée par les aberrations d'ouverture du microscope, le contraste est également fonction des conditions d'illumination et de l'optique du microscope.

La microscopie électronique à haute résolution est donc un processus d'imagerie non linéaire (une intensité est enregistrée plutôt qu'une amplitude). On ne peut a priori pas relier de façon intuitive le contraste de l'image (distributions des minima et des maxima d'intensité) à la position exacte des colonnes atomiques que l'on cherche à déterminer. Cela nécessite une compréhension approfondie de l'interaction électron-matière et du transfert du signal par le microscope. Une bonne interprétation doit donc le plus souvent s'accompagner de simulations d'images (cf. figure 4.9).

4.2.2.1. Interaction électron-matière

Lorsque des électrons monocinétiques pénètrent à angle d'incidence normal (direction z) avec une énergie E , dans la matière, leur fonction d'onde $\Psi(r)$ avec $r=(\rho,z)$ et $\rho=(x,y)$ est modifiée par le potentiel électrostatique $V(r)$ des atomes de l'échantillon. L'équation fondamentale qui décrit la diffusion élastique des électrons par un potentiel $V(r)$ s'écrit sous la forme [149] :

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\Delta\Psi(r) - eU(r).\Psi(r) = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}\Psi(r) \quad (4.1)$$

$$(\Delta + k_i^2)\Psi(r) = V(r)\Psi(r) \quad (4.2)$$

où k_i est le vecteur d'onde relativiste :

$$k_i = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 eU_0 + \frac{e^2 U_0^2}{c^2}} \quad (4.3)$$

avec m_0 la masse au repos de l'électron, e sa charge électronique, c la vitesse de la lumière dans le vide et U_0 la tension d'accélération des électrons.

L'énergie potentielle $V(r)$ dans l'échantillon est reliée au potentiel électrostatique cristallin par la relation :

$$V(r) = -\frac{2m}{\hbar^2} eU(r) \quad (4.4)$$

où m est la masse relativiste ($m=\gamma m_0$)

Une des particularité de la microscopie électronique en transmission est que l'on ne traite pas de la même façon les trois variables (x , y et z). L'énergie des électrons incidents étant plus forte par rapport au potentiel électrostatique cristallin, la direction de propagation des électrons s'en retrouve privilégiée. L'espace peut être décomposé en une direction z parallèle à l'axe optique et un plan (x,y) perpendiculaire à z . Dans le cadre de ce formalisme, les variables (x,y) et z seront traitées différemment.

4.2.2.2. Définition et approximation de l'objet de phase faible

Une résolution de l'équation 4.1 peut se faire par la théorie dynamique où l'on tient compte des phénomènes de multidiffraction, conséquence directe de l'interaction forte des électrons avec la matière, et par la théorie cinématique. Cette dernière est valable dans la limite d'une interaction faible et qui correspond à l'approximation de l'objet de phase. Pour un objet suffisamment mince d'épaisseur Δt , la fonction d'onde électronique totale ayant traversé l'échantillon, $\Psi_s(r)$, ne subit qu'un déphasage $\varphi(r)$ par rapport à l'onde incidente $\Psi_0(r)$. La fonction d'onde des électrons dans tout l'espace peut donc s'écrire comme le produit :

$$\Psi_s(\rho, z) = \Psi_0(r) \exp(i\varphi(r)) \quad (4.5)$$

avec $r=(\rho,z)$.

L'expression du déphasage de l'onde à la traversée d'une épaisseur Δt est donnée par :

$$\varphi(r) = \sigma V(r) \Delta t \quad (4.6)$$

où σ est appelé constante d'interaction relativiste :

$$\sigma = \frac{2\pi m_e e \lambda}{h^2} \left(1 + \frac{eE}{m_e c^2} \right) \quad (4.7)$$

D'après les considérations géométriques, le vecteur d'onde incident relativiste est proche de la direction z . Le terme en $\exp(i\varphi(r))$ varie alors rapidement en fonction de z alors que $\Psi_0(r)$ varie lui lentement avec z . Par ailleurs, $\varphi(\rho, 0) = 1$.

Potentiel projeté D'une manière générale, le potentiel $V(r)$ dépend de z mais complique le problème. On introduit alors l'approximation multicouches qui consiste à considérer la projection du potentiel le long de l'axe z . Ceci est possible seulement à de faibles épaisseurs de quelques Å. La méthode consiste à fractionner l'épaisseur de l'objet suivant la direction du faisceau incident en de multiples couches successives de l'ordre de grandeur d'une couche atomique. Si la structure est simple et périodique selon z , la projection revient à moyenner le potentiel électrostatique $V(\rho, z)$ le long de la direction z sur toute l'épaisseur de l'échantillon. La dépendance en z est alors éliminée et le potentiel $V(\rho, z)$ peut alors être remplacé par sa projection :

$$V_p(\rho) = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} V(\rho, z) dz \quad (4.8)$$

avec $\rho=(x,y)$. La fonction d'onde à la sortie de l'échantillon devient alors :

$$\begin{aligned} \Psi_s(\rho) &= \Psi_0(\rho) \exp(i\varphi(\rho)) \\ &= \Psi_0(\rho) \exp(i\sigma V_p(\rho) \Delta t) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Si l'objet est très mince, de l'ordre de quelques Å, tels que des nanotubes de diamètre de l'ordre du nm, on ajoute une approximation dite de phase faible. Par un développement limité au 1^{er} ordre, on écrit la fonction d'onde de sortie des électrons sous la forme :

$$\Psi_s(\rho) = \Psi_0(\rho) \exp(i\sigma V_p(\rho) \Delta t) \quad (4.10)$$

$$\approx \Psi_0(\rho) [1 + i\sigma V_p(\rho) \Delta t] \quad (4.11)$$

Ainsi, dans le cas d'un objet de phase faible, la fonction d'onde à la sortie de l'objet est la superposition de deux ondes planes :

- **Une onde transmise** n'ayant subi que la propagation sur une épaisseur Δt ,
- **Une onde diffusée** de faible amplitude $\sigma V_p(\rho) \Delta t$, déphasée de $+\frac{\pi}{2}$ (facteur i) par rapport à l'onde transmise.

Cette approximation de phase faible est rarement applicable à un cristal (c'est d'ailleurs pour cela que la théorie dynamique a été développée) mais est particulièrement intéressante pour l'étude des nanotubes à base d'éléments légers et de faible épaisseur (seulement quelques plans atomiques). A titre d'exemple, nous présentons sur la figure 4.5 les variations de phase et d'amplitude des faisceaux diffractés et transmis du graphite selon l'orientation (001) sous une tension de 400 kV. Cette simulation a été réalisée avec le code JEMS de J.P. Stadelmann [150]. L'analyse de ce graphe montre que le graphite ne peut plus être considéré comme un objet de phase faible dès que son épaisseur dépasse les 10 nm.

4.2.2.3. Influence du microscope : Fonction de transfert

Une fois l'expression de la fonction d'onde à la sortie de l'objet établie, la deuxième étape de la formation de l'image consiste à prendre en compte le transfert de l'information par le microscope depuis le plan objet jusqu'au plan image. Le microscope n'étant pas un système parfait, la fonction d'onde n'est pas transmise de façon directe. En effet, des aberrations optiques dues aux lentilles électromagnétiques

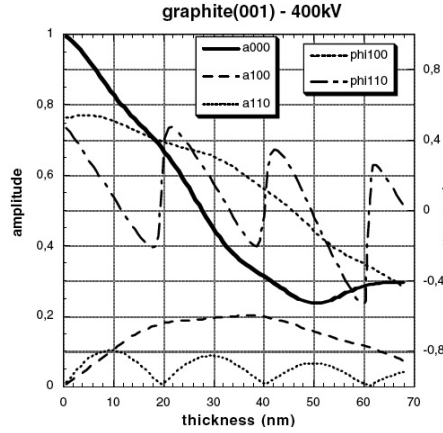


Fig. 4.5.: Variations de phases et d'amplitudes en fonction de l'épaisseur à 400 kV du graphite selon l'orientation (001). Simulation réalisée avec le code JEMS illustrant le cas d'un objet de phase faible [145].

viennent perturber le transfert et chaque faisceau diffracté va se retrouver affecté par une fonction de transfert², dont une représentation est donnée à la figure 4.7, qui, modifiant les phases et les amplitudes des faisceaux diffractés, va perturber l'image de l'objet. Cette fonction de transfert T cohérent peut s'écrire sous la forme [144] :

$$T_{coh}(v) = e^{-i\chi(v)} = \exp \left[-i\pi\lambda \left(C_s \lambda^2 \frac{v^4}{2} + v^2 \Delta z \right) \right] \quad (4.12)$$

où $\chi(v)$ est le déphasage total introduit par les aberrations géométriques en fonction de la fréquence spatiale v : module du vecteur d'onde $\vec{q} = (q_x, q_y)$, et Δz la focalisation.

Bien que des aberrations viennent perturber le transfert et sont donc fixées par le microscope, telle que l'aberration sphérique de la lentille objectif (C_s) ou le diaphragme objectif, il existe néanmoins deux paramètres pouvant être contrôlés par l'expérimentateur :

- Correction de l'astigmatisme de la lentille objectif.
- La défocalisation (Δz) où l'erreur de la mise au point conduit à des images floues. Ce paramètre se règle en ajustant la hauteur de l'échantillon par rapport au plan focal de la lentille objectif.

Aberrations de cohérence Aux aberrations géométriques de la fonction de transfert de la lentille objectif, s'ajoutent deux aberrations de cohérence représentées sur la figure 4.6 :

- **Aberration de cohérence temporelle :**

Ou aberration chromatique, caractérisée par C_c : coefficient d'aberration chromatique donné par le constructeur. Elle est produite par les instabilités électroniques telles que les fluctuations de la haute tension du canon, du courant dans la lentille objectif et de la dispersion énergétique du faisceau d'électrons, non parfaitement monochromatique. La fonction de transfert caractéristique de cette aberration correspond à une fonction enveloppe ($G_{temp}(v)$) d'amplitude décroissante. On notera que pour le cas du microscope Zeiss équipé d'un FEG l'aberration est moins marquée en raison de la dispersion en énergie qui est moins importante que pour un canon en LaB₆ (CM20, 4000FX). Par ailleurs, à même type de canon, C_c sera d'autant plus faible que la tension d'accélération sera élevée.

- **Aberration de cohérence spatiale :**

Comme pour la cohérence temporelle, la cohérence spatiale se traduit par une fonction enveloppe d'amplitude décroissante ($G_{spatiale}(v)$) et qui dépend de la divergence du faisceau émis par le canon.

²Transformée de Fourier de la réponse impulsionnelle du microscope

La fonction de transfert complète, des microscopes électronique en transmission utilisés, s'écrit en tenant compte de chaque type d'aberration tel que :

$$T(\mathbf{v}) = T_{coh}(\mathbf{v}) \cdot G_{temp}(\mathbf{v}) \cdot G_{spatiale}(\mathbf{v}) \cdot A(\mathbf{v}) \quad (4.13)$$

où $A(\mathbf{v})$ est relatif à l'ouverture du diaphragme objectif.

4.2.2.4. Formation de l'image haute résolution : contraste de phase

Dans l'espace de Fourier, le transfert du microscope se traduit par une multiplication de la transformée de Fourier de la fonction d'onde à la sortie de l'objet $\Psi_s^*(q)$ par la fonction de transfert du microscope $T(\mathbf{v})$ définie précédemment.

Ainsi dans le plan focal objet de la lentille objectif, dans le cas d'un objet de phase faible, la fonction d'onde après le transfert $\Psi_s^*(q)$ devient :

$$\Psi_s^*(q) = \Psi_s^*(q) \cdot T(\mathbf{v}) \quad (4.14)$$

avec $q = q_x, q_y$. Par ailleurs, on peut remonter à la fonction d'onde finale $\Psi_s(\rho)$ dans le cas d'un objet de phase faible ;

$$\Psi_s^*(q) = \text{TF}[\Psi_s(\rho)] \cdot T(\mathbf{v}) \quad (4.15)$$

or pour un objet de phase faible, nous avons montré que $\Psi_s(\rho) = 1 + i\sigma V_p(\rho)\Delta t$. On a alors :

$$\Psi_s^*(q) = \delta(q) + i\sigma \text{TF}[V_p]\Delta t \quad (4.16)$$

où $\delta(q)$ est une fonction de Dirac. Par conséquent, en remplaçant 4.16 dans 4.14 on a :

$$\begin{aligned} \Psi(q) &= [\delta(q) + i\sigma \text{TF}[V_p]\Delta t] \cdot T(\mathbf{v}) \\ &= \delta(q) + i\sigma \text{TF}[V_p]\Delta t \cdot \exp[-i\chi(\mathbf{v})] \\ &= \delta(q) + i\sigma \text{TF}[V_p]\Delta t \cdot [\cos(\chi(\mathbf{v})) - i\sin(\chi(\mathbf{v}))] \end{aligned} \quad (4.17)$$

Or, à la défocalisation de Scherzer le terme en cosinus est nul et le sinus vaut -1 (cf. paragraphe 4.2.2.5). Par conséquent,

$$\Psi_s^*(q) = \delta(q) - \sigma \text{TF}[V_p]\Delta t \quad (4.18)$$

Et nous pouvons écrire la fonction d'onde finale dans l'espace réel comme :

$$\text{TF}[\Psi(q)] = \Psi(\rho) = 1 - \sigma V_p(\mathbf{v})\Delta t \quad (4.19)$$

En négligeant le grandissement de l'image haute résolution, l'intensité de l'image correspond au carré de l'amplitude de la fonction d'onde dans le plan image, soit :

$$\begin{aligned} I(\rho) &= \Psi^*(\rho) \cdot \Psi(\rho) \\ I(\rho) &= 1 - 2\sigma V_p(\mathbf{v})\Delta t \end{aligned} \quad (4.20)$$

Le contraste $\Gamma(\rho)$ est défini en tout point de l'échantillon par : $\Gamma(\rho) = I(\rho) - 1$.

A partir de ces équations il devient clair qu'un potentiel projeté élevé à une position (x,y) définit un minimum d'intensité. Et donc, pour un objet de phase faible dans les conditions de la défocalisation de Scherzer, les zones de densités atomiques importantes seront imagées en noir.

4.2.2.5. Résolution optimale : focalisation de Scherzer

Le contraste de l'image en METHR sera optimisé si l'on réussit à avoir un déphasage induit par le microscope identique pour l'ensemble des fréquences spatiales \mathbf{v} . Il convient ainsi d'étudier plus en détail la fonction de transfert pour déterminer de telles conditions. On cherche donc les conditions telles que

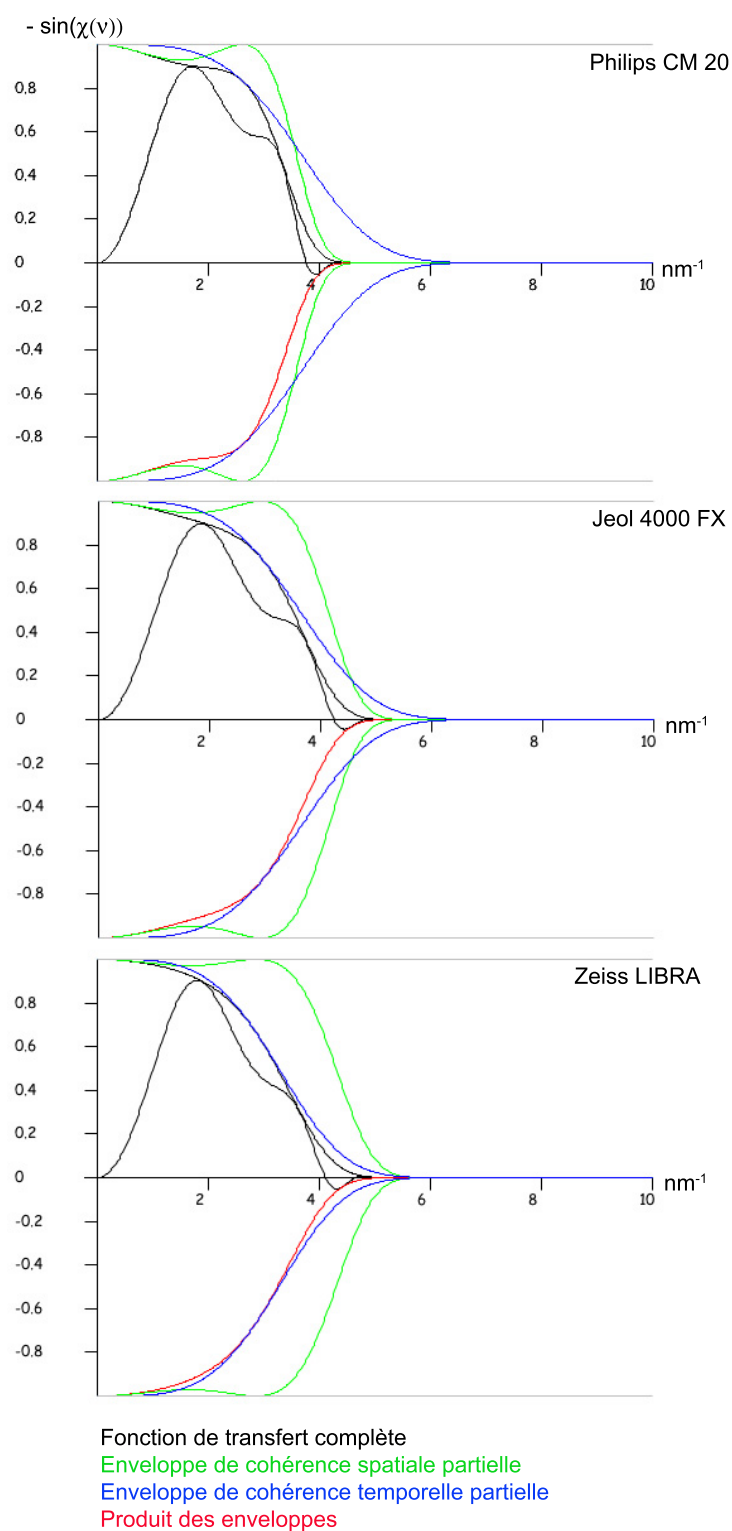


Fig. 4.6.: Fonction de transfert (complète) et enveloppes de cohérence spatiale et temporelle des microscopes Philips CM20, JEOL 4000 FX et Zeiss Libra à la défocalisation de Scherzer définies pour un objet de phase faible. En ordonnée, on retrouve $-\sin(\chi(v))$, et en abscisse la distance à l'axe optique dans le plan focal, c'est à dire les fréquences spatiales v . Au premier zéro de la fonction de transfert, on retrouve $d_0 = 1/v_0$, la résolution point-à-point du microscope. (Simulations d'après code JEMS).

le déphasage $\chi(v)$ répondent à la condition $\sin(\chi(v)) = \pm 1$, soit $\chi(v) = \pm \frac{\pi}{2}$ pour la plus large gamme de fréquences spatiales v . Ce qui se traduit par $\frac{d\chi(v)}{dv} = 0$. Ceci n'est possible que pour une défocalisation négative et les conditions deviennent alors :

$$\frac{d\chi(v)}{dv} = 0 \quad \text{et} \quad \chi(v) = -\pi/2 \quad (4.21)$$

La résolution de ce système d'équations conduit à une défocalisation, appelée défocalisation de Scherzer Δf_s dont l'expression est :

$$\Delta f_s = -(C_s \lambda)^{1/2} \quad (4.22)$$

La première fréquence de coupure v_0 définit la résolution "point-à-point" d_0 du microscope (figure 4.7) :

$$d_0 = \frac{1}{v_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (4.23)$$

Ainsi, à la défocalisation de Scherzer, la fonction de transfert a la forme d'une bande passante. On peut cependant étendre la bande passante (léger gain en résolution) sans modification majeure, en choisissant un déphasage de $-2\pi/3$, soit :

$$\frac{d\chi(v)}{dv} = 0 \quad \text{et} \quad \chi(v) = -2\pi/3 \quad (4.24)$$

Ce qui définit les conditions optimales suivantes :

$$\Delta f_{s(opt)} = -1.2 \times (C_s \lambda)^{1/2} \quad (4.25)$$

et

$$d_{0(opt)} = \frac{1}{v_{0(opt)}} = 0.65 \times C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (4.26)$$

On remarquera que la résolution augmente lorsque le C_s diminue et lorsque la tension d'accélération des électrons augmente.

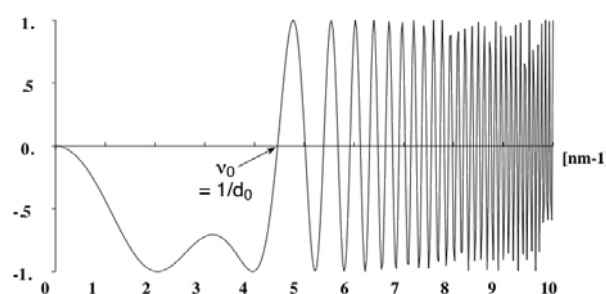


Fig. 4.7.: Fonction de transfert de contraste (cohérent) du microscope JEOL 4000 FX à la défocalisation de Scherzer pour un objet de phase faible. En ordonnée, on retrouve $\sin(\chi(v))$, et en abscisse la distance à l'axe optique dans le plan focal, c'est à dire les fréquences spatiales v . Au premier zéro de la fonction de transfert, on retrouve d_0 , la résolution point-à-point du microscope. Au delà, la fonction de transfert présente des oscillations qui produisent des artefacts de contraste rendant l'interprétation directe des images hasardeuse.

4.2.3. La préparation des échantillons

L'analyse par la microscopie électronique en transmission nécessite des échantillons suffisamment transparents aux électrons. L'épaisseur des échantillons doit être inférieure ou égale à 100 nm. Dans le cas des analyses réalisées sur des nanotubes, on dispose à l'issue de la synthèse d'une poudre que l'on disperse

dans un solvant (éthanol) et que l'on dépose sur une grille spécialement conçue pour le TEM. Il s'agit de grilles conductrices de cuivre recouvertes d'une fine membrane de carbone amorphe trouée. Les trous servent à l'imagerie car on évite de faire des analyses à haute résolution des nanotubes sur la peau de carbone. La dispersion de la poudre dans le bac à ultra-sons est une étape cruciale et prend plus ou moins de temps selon le type d'échantillon. Elle permet entre autres d'avoir lors du dépôt sur la grille une bonne répartition des nanotubes. Si la solution est trop concentrée, elle est diluée avec le même solvant et dispersée aux ultra-sons à nouveau. Quelques gouttes de la solution sont alors déposées sur la grille, le trop plein de liquide est ensuite absorbé par une feuille buvard jusqu'à évaporation totale du solvant. Cette méthode permet d'analyser des grilles contenant des nanotubes répartis de façon homogène sur toute la surface de la grille, et permet d'augmenter la probabilité d'avoir des nanotubes piégés par la peau de carbone et suspendus au-dessus des trous de la membrane.

4.2.4. Imagerie haute résolution des nanotubes hétéroatomiques

Nanotubes hétéroatomiques monofeuillet individuels Comme il a été décrit dans le chapitre précédent, les nanotubes monofeuillet sont composés d'un feuillet constitué d'un pavage hexagonal et enroulé sur lui-même. La distance entre deux atomes de carbone adjacents étant de 0.14 Å, celle-ci ne sera pas résolue par les microscopes utilisés dans cette étude. En fonction de l'orientation du faisceau d'électrons par rapport à l'axe du nanotube, les parois du tube sont orientées parallèlement ou perpendiculairement au faisceau (Fig 4.8) : on image alors la densité atomique qui est maximale au niveau de la partie tangentielle au faisceau d'électrons. De part et d'autre de cette zone de densité maximale, imagée en noir comme on s'y attend pour un objet de phase faible, on observe des franges de Fresnel dont l'aspect est très sensible à la défocalisation comme on le voit sur la figure 4.9. La distance entre les franges noires mesurée à la défocalisation de Scherzer est corrélée au diamètre du tube qui est de l'ordre de 1.35 ± 0.17 nm en moyenne et donc parfaitement résolue par les différents microscopes. Comme le montre la figure 4.9, la mesure du diamètre s'obtient comme la distance entre les bords extérieurs des franges noires, à la défocalisation de Scherzer avec une précision sur la mesure de l'ordre de 0.15 nm.

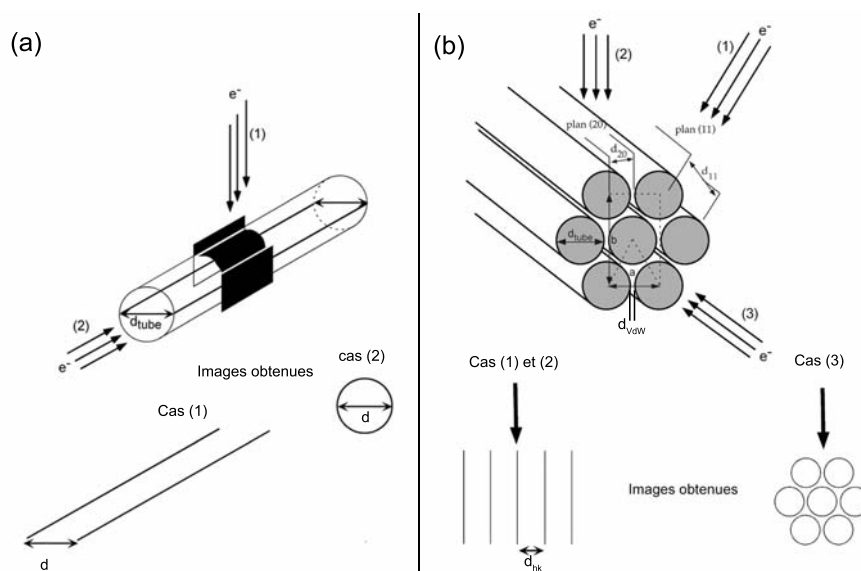


Fig. 4.8.: Schéma des conditions d'observation en fonction de l'orientation du faisceau d'électrons d'un (a) nanotube monofeuillet individuel et d'un (b) faisceau de nanotubes monofeuillet.

Nanotubes hétéroatomiques monofeuillet en faisceaux Un faisceau de nanotubes peut être observé perpendiculairement ou parallèlement à l'axe du faisceau (Fig 4.8). Lorsque l'observation a lieu perpen-

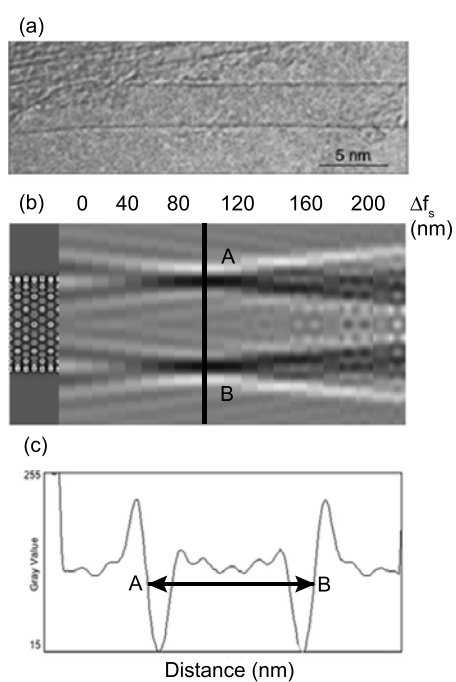


Fig. 4.9.: (a) Image HRTEM d'un nanotube monofeuillet individuel (b) Image de la fonction d'onde électronique (image du potentiel projeté) et image simulée d'un nanotube individuel en configuration (10,10) avec les caractéristiques du microscope Jeol 4000FX. La défocalisation de Scherzer a une valeur de ~ 100 nm : au niveau du segment [AB]. (c) Profil d'intensité selon la ligne noire en (b). Le segment [AB] correspond au diamètre mesuré du nanotube.

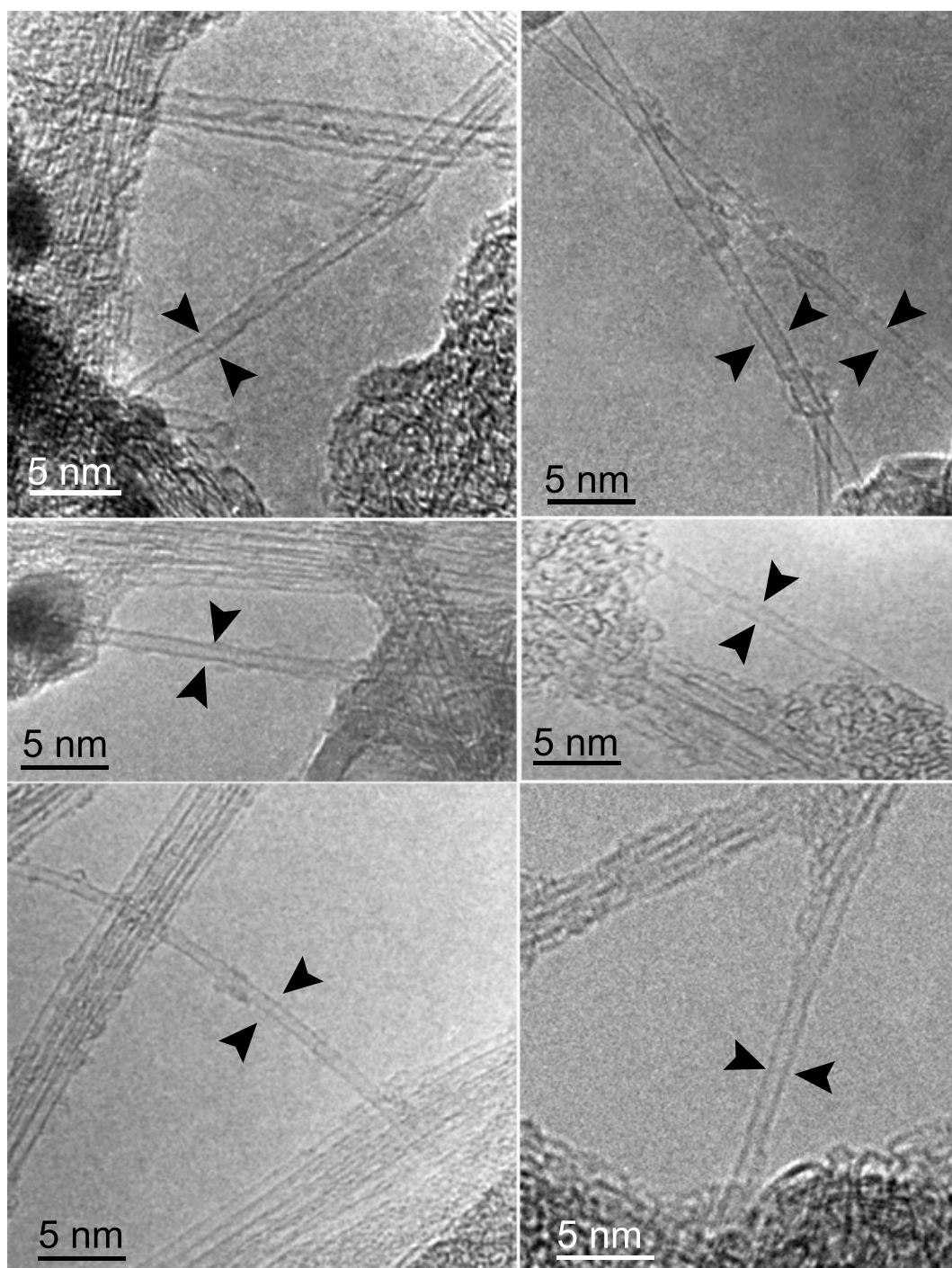


Fig. 4.10.: Images de microscopie électronique en transmission à haute résolution de nanotubes monofeuillet hétéroatomiques, individuels (signalés par les flèches) ou organisés en faisceaux et synthétisés par vaporisation laser.

diculairement à l'axe du faisceau, l'image présente une alternance de franges noires et blanches. On fait l'hypothèse que les tubes s'empilent selon une structure bidimensionnelle parfaite sous forme d'un réseau triangulaire de paramètre a , tel que $a = d_{tube} + d_{vdw}$ où d_{tube} est le diamètre moyen des tubes dans un faisceau et d_{vdw} est la distance moyenne entre les tubes, c'est la distance de Van der Waals estimée à 3.35 Å (Fig 4.8). Ainsi lorsque les nanotubes sont parfaitement organisés, on obtient un contraste d'interférence résultant de la diffraction des plans de nanotubes. La distance entre les franges d_{hk} permet de déterminer le paramètre de la maille, et de remonter au diamètre moyen des nanotubes. Cette image reflète donc l'organisation en deux dimensions des nanotubes dans le faisceau. Plusieurs types de plans sont susceptibles d'être imagés en fonction de l'orientation du faisceau. Suivant les règles d'extinction cristallographique d'une maille orthorhombique centrée ($h+k = \text{pair}$), les plans de type (11), (20), (31), (42) ... possèdent un facteur de structure non nul. La figure 4.11(c) présente différentes orientations de nanotubes vis à vis du faisceau d'électrons. Les franges sont périodiques et peuvent être mesurées indifféremment, bord à bord, centre à centre, franges blanches ou noires. Le diamètre moyen des nanotubes d_{tube} peut alors être calculé par la formule :

$$d_{tube} = a - d_{vdw} \quad \text{avec } d_{vdw} = 0.315 \text{ nm} \quad (4.27)$$

$$1/a = \frac{d_{hk}}{\sqrt{h^2/a^2 + k^2/3a^2}} \quad \text{avec } a : \text{ paramètre de maille} \quad (4.28)$$

Ainsi on peut déduire le diamètre des nanotubes, pour des franges (11), la distance inter-réticulaire $d_{11} = a \cdot \sqrt{3}/2$, pour des franges (20) : $d_{20} = a/2$, et les plans (31) : $d_{31} = a \cdot \sqrt{3}/28$.

La figure 4.11(a) présente des images de sections de nanotubes monofeuillet obtenues lorsque les nanotubes sont orientés parallèlement au faisceau. Ce type d'image nous permet d'estimer le nombre de nanotubes présents dans le faisceau.

4.2.4.1. Nanotubes hétéroatomiques multifeuillets

Estimation du diamètre des nanotubes Les histogrammes de distribution en diamètre (interne et externe) des nanotubes ont été réalisés de façon équivalente et systématique pour chaque échantillon. Cette étude statistique a nécessité l'acquisition d'images en mode haute résolution. La méthode consiste à réaliser le profil d'intensité moyenné sur une zone suffisamment étendue du nanotube, sur des images obtenues à la défocalisation de Scherzer. La mesure du diamètre interne et externe du nanotube s'effectue respectivement aux points d'inflexions des segments subissant une brutale variation en intensité (cf. figure 4.13).

Comme pour le cas des nanotubes monofeuillet, les nanotubes multifeuillets hétéroatomiques à base des éléments C, B et N sont considérés comme des objets de phase faible en microscopie électronique en transmission à condition que le diamètre des tubes n'excède pas la dizaine de micromètre. Leur structure est à base de cylindres coaxiaux telle qu'illustrée sur la figure 4.12 que l'on nomme les "feuillets" du nanotube. Les feuillets sont distants de 0.340 nm, le feuillet interne et le feuillet externe du nanotube donnent respectivement les dimensions des diamètres interne et externe du nanotube. L'interprétation de l'image de microscopie n'est possible qu'à la défocalisation de Scherzer. Cette image décrit la position des tubes qui sont parallèles au faisceau d'électrons et qui représente un petit cristal de graphite en orientation prismatique. Le contraste observé sur les images est un contraste d'interférence. A cela s'ajoute les effets de bords qui produisent les franges de Fresnel. On insistera sur le fait qu'une interprétation correcte du nombre de feuillets et de leur position nécessite de travailler à la défocalisation de Scherzer et que c'est une densité atomique que l'on image. Par analogie avec les nanotubes monofeuillet, lorsque l'observation s'effectue perpendiculairement à l'axe du nanotube on note une alternance de franges noires et blanches situées de part et d'autre d'une zone centrale relativement large et qui correspond au diamètre interne du nanotube. Les franges situées à l'extrémité délimitant le diamètre externe du nanotube. L'orientation parallèle du faisceau électronique par rapport à l'axe du nanotube donne quant à elle une image de la section du nanotube telle que l'on peut la voir sur la figure 4.14(b). Lorsque les cylindres coaxiaux du nanotube sont parfaitement organisés et sans aucun défaut de surface on obtient un contraste d'interférence rectiligne résultant de la diffraction des feuillets. A haute résolution et à la défocalisation de Scherzer, il est possible en traçant des profils d'intensité de remonter au nombre de feuillets constituant le nanotube et donc au nombre de cylindres coaxiaux composant le tube, ainsi qu'à ses diamètres interne et externe.

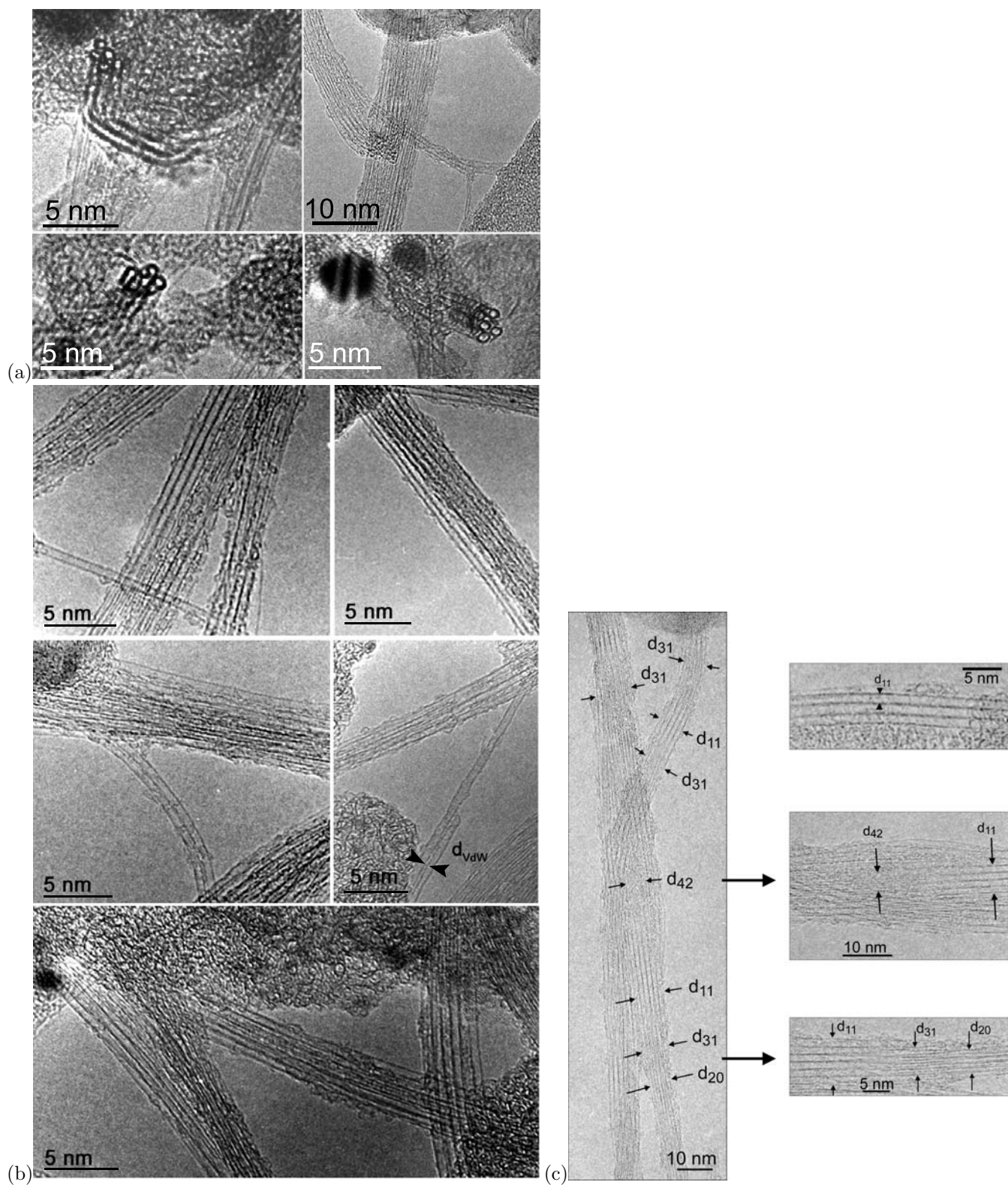


Fig. 4.11.: (a) Images HRTEM de faisceaux de nanotubes hétéroatomiques monofeuillets présentant une vue de section parallèle et (b) perpendiculaire au faisceau d'électrons. (c) Images HRTEM de faisceaux de nanotubes de carbone présentant un mouvement de torsion [127].

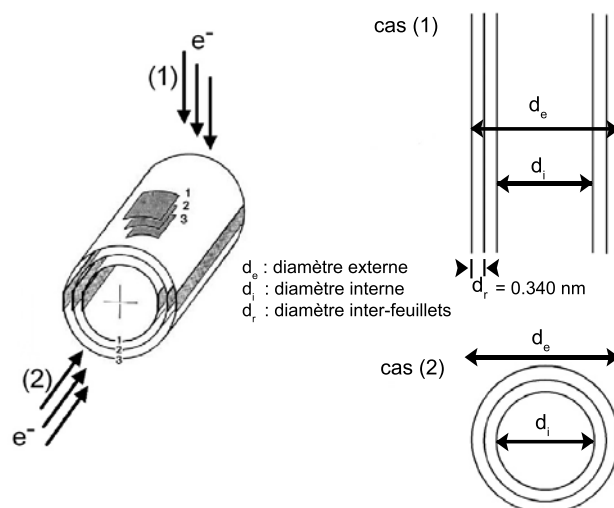


Fig. 4.12.: Représentation des images obtenues en fonction de l'orientation du faisceau d'électrons sur des nanotubes multifeuillets.

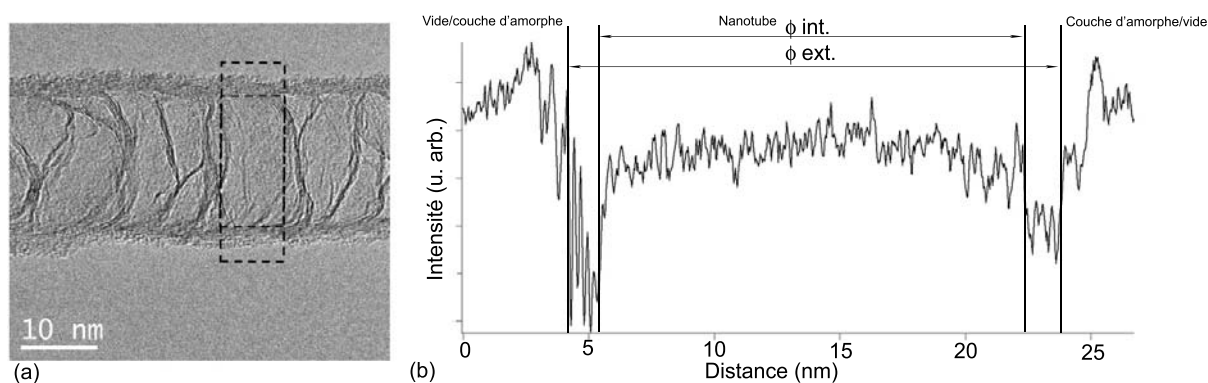


Fig. 4.13.: (a) Image haute résolution d'un nanotube multifeuillets de structure bambou et (b) est le profil d'intensité moyenné sur la zone en pointillée où $\phi_{int.}$ et $\phi_{ext.}$ sont respectivement les diamètres internes et externes du nanotube.

Les analyses ainsi réalisées par microscopie électronique en transmission nous permettent de récupérer des informations d'ordre local sur la structure et le mode d'organisation des nanotubes, mais également d'estimer de façon relativement précise le diamètre des nanotubes ainsi que la présence d'impuretés ou de défauts à leur surface.

4.2.5. Imagerie haute résolution des particules

L'analyse des images à haute résolution des nanoparticules à l'origine de la croissance des nanotubes a été réalisée en parallèle avec la technique de diffraction électronique que nous détaillons dans le chapitre qui suit. La figure 4.15 est l'illustration de nanoparticules imagées à haute résolution. Les éléments constituant les nanoparticules sont respectivement pour la technique CVD aérosol et la vaporisation laser continue, le fer, et l'alliage nickel/cobalt et nickel/yttrium. Ces éléments métalliques étant plus lourds que les éléments carbone, azote et bore, ils interagissent plus fortement avec le faisceau électronique et possèdent dans le plan image un contraste plus sombre. De plus, avec une résolution microscopique suffisante et à la défocalisation de Scherzer, il est possible d'imager les plans atomiques (imagées par les franges noires) ou même des colonnes (imagées par des points) qui caractérisent la structure cristalline des nanoparticules selon une certaine orientation du cristal par rapport au faisceau d'électrons.

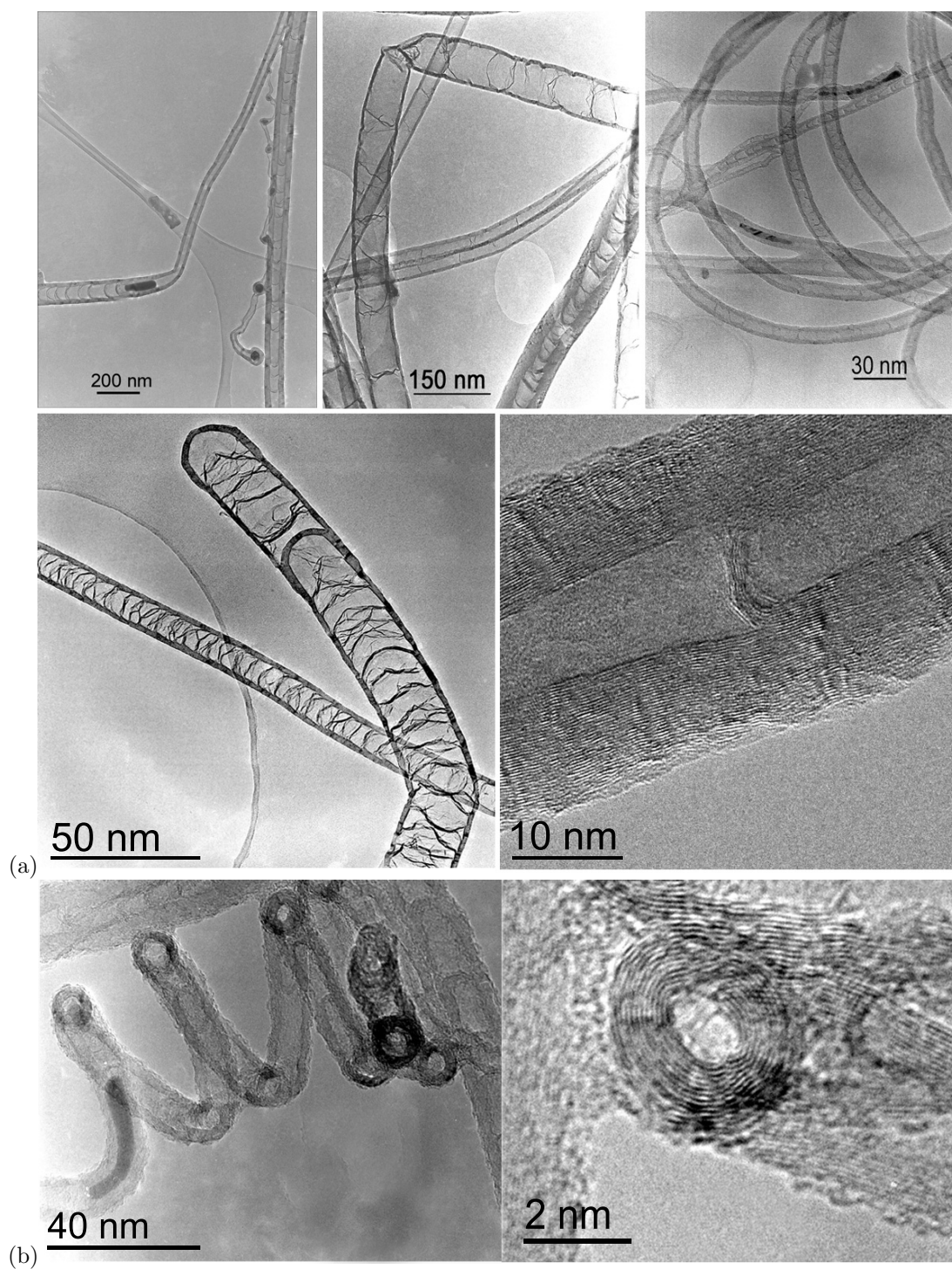


Fig. 4.14.: (a) Images HRTEM de nanotubes hétéroatomiques multifeuillets synthétisés par CVD aérosol et (b) vues de sections.

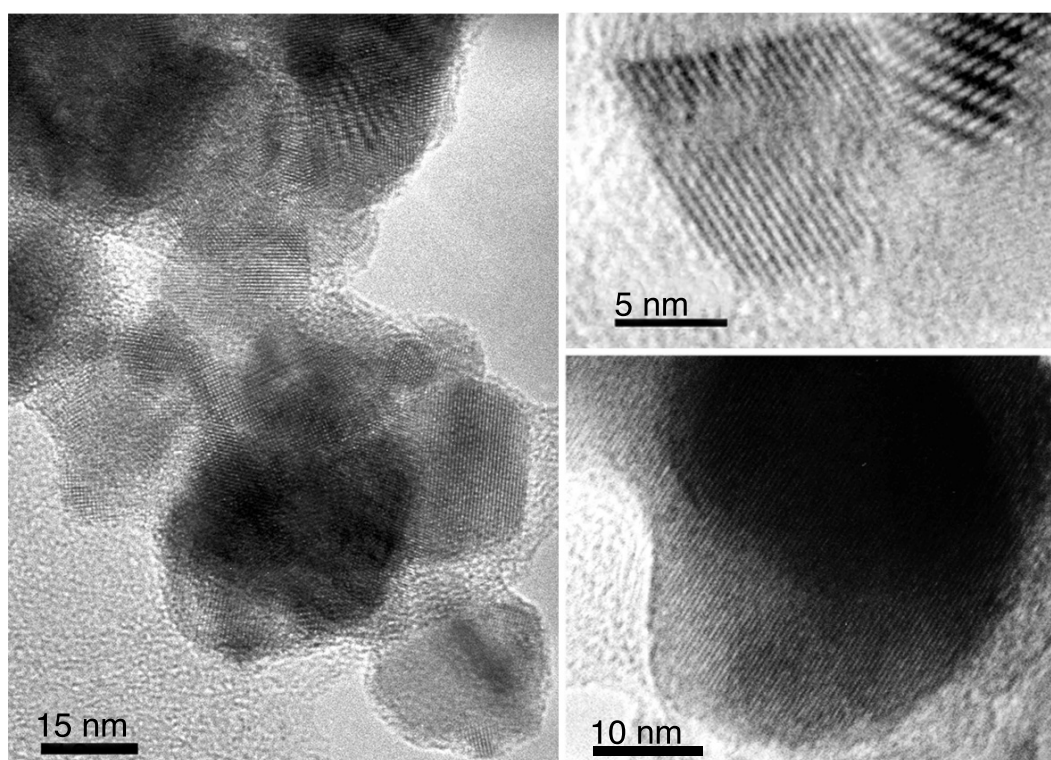


Fig. 4.15.: *Images haute résolution de nanoparticules à l'origine de la croissance des nanotubes.*

4.3. La spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une technique particulièrement adaptée pour l'étude des phonons des nanotubes. D'autre part cette technique s'est révélée être un puissant outil de caractérisation des tubes de part la dépendance des spectres Raman avec le diamètre des tubes et leur caractère métallique ou semi-conducteur. Le principe de la diffusion Raman sera développé ainsi que les principales informations acquises lors de l'étude des nanotubes hétéroatomiques.

4.3.1. Principe

Un spectre de diffusion Raman est obtenu en éclairant un échantillon au moyen d'un rayonnement monochromatique de pulsation ω_0 émis dans le visible ou le proche infrarouge par une source laser. L'analyse de cette diffusion indique qu'elle contient d'une part une composante à la même pulsation ω_0 que l'excitation incidente qu'on appelle diffusion Rayleigh ou diffusion élastique, et d'autre part des composantes de pulsations différentes de celle de la radiation incidente à $\omega_0 - \omega_i$ et $\omega_0 + \omega_i$ de type inélastique. Cette partie inélastique de la diffusion est généralement séparée en deux contributions :

- La diffusion Brillouin, qui met en jeu les phonons acoustiques.
- La diffusion Raman, qui met en jeu les phonons optiques intermoléculaires et les vibrations des atomes dans les molécules (modes internes).

Ces deux diffusions contiennent une partie à $\omega_0 - \omega_i$ appelée diffusion Raman/Brillouin Stokes, et une autre à $\omega_0 + \omega_i$ appelée diffusion Raman/Brillouin anti-Stokes. L'échelle utilisée en abscisse est une échelle en énergie dont le zéro est déplacé à l'énergie des photons incidents et inversée afin que les énergies correspondant à des processus Stokes soient positives. D'une manière générale, les raies anti-Stokes sont nettement moins intenses que les raies Stokes correspondantes. Dès lors on n'utilise habituellement que la partie du spectre correspondant aux raies Stokes (cf. figure 4.16).

4.3.2. Le modèle ondulatoire de la diffusion Raman

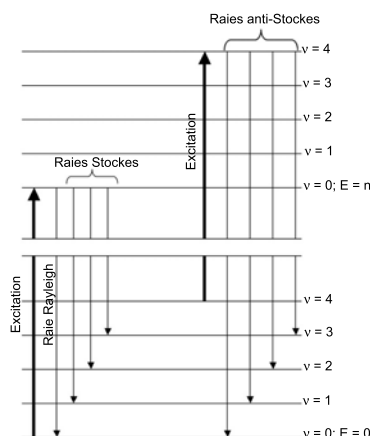


Fig. 4.16.: Schéma de principe de la diffusion Raman. Une fois excitée la molécule devient hautement instable, et retourne dans son état électronique de départ en "diffusant" de la lumière. Si elle revient au même état vibrationnel que celui de départ, la fréquence de la lumière diffusée est rigoureusement égale à celle de la lumière ayant servi à l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh, si au contraire la fréquence est différente c'est la diffusion Raman. Deux mécanismes existent par ailleurs lors de la diffusion Raman : la diffusion Stokes et anti-Stokes pour laquelle la lumière diffusée est respectivement d'énergie plus faible et plus élevée que la lumière excitatrice.

Lorsque l'on irradie un échantillon au moyen d'un rayonnement de pulsation ω_{ext} , le champ électrique E de l'onde peut être représenté par l'équation

$$E = E_0 \cos(\omega_{ext} t) \quad (4.29)$$

où E_0 est l'amplitude de l'onde. L'interaction du champ électrique avec les électrons du nuage induit un dipôle de moment m donné par l'équation

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(\omega_{ext} t) \quad (4.30)$$

où α est un facteur constant appelé polarisabilité de la molécule ou de la liaison. Cette constante constitue une mesure de la déformation de la liaison par un champ électrique. Pour être active au point de vue de la spectroscopie Raman, la polarisabilité α doit varier en fonction de la distance séparant les noyaux selon l'équation

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) (r - r_{\acute{e}q}) \quad (4.31)$$

où α_0 est la polarisabilité de la liaison à la distance d'équilibre $r_{\acute{e}q}$ et r la distance séparant les noyaux. La variation de la distance entre les noyaux en fonction de la pulsation de vibration ω_ν est donnée par l'équation

$$r - r_{\acute{e}q} = r_m \cos(\omega_\nu t) \quad (4.32)$$

où r_m est l'élongation maximale. En combinant les équations 4.32 et 4.31, on obtient

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) r_m \cos(\omega_\nu t) \quad (4.33)$$

Et l'expression du moment dipolaire induit est obtenu en remplaçant l'expression de l'équation 4.33 dans 4.30. Ainsi,

$$m = \alpha E_0 \cos(\omega_{ext} t) + E_0 r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(\omega_\nu t) \cos(\omega_{ext} t) \quad (4.34)$$

Sachant que $\cos x \cos y = [\cos(x+y) + \cos(x-y)]/2$, l'équation 4.34 devient,

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_{ext} t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(\omega_{ext} - \omega_\nu) t] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(\omega_{ext} + \omega_\nu) t] \quad (4.35)$$

Le premier terme de l'équation représente la diffusion de Rayleigh, dont la pulsation est égale à celle du rayonnement d'excitation ω_{ext} . Les deuxième et troisième termes correspondent respectivement aux pulsations Stokes et anti-Stokes $(\omega_{ext} - \omega_\nu)$ et $(\omega_{ext} + \omega_\nu)$. Dans ce cas, la fréquence d'excitation a été modifiée par la fréquence de vibration de la liaison.

Le modèle classique de la diffusion Raman prédit l'apparition dans le spectre de raies symétriques en fréquence par rapport à la fréquence incidente. Il indique aussi les conditions (règle de sélection) qui vont permettre ou non l'activité Raman des modes de vibration. En revanche, ce modèle ne dit rien sur l'intensité de la lumière diffusée. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un traitement semi-quantique de la diffusion Raman où le milieu diffusant est traité de façon quantique et la diffusion de façon classique. Ce traitement semi-quantique n'est valable que lorsque la radiation excitatrice n'est pas en conditions de résonance avec les niveaux électroniques ou vibrationnels du système, ce qui n'est pas le cas dans le cadre de notre étude.

4.3.3. La spectroscopie de diffusion Raman appliquée à l'étude des nanotubes.

La spectroscopie Raman des nanotubes est un processus résonnant lié au fait que les transitions entre les singularités de van Hove de la densité électronique ont des énergies qui tombent dans le domaine des énergies des excitations laser que l'on utilise en général au cours des expériences de diffusion Raman (typiquement entre 1.16 et 2.5 eV). Ces énergies de transition dépendent à la fois du diamètre et de la chiralité des nanotubes, en particulier de leur caractère métallique ou semi-conducteur. On les regroupe

en général dans un diagramme dit de "Kataura" (figure 4.17) [151]. Proche de la résonance, c'est-à-dire pour des énergies de transition du même ordre de grandeur que les énergies laser incidentes, on montre que l'intensité Raman est proportionnelle au carré de l'élément de transition $K_{2f,1g}$ qui est donné par [56] :

$$K_{2f,1g} = \sum_{ab} \left(\frac{M_{fb} M'_{ba} M_{ag}}{\hbar^2 (\omega_1 - \omega_a - i\gamma_a)(\omega_2 - \omega_b - i\gamma_b)} \right) \quad (4.36)$$

où ω_1 et ω_2 sont respectivement les énergies des photons incidents (1) et diffusés (2). g et f sont respectivement l'état initial et final. ω_a et ω_b , les énergies des transitions entre états électroniques du système et γ_a et γ_b l'élargissement lié au temps de vie fini des états électroniques excités. M_{ag} et M_{fb} sont respectivement les éléments de la matrice de transition entre l'état initial g et intermédiaire a (b) induite par le couplage photon-électron et M' est l'élément de la matrice de transition entre les états intermédiaires a et b induite par le couplage électron-phonon.

Son caractère résonant confère à la spectroscopie Raman différents intérêts, elle apporte d'une part, et ce de façon assez classique, des informations sur les propriétés vibrationnelles des nanotubes. D'autre part, elle donne également accès à certaines informations électroniques telles que l'on va le voir dans le paragraphe qui suit. Enfin, elle autorise la mesure de la réponse Raman d'un tube unique, ce qui est, au regard du faible volume diffusant concerné, complètement exclu dans le cas hors résonance.

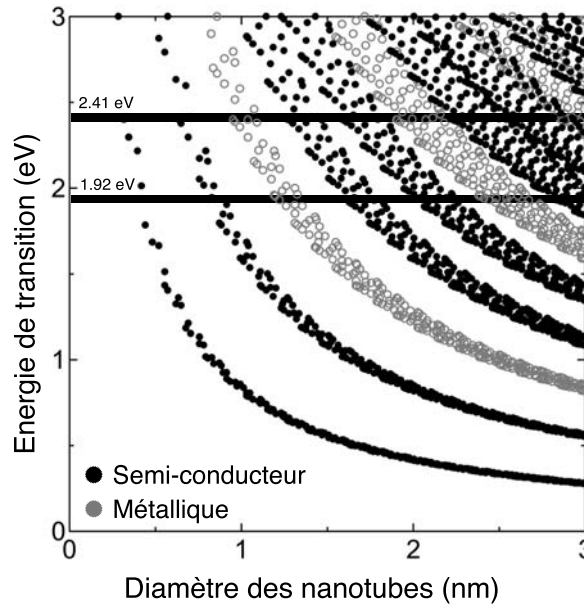


Fig. 4.17.: Diagramme de Kataura [151] montrant les énergies de transition en fonction du diamètre des nanotubes. Les énergies de transition sont calculées par un modèle de liaisons fortes aux premiers voisins avec $\gamma_0 = 2.9$ eV et $a_{C-C} = 1.44$ Å. Les lignes horizontales correspondent aux énergies laser expérimentales utilisées de 1.92 eV ($\lambda = 647.1$ nm) et 2.41 eV ($\lambda = 514.5$ nm).

4.3.3.1. Les modes en résonance

La figure 4.18 représente un spectre Raman caractéristique de nanotubes monofeuillets à l'échelle macroscopique. Ce spectre comporte trois zones. Deux de ces zones correspondent aux modes les plus intenses du spectre : les modes radiaux de respiration des tubes (RBM) (à basse fréquence) et les modes tangentiels (TM) (à haute fréquence). Dans la troisième zone, nommée zone intermédiaire, les modes sont de faibles intensités et très dispersifs avec l'énergie d'excitation.

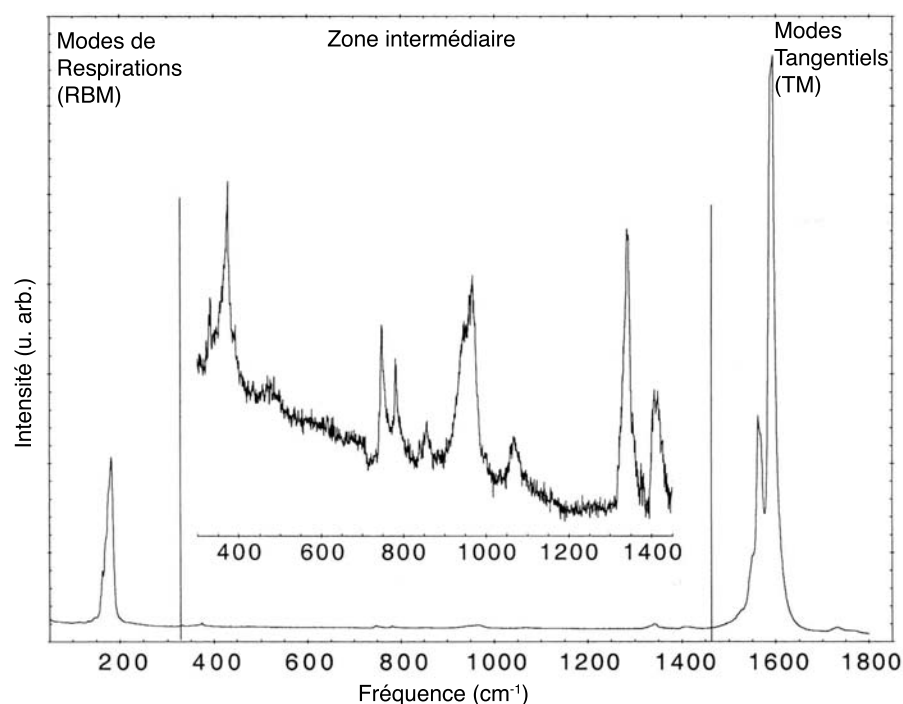


Fig. 4.18.: Spectre de diffusion Raman des nanotubes de carbone enregistré à 2.41 eV (514.5 nm) par L. Alvarez [45].

Les modes radiaux de respiration (RBM) Ces modes, proviennent du mouvement d'ensemble des atomes du plan de graphène et sont associés à des déplacements des atomes de carbone perpendiculairement à la surface des tubes. Ces modes symétriques de type A_{1g} sont localisés à basses fréquences entre 70 et 280 cm^{-1} . Pour les tubes individuels, une dépendance linéaire de la fréquence des modes radiaux avec l'inverse du diamètre des tubes a été prédite via différentes modélisations [152, 153], les fréquences de ces modes radiaux étant à l'inverse quasiment insensibles à leur chiralité.

$$\omega = \frac{A}{d_t} \quad (4.37)$$

Avec ω la fréquence des modes de respiration exprimée en cm^{-1} , d_t le diamètre des tubes exprimé en nm et un préfacteur A différent selon le modèle utilisé.

A partir de ces considérations, on peut imaginer que la distribution en fréquence acquise expérimentalement, pour une longueur d'onde d'excitation, reflète bien la distribution en diamètre des nanotubes présents dans l'échantillon. Ce raisonnement doit être modulé pour plusieurs raisons. D'une part, la diffusion Raman par les nanotubes est un processus résonant. Une certaine énergie excitatrice sélectionne seulement un certain type de tube (diamètre, caractère : métallique/semi-conducteur). Il est donc nécessaire et indispensable pour se donner une idée plus correcte de la distribution en diamètre des tubes présents dans l'échantillon, d'utiliser plusieurs longueurs d'onde excitatrices. Le diagramme de Kataura présenté sur la figure 4.17 montre les énergies de transition en fonction du diamètre des nanotubes. Les lignes horizontales correspondent aux deux énergies laser que nous avons utilisées : 1.92 eV (647.1 nm) et 2.41 eV (514.8 nm).

La condition de résonance implique que l'énergie d'excitation incidente va photo-sélectionner dans un échantillon, présentant une distribution en diamètre, les tubes qui ont des énergies de transition optique voisine de l'énergie d'excitation. A partir de ces considérations, on peut se rendre compte que la distribution des fréquences des modes radiaux mesurées sur un même échantillon à différentes énergies d'excitation va refléter la distribution en diamètre des nanotubes de l'échantillon considéré. Les expériences de dif-

fusion Raman réalisées dans le cadre de cette étude ont été effectuées principalement sur des nanotubes monofeuillet organisés en faisceau. La relation utilisée doit donc tenir compte des interactions intertubes au sein d'un faisceau. L'analyse a donc été réalisée à partir de la loi phénoménologique proposée par Rols et *al.* [154]. :

$$\omega(\text{cm}^{-1}) \propto \frac{238}{d_t^{0.93}(\text{nm})} \quad (4.38)$$

L'allure des pics RBM selon la longueur d'onde excitatrice du laser est présentée sur la figure 4.19(a,c). Les mesures des fréquences de chaque pic sont obtenues par des ajustements de type lorentziens. Nous procédons ensuite à une analyse de la dispersion en diamètre des nanotubes à l'échelle macroscopique grâce aux spectres RBM acquis sur plusieurs zones de l'échantillon. Nous confrontons par la suite cette dispersion en diamètre aux analyses structurales par microscopie électronique en transmission à haute résolution afin de déterminer si une analyse statistique en TEM est suffisamment représentative de l'échantillon à l'échelle macroscopique.

Les modes de la zone intermédiaire. Située entre les modes RBM et TM (figure 4.18), la zone intermédiaire se situe entre 300 et 1500 cm^{-1} . On y observe des modes d'intensité significativement moins intense que dans les zones RBM et TM et qui correspondent pour la plupart à des combinaisons harmoniques, *i.e.* faisant intervenir plusieurs phonons. La première série de modes est observée autour de 370 cm^{-1} et correspond au second ordre des modes de respiration. Les modes observés autour de 960 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} sont également attribués à un processus multi-phonons. La composante située autour de 1340 cm^{-1} est communément appelée la bande D. Cette composante est également observée dans le graphite, et est caractéristique d'un désordre d'organisation des atomes de carbone dans le plan graphitique. L'intensité est d'autant plus grande que l'organisation est désordonnée [155]. Par analogie avec le graphite, on admet que la présence de cette composante est reliée dans le cas des nanotubes à l'existence d'un désordre d'organisation des atomes de carbone dans le réseau hexagonal.

Les modes tangentiels. Les modes tangentiels observés entre 1500 et 1600 cm^{-1} (pics à haute fréquence sur le spectre Raman de la figure 4.18) correspondent aux élongations des liaisons carbone-carbone à la surface des nanotubes. Soit le long de l'axe du tube : mode T_{10} (sa fréquence est typiquement autour de 1590 cm^{-1}). Soit suivant la circonférence : mode T_{T0} (sa fréquence est typiquement autour de 1565 cm^{-1}). Ces modes sont également appelés G-modes (G pour Graphite). En effet, un mode de même nature existe dans le graphite autour de 1582 cm^{-1} .

Une des propriétés qui affecte considérablement l'allure des pics des modes tangentiels (TM) est le caractère semi-conducteurs ou métallique des nanotubes (cf. figure 4.19(b,d)). La dépendance du spectre Raman avec l'énergie excitatrice est bien mise en évidence sur les profils des modes tangentiels. Pour l'échantillon considéré et pour une longueur d'onde laser de 514.5 nm ($E_{laser} = 2.41$ eV), les modes tangentiels se décomposent en deux groupes de pics symétriques, l'un centré autour de 1590 cm^{-1} et l'autre autour de 1570 cm^{-1} que l'on peut modéliser par des profils lorentziens. Pour une longueur d'onde laser de 647.1 nm ($E_{laser} = 1.92$ eV), on observe un pic fin autour de 1580 cm^{-1} et une composante large et dissymétrique autour de 1540 cm^{-1} , qui domine le spectre. Cette dernière composante peut être décrite par un profil de type Breit-Wigner-Fano. Cette résonance met en jeu un couplage entre le continuum d'états électroniques et les états discrets de vibration. Son expression est donnée ci-dessous [156] :

$$I(\omega) = I_0 \frac{[1 + \omega - \omega_{BWF}/q\Gamma]^2}{1 + [\omega - \omega_{BWF}/\Gamma]^2} \quad (4.39)$$

où I_0 , ω_0 et Γ sont respectivement l'intensité, la fréquence renormalisée et le paramètre d'élargissement. le terme $1/q$ est la force de couplage qui décrit la forme de la bande. La fréquence renormalisée dépend du couplage entre le continuum d'états électroniques et les états discrets de vibration. Il existe donc une différence dans les réponses Raman (profil et fréquence) entre les nanotubes semi-conducteurs et métalliques.

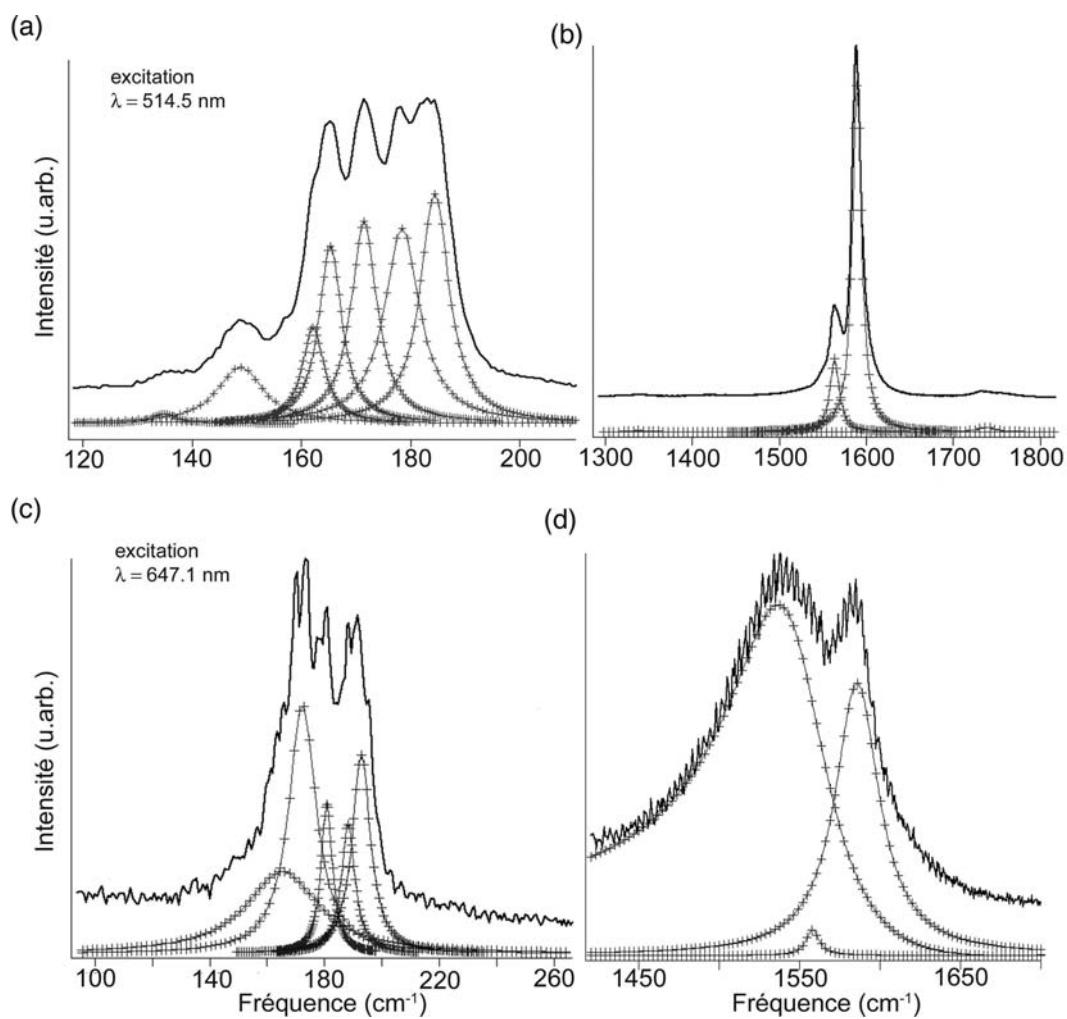


Fig. 4.19.: (a,c) Zone basse fréquence des modes de respiration (RBM) des nanotubes monofeuillet de type CN_x synthétisés par vaporisation laser lors de cette étude et (b,d) zone haute fréquence des modes tangentiels (TM) d'un spectre Raman pour deux longueurs d'excitation différentes. (c) Profils correspondant au caractère semi-conducteur (profils lorentziens) et (d) métallique des nanotubes hétéroatomiques en résonance (profil de BWF et profils lorentziens pour le mode TM).

4.3.4. Le dispositif expérimental utilisé

Le spectromètre Jobin Yvon T64000 du LCVN à Montpellier a été utilisé. C'est un spectromètre Raman de nouvelle génération qui est équipé de deux étages. Un premier étage pré-monochromateur constitué de deux monochromateurs à réseaux (1800 g/mm) montés en série et en configuration soustractive. Il joue le rôle de filtre pour la composante élastique de même fréquence que l'excitation incidente. Le second étage, l'étage spectrographe (réseau 1800 g/mm) a pour objet de disperser la lumière en sortie du pré-monochromateur sur un détecteur CCD multi-canal. Pour une orientation donnée des réseaux, on mesure donc directement une bande spectrale. Pour mesurer des modes au dessus de 100 cm^{-1} , on peut n'utiliser que l'étage spectrographe. Dans ce cas on dispose sur le trajet du faisceau diffusé un filtre Notch, associé à la longueur d'onde d'excitation, qui joue le rôle de pré-monochromateur. Dans cette option, on peut utiliser deux réseaux pour disperser la lumière : soit un réseau de 1800 g/mm ou soit un réseau de 600 g/mm. L'avantage de l'option simple spectrographe est un gain de luminosité.

Les sources laser utilisées sont : un laser argon ionisé émettant principalement à 514.5 nm et un laser mixte argon/krypton émettant en plus de la raie précédente, la raie à 647.1 nm. Ce spectromètre est équipé d'un microscope associé à une optique confocale qui permet des mesures sur des échantillons de faibles dimensions, qui ne nécessitent pas de préparations particulière, avec une résolution spatiale de l'ordre du micron².

5. Méthodes d'analyses chimiques des échantillons

Contents

5.1. La spectroscopie de dispersion d'énergie X (EDS)	83
5.2. La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS)	85
5.2.1. Ses domaines d'applications	85
5.2.2. Les informations contenues dans un spectre EELS : Nature des excitations . . .	85
5.2.3. Définition de la section efficace et formalisme	85
5.2.4. Instrumentations	90
5.2.5. Les modes d'acquisition	92
5.2.6. Traitement de l'information acquise par EELS	95
5.3. Spectroscopie par absorption des rayons X (XAS)	103
5.3.1. Principe	103

Nous proposons de décrire dans cette partie les deux principales techniques de spectroscopie utilisées pour l'analyse chimique des échantillons synthétisés lors de cette thèse. Il s'agit d'une part de la spectroscopie de dispersion d'énergie X (EDS) et d'autre part de la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS). Le principe fondamental des deux techniques sera développé. La complémentarité des informations acquises pour l'analyse complète des échantillons ainsi que les différents modes d'acquisition seront explicités.

5.1. La spectroscopie de dispersion d'énergie X (EDS)

L'origine des pics caractéristiques observés en spectroscopie EDS provient du phénomène de désexcitation des atomes de l'échantillon quand celui-ci est soumis au faisceau d'électrons. L'énergie E_0 du rayonnement incident fait passer des atomes de l'échantillon de leur état fondamental (i), des niveaux K, L M ou N à un état excité (f), par éjection d'un électron (ionisation) (cf. figure 5.1(a)). L'état excité a une durée de vie très courte (de l'ordre de 10^{-15} s pour un atome isolé). L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques successives. Chaque transition libère une énergie E réémise sous forme de rayonnements suivant deux modes concurrents : l'émission X et l'émission d'électrons Auger. Ces rayonnements sont caractéristiques de l'atome excité ce qui va permettre l'identification des éléments chimiques présents dans le matériau irradié et d'en déterminer la composition relative. Le rendement de fluorescence (ω) en fonction du numéro atomique Z ¹, décrit la proportion d'émission de photons X par rapport à celle des électrons Auger. Cette courbe représentée par la figure 5.1(b) met en évidence le faible rendement de l'émission X pour la détection des éléments légers. L'EDS est donc une technique peu efficace pour la détection et le dosage des éléments légers tel que le bore, l'azote, le carbone et l'oxygène présent dans nos échantillons là où la technique EELS se trouve beaucoup mieux adaptée.

Toutefois, cette technique a été utilisée pour identifier et doser la composition des nanoparticules métalliques ayant initié la croissance des nanotubes, faisant ainsi de l'EDS un bon complément de l'EELS. Cependant, l'EDS reste limitée à l'analyse élémentaire de volumes supérieurs à la dizaine de nanomètres. Si le volume analysé contient plusieurs phases, ce qui est généralement le cas des nanoparticules issues des synthèses laser (Ni/Co ou Ni/Y), la quantification de chacune d'elle sera difficile. L'analyse EDS est alors complétée ou remplacée par la spectroscopie EELS résolue spatialement dont la taille de sonde avoisine le nanomètre.

¹Loi empirique : $\omega = Z^4/(Z^4+c)$ où $c = 10^5$ pour les raies K et $c = 10^9$ pour les raies M.

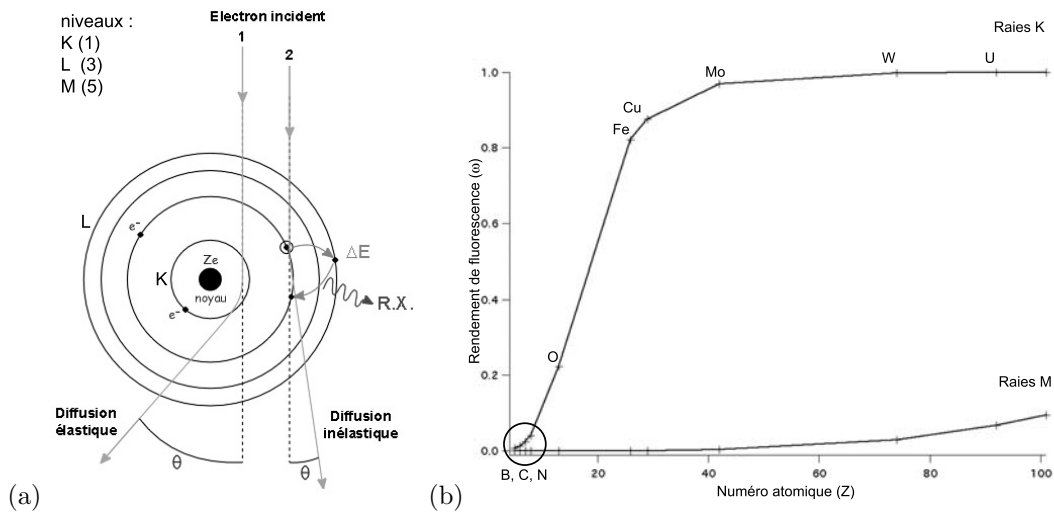


Fig. 5.1.: (a) Schéma de principe des processus de diffusion et des transitions électroniques. (b) Rendement de fluorescence ω en fonction du numéro atomique Z pour deux séries de raies.

Les analyses de dispersion d'énergie X ont été réalisées avec le microscope Philips CM20 (200kV) équipé d'une diode à cristal Si(Li) à fenêtre mince² refroidie à l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique et éviter la détérioration du cristal. Le faisceau d'électrons est focalisé sur une nanoparticule isolée afin de bien s'affranchir des éléments qui altéreraient la mesure. Les particules ayant initié la croissance des nanotubes ont en général un diamètre relativement faible compris entre 10 et 50 nm. Les paramètres d'acquisition ont donc été optimisés afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. La taille minimale de la sonde utilisée est de 20 nm et le temps d'acquisition de 200-300 s. Le diaphragme condenseur est retiré afin d'augmenter l'intensité du faisceau incident. Le spectre d'émission X obtenu et dont un exemple est présenté en figure 5.2 est ensuite traité par le logiciel IDFix. Les raies du cuivre et du fer sont intrinsèques à la mesure. Elles proviennent de l'ionisation de la grille de microscopie, support des échantillons et des pièces polaires du microscope.

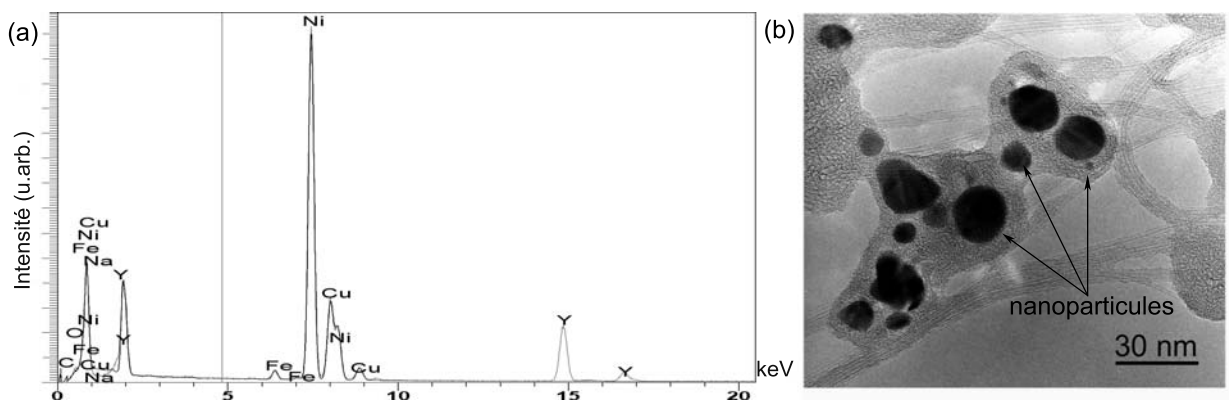


Fig. 5.2.: (a) Exemple de spectre EDS obtenu lors de l'analyse d'une nanoparticule bi-métallique de Nickel/Yttrium. (b) Image MET de nanoparticules de Nickel/Yttrium.

²Pour étendre le domaine des rayonnements mesurables aux faibles énergies pour la détection des éléments légers, cette fenêtre doit être aussi fine que possible afin de réduire au maximum l'absorption des photons peu énergétiques.

5.2. La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS)

5.2.1. Ses domaines d'applications

La spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS) est une méthode complémentaire à celle d'émission de rayons X (EDS) dans un microscope électronique en transmission. Elle est particulièrement intéressante pour l'analyse d'éléments légers concentrés dans un très faible volume de matière tel que des précipités, des inclusions, des ségrégations, alors que la microanalyse X donne plus facilement des informations sur les éléments moyens et lourds. En dehors de l'aspect analyse élémentaire, elle fournit également des renseignements d'ordre structural par l'exploitation des structures fines des spectres, et ce, de façon comparable à la technique EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) et des informations sur la nature de la liaison chimique par l'analyse des structures fines près du seuil d'absorption (ELNES en EELS et XANES en XAS).

5.2.2. Les informations contenues dans un spectre EELS : Nature des excitations

La spectroscopie de pertes d'énergie (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) consiste à mesurer, comme son nom l'indique, la perte d'énergie que subit un faisceau d'électrons rapides à la traversée d'un échantillon mince. L'interaction des électrons incidents avec l'objet peut se faire selon plusieurs processus. Dans un spectre EELS on distingue essentiellement deux régions d'intérêt qui correspondent à des excitations électroniques différentes. La figure 5.3 montre un spectre EELS expérimental complet. La première zone, ou zone des pertes proches ("low-loss region"), est comprise entre 0 et 50 eV. Elle est dominée par un premier pic très intense, le pic de "perte nulle" ou "zero loss peak" en anglais, qui provient des électrons qui ont traversé l'échantillon sans interagir avec l'objet (sans perte d'énergie). Dans ce même intervalle en énergie nous trouvons par la suite la réponse des excitations individuelles correspondant aux transitions inter-bandes (transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction) et les résonances associées à des excitations collectives : les plasmons.

Superposés au fond décroissant³ créé par ces modes, on trouve à plus haute énergie (supérieur à 50 eV) la présence de signaux de sections efficaces plus faibles de plusieurs ordres de grandeur et qui correspondent aux excitations individuelles des électrons de coeur (niveaux K, L, M...) de la zone sondée, donnant naissance, par désexcitation, aux rayonnements caractéristiques X et Auger. Ces signaux sont appelés seuils d'absorption, et se situent dans la région dite de pertes de coeur ou des pertes lointaines ("core-loss region"). Ces seuils correspondent aux transitions des électrons des couches internes, ayant reçu une énergie supérieure ou égale à celle de l'énergie critique d'absorption E_c ⁴, vers les états inoccupés de la bande de conduction. E_c étant propre à chaque élément, l'énergie du seuil nous renseigne sur l'espèce chimique analysée. L'intégration du signal sur une gamme d'énergie donnée fournit la concentration de cette espèce. Enfin, la structure fine au voisinage du seuil est fortement dépendante du type de liaison, de la coordination et de la distance avec le plus proche voisin. Ainsi, la forme des seuils pour un même élément est caractéristique du matériau (oxyde, carbure, nitrure...). On dispose alors d'une empreinte spectroscopique (fingerprint) du matériau en question.

5.2.3. Définition de la section efficace et formalisme

Lors d'une expérience EELS la cinématique de diffusion peut être décrite de la façon suivante : l'électron rapide qui entre en collision avec le cristal interagit par force de Coulomb avec les électrons du cristal, il perd ainsi une partie de son énergie et aura sa trajectoire déviée d'un certain angle. On peut alors mesurer pour chaque électron un angle de diffusion et une énergie. On introduit de ce fait la notion de section efficace qui est une quantité qui dépend essentiellement de ces deux paramètres. En pratique, le flux d'électrons diffusés inélastiquement est mesuré dans un certain angle solide pour chaque valeur de perte d'énergie. On doit par conséquent définir une section efficace (σ) doublement différentielle, par

³Le fond continu décroissant est dû aux queues des pics d'absorption des différents éléments de l'échantillon, ainsi qu'à l'excitation d'états de valence et de plasmons. Pour un domaine en énergie limité, la décroissance est assez bien représentée par une fonction empirique de la forme : $dI/dE = A e^{-rE}$, où A et r sont les constantes déduites de l'ajustement par une méthode des moindres carrés.

⁴ $E_c \sim E_{\text{liaison}}$ de l'électron de coeur.

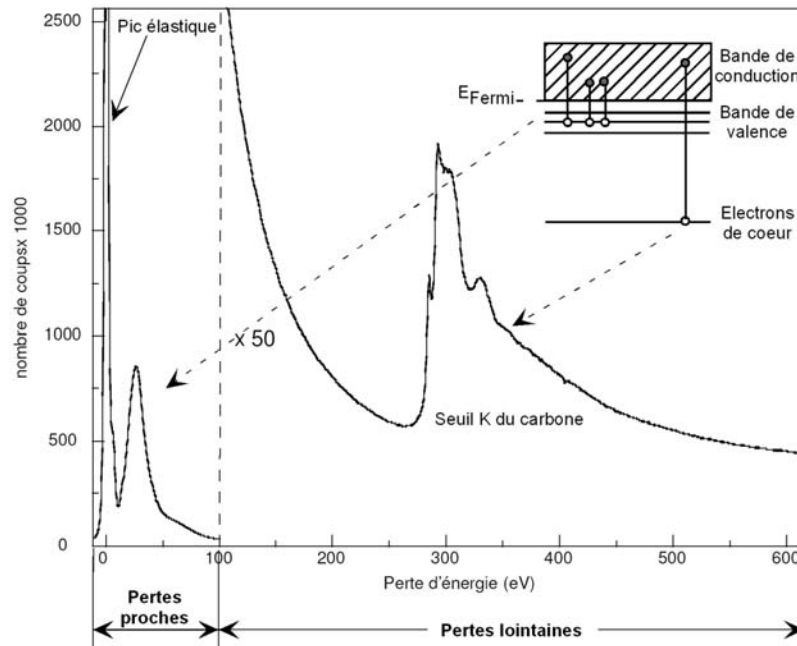


Fig. 5.3.: Spectre expérimental de pertes d'énergie électronique acquis sur un nanotube multifeuillets de carbone pur. Trois régions distinctes se profilent. Le pic intense centré à 0 eV correspond aux électrons n'ayant pas interagi lors de la traversée de l'échantillon. La deuxième région est comprise entre 0 et 50 eV : région des pertes proches. Puis la troisième région débutant vers 50 eV : région des pertes lointaines, comporte une série de seuils caractéristiques de la composition chimique de la zone sondée.

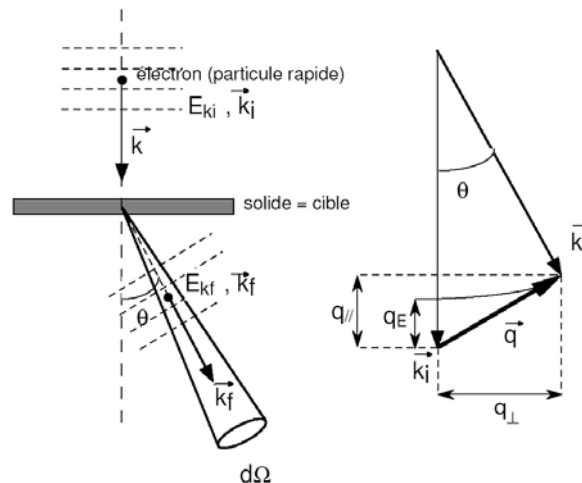


Fig. 5.4.: Géométrie de diffusion dans une expérience EELS. À gauche, un électron rapide de vecteur d'onde \vec{k}_i et d'énergie $E_{k_i} = \hbar^2 k_i^2 / 2m$ est diffusé après interaction avec l'échantillon dans un état de vecteur d'onde \vec{k}_f , formant un angle θ avec la direction incidente et d'énergie $E_{k_f} = E_{k_i} - E$ ($k_f < k_i$, $E > 0$). À droite, le vecteur d'onde échangé $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ peut se décomposer en une composante parallèle q_{\parallel} qui possède une contribution dépendant de l'énergie échangée, et une composante perpendiculaire q_{\perp} à la direction du vecteur incident.

unité d'énergie ($d(\Delta E)$) et par unité d'angle solide ($d\Omega$) :

$$\frac{d^2\sigma}{d(\Delta E).d\Omega} \quad (5.1)$$

La perte d'une partie de l'énergie des électrons se traduit par une déviation de leur trajectoire selon un angle θ et un moment transféré à l'atome donné par :

$$\hbar\vec{q} = \hbar(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \quad (5.2)$$

où \vec{k}_i et \vec{k}_f sont les vecteurs d'onde de l'électron rapide avant et après interaction, et \vec{q} est appelé vecteur de diffusion. En analyse, la dépendance en \vec{q} n'est pas facilement exploitable et l'on préfère exprimer cette quantité en fonction de l'angle de diffusion θ . La figure 5.4 montre la géométrie de diffusion dans une expérience EELS. En exprimant les vecteurs d'onde \vec{k}_i et \vec{k}_f en fonction de l'énergie, on a :

$$k_i = \frac{\sqrt{2mE_0}}{\hbar} \quad et \quad k_f = \frac{\sqrt{2m(E_0 - E)}}{\hbar} \quad (5.3)$$

En remplaçant k_i et k_f dans l'expression ci-dessous :

$$q^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos\theta \quad (5.4)$$

Et en faisant l'approximation aux petits angles ($\cos\theta \sim 1 - \frac{\theta^2}{2}$) et des faibles pertes ($E \ll E_0$), on obtient alors :

$$\frac{\hbar^2 q^2}{2m} \sim \frac{E^2}{4E_0} + E_0\theta^2 = E_0 \left(\frac{E^2}{4E_0^2} + \theta^2 \right) \quad (5.5)$$

Pour les énergies inférieures à 100 keV, l'angle caractéristique θ_E , qui est l'angle de diffusion le plus probable pour la perte d'énergie, peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\theta_E = \frac{E}{\gamma m v^2} \sim \frac{E}{2E_0} \quad (5.6)$$

Où m est la masse de l'électron au repos, v la vitesse des électrons incidents et γ le facteur relativiste. Ainsi, l'expression de q devient :

$$q^2 = k_i^2(\theta^2 + \theta_E^2) \quad (5.7)$$

$$où \quad q^2 = q_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2 \quad (5.8)$$

L'expression de la section efficace d'interaction inélastique s'établit à partir de la règle d'or de Fermi. Dans l'approximation de Born, cette règle donne la probabilité de transition par unité de temps de l'électron entre un état initial $|i\rangle$ et un état final $|f\rangle$ sous l'influence d'un potentiel perturbateur V [157]. Pour un atome de charge Z_e , le potentiel d'interaction $V(\vec{r})$ s'écrit sous la forme d'un terme dû au noyau et d'un terme dû aux interactions avec les électrons de l'atome :

$$V(\vec{r}) = \frac{Z_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{|r - r_j|} \quad (5.9)$$

Le premier terme : terme nucléaire, disparaît en raison de l'orthogonalité des fonctions d'ondes initiales et finales. Contrairement à la diffusion élastique, la diffusion inélastique ne dépend que d'une interaction électron-électron entre un électron incident situé en r et un électron de l'échantillon situé en r_j . La somme s'effectuant sur tous les électrons et en supposant que l'état initial et final de l'électron incident sont décrits par des ondes planes respectivement Ψ_i et Ψ_f , Inokuti a défini la section efficace différentielle en utilisant la première approximation de Born comme étant [158] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{k_f}{k_i} \left| \int \Psi_f^* V(r) \Psi_i e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\tau \right|^2 \quad (5.10)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{2\gamma}{a_0 q^2}\right)^2 \frac{k_f}{k_i} \left| \int \Psi_f^* \Psi_i e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\tau \right|^2 \quad (5.11)$$

Où a_0 est le rayon de Bohr ($a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}$) et $\gamma = \sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}$ (où v est la vitesse de l'électron incident) tient compte des effets relativistes. Dans la pratique il est nécessaire de définir une section efficace par unité d'angle solide et par unité d'énergie ce qui donne la section efficace doublement différentielle suivante :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega \cdot d(\Delta E)} = \left(\frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4}\right) \frac{k_f}{k_i} \sum_f \sum_i \left| \left\langle \Psi_f \left| \sum_j (\exp(iq r_j)) \right| \Psi_i \right\rangle \right|^2 \delta(E_{if} - E) \quad (5.12)$$

$$= \left(\frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4}\right) \frac{k_f}{k_i} \sum_f \sum_i |\epsilon_{if}(q)|^2 \delta(E_{if} - E) \quad (5.13)$$

Le premier terme correspond à la section efficace de Rutherford pour la diffusion d'un électron libre individuel. Le second terme k_f/k_i est proche de l'unité et en général, le moment transféré est très faible devant le moment incident. Le terme en $|\epsilon_{if}(q)|^2$ est sans dimension et est défini par le carré du module des éléments de matrice de transition atomique. Il est également connu comme étant le facteur de forme inélastique qui contient toute l'information spécifique à l'atome considéré. Les expériences EELS issues de ce travail possèdent la particularité d'avoir une perte d'énergie subie par l'électron beaucoup plus faible que l'énergie du faisceau d'électrons incidents entraînant ainsi des moments transférés $q \rightarrow 0$. Cette considération reçoit le nom d'approximation dipolaire et de ce fait on peut développer $\exp(iq \cdot r_j)$ en $1 + iq \cdot r_j - i(q \cdot r_j)^2 + \dots$. Pourvu que $|q \cdot r| \ll 1$ et que $|\Psi_i\rangle$ et $|\Psi_f\rangle$ soient orthogonaux, l'élément de matrice se réduit alors à un terme dipolaire :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega \cdot d(\Delta E)} = \left(\frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4}\right) \frac{k_f}{k_i} \sum_f \sum_i \left| \left\langle \Psi_f \left| \sum_j q \cdot r_j \right| \Psi_i \right\rangle \right|^2 \delta(E_{if} - E) \quad (5.14)$$

Cette expression est très générale et décrit l'ensemble des processus inélastiques. Elle nécessite donc d'être considérée de façon plus adaptée à chacun des domaines de pertes d'énergie étudié. En l'occurrence dans notre cas au domaine des pertes lointaines. Dans le cas des pertes associées à l'excitation des électrons de coeur, un modèle à un électron est considéré où l'on néglige l'effet du trou créé sur le niveau de coeur. Le spectre EELS ainsi obtenu provient des pertes d'énergie des électrons dans une certaine gamme de \vec{q} défini par l'angle de collection β . La signification physique de l'intensité relative du spectre nécessite de connaître comment la diffusion inélastique peut dépendre à la fois de l'angle de diffusion θ et E . La dépendance en θ pour une énergie fixée peut être exprimée pour un petit moment transféré \vec{q} sous la forme :

$$q^2 = k_f^2 \theta^2 + \Delta k_{min}^2 \quad \text{avec} \quad \Delta k_{min} = (|k_f| - |k_i|) \vec{k}_0 = cste \quad (5.15)$$

Après dérivation de l'équation 5.15 et dans l'approximation aux petits angles où :

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta \sim 2\pi\theta d\theta \quad (5.16)$$

On obtient l'égalité suivante :

$$d\Omega = 2\pi \frac{q}{k_f^2} dq \quad (5.17)$$

Ainsi, en remplaçant l'équation 5.17 dans l'expression de la section efficace doublement différentielle, on a pour l'excitation d'un état monoélectronique de coeur :

$$\frac{d^2\sigma(q)}{dq.d(\Delta E)} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \times \frac{d\Omega}{dq} = \frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4} \times 2\pi \frac{q}{k_f^2} \times \sum_f \left| \left\langle \Psi_f \left| \sum_j q \cdot r_j \right| \Psi_i \right\rangle \right|^2 \delta(E_{if} - E) \quad (5.18)$$

$$\frac{d^2\sigma(q)}{dq.d(\Delta E)} = \frac{8\pi\gamma^2}{a_0^2 k_f^2 q^3} \sum_f \left| \left\langle \Psi_f \left| \sum_j q \cdot r_j \right| \Psi_i \right\rangle \right|^2 \delta(E_{if} - E) \quad (5.19)$$

Si Ψ_f est un état lié de l'atome, on peut directement utiliser l'équation ci-dessus pour avoir l'intensité d'un spectre EELS à l'énergie correspondant à la transition $i \rightarrow f$. Or, dans la plupart des cas la fonction $|\Psi_f\rangle$ est dans un continuum d'état. Il est donc nécessaire d'intégrer l'ensemble des états compris dans l'intervalle en énergie du continuum. Soit,

$$\frac{d^2\sigma(q)}{dq.dE} = \frac{8\pi\gamma^2}{a_0^2 k_f^2 q^3} \left| \left\langle \Psi_f \left| \sum_j q \cdot r_j \right| \Psi_i \right\rangle \right|^2 \times \rho(E) \quad (5.20)$$

Où $\rho(E)$ est la densité d'états d'états finals inoccupés.

On peut également réécrire l'équation de la double section efficace différentielle à l'aide d'une force d'oscillateur ou plus exactement à une force d'oscillateur généralisée (GOS : Generalized Oscillator Strength). Elle décrit également la probabilité de transition entre les états, et dépend de la symétrie des fonctions d'onde des états initiaux et finaux ainsi que de leur recouvrement spatial⁵. L'expression de la force d'oscillateur généralisée est :

$$\text{GOS}_{if}(q, E) = E_{if} \frac{2m}{\hbar^2 q^2} \left| \left\langle \Psi_f \left| \sum_j q \cdot r_j \right| \Psi_i \right\rangle \right|^2 \quad (5.21)$$

On la trouve également sous la forme :

$$\text{GOS}_{if}(q, E) = \frac{E_{if}}{R} \frac{|\epsilon_{if}(q)|^2}{a_0 q^2} \quad (5.22)$$

Où R est la constante de Rydberg ($R = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.6$ eV). Dans ce cas, la section efficace différentielle d'interaction inélastique peut être écrite comme :

$$\frac{d^2\sigma}{dq dE} = \left(\frac{4\gamma^2 R}{E_{if} q^2} \right) \frac{k_f}{k_i} \sum_f \sum_i \text{GOS}(q, E) \delta(E_{if} - E) \quad (5.23)$$

Enfin, si l'on reprend en fonction de l'équation 5.21 :

$$\frac{d^2\sigma(q, E)}{dq dE} = \text{GOS}(q, E) \times \rho(E) \times \frac{1}{q} \frac{2\pi\hbar^4 \gamma^2}{E_{if} m_0^2 a_0^2 \times T} \quad (5.24)$$

avec l'expression de l'énergie cinétique $T = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$

Quelle que soit la formulation utilisée, l'intensité sur un seuil d'absorption est décrit comme le produit de deux fonctions :

$$I(E, \theta) \propto \frac{d^2\sigma(q, E)}{dq dE} \propto \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto \rho(E) \times |M(E)|^2 \quad (5.25)$$

où le terme $\rho(E)$ est la densité d'états finals projetés sur la composante angulaire permise par les règles de transition et $M(E)$ est la probabilité d'excitation contenant l'élément de matrice dipolaire. Dans les différentes approches théoriques, l'un des deux termes est supposé constant, et l'interprétation des structures fines au voisinage du seuil d'absorption repose sur les modulations de l'autre.

Ainsi, plus le nombre d'états inoccupés avec une énergie spécifique est important, plus la probabilité de

⁵Plus les fonctions d'onde ont un recouvrement important, plus la transition est favorisée.

transition vers ces niveaux est grande. Il en résultera une intensité plus élevée au niveau des structures fines. De plus, comme les états des niveaux de coeur sont très localisés, le terme de densité d'états ($\rho(E)$) est une densité locale d'états. Il existe donc des différences dans les structures fines parmi des seuils des éléments d'un même corps tels que le seuil K du bore et de l'azote dans le h-BN.

5.2.4. Instrumentations

5.2.4.1. TEM vs STEM

Le principe de formation des images dans un microscope électronique en transmission à balayage (STEM) est différent de celui des microscopes électroniques en transmission (TEM) conventionnels. Dans un STEM, comme son nom l'indique, l'image est formée en balayant une sonde à la surface de l'échantillon alors que l'intensité diffusée est mesurée de façon séquentielle après intégration par le scintillateur. L'avantage de cette technique provient du fait que l'intensité de l'image ne varie pas avec le grandissement contrairement à ce qui se passe dans un TEM où les électrons diffusés forment une image dans le plan image de la lentille objectif. De plus, l'absence d'optique électronique après l'échantillon permet une multidétection. Ainsi, à chaque nanovolume analysé par la sonde électronique on acquiert en parallèle une information spectroscopique et topographique générée par le signal de fond noir (HAADF) que l'on explicitera au chapitre 5.2.5.1.

Dans le cadre d'expériences de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons, l'intérêt de réaliser les analyses couplées à un TEM présente l'avantage de combiner les analyses spectroscopiques aux modes classiques de microscopie (imagerie haute résolution, diffraction électronique). Dans un STEM, les analyses de spectroscopie de pertes d'énergie sont réalisées à une échelle beaucoup plus locale et résolue spatialement. La sonde balaye selon les positions (x,y) une zone de l'échantillon où à chaque nanovolume analysé, un spectre complet de perte d'énergie est enregistré. Par ailleurs, le moment transféré dans un STEM est moins intéressant et plus favorable dans un TEM en raison de la sonde convergente du STEM qui limite les valeurs de \vec{q} .

5.2.4.2. Les détecteurs d'électrons

Historiquement, les électrons rapides ont d'abord été détectés à l'aide de films photographiques argentiques. Ces supports présentent une très bonne résolution ainsi qu'une capacité de stockage importante dans un volume réduit. Ces films, communément appelés "négatifs" sont toujours utilisés en imagerie dans le laboratoire et spécialement sur le microscope Philips CM20 et JEOL 4000FX. Bien que leur observation soit directe à l'oeil, ils ont cependant des défauts majeurs : une réponse largement non linéaire, une dynamique faible et une sensibilité faible. Ces éléments ont conduit à rechercher et à utiliser d'autres types de capteur plus performants. Deux familles d'instruments existent et sont couramment utilisées dans les microscopes de nouvelle génération ou ont été implantés sur des microscopes de technologie plus ancienne : les "imaging-plates" (IP) et les caméras CCD. Bien que les IP puissent être une bonne option, notamment pour les clichés de diffraction, les détecteurs CCD leur sont très souvent préférés car ils permettent de disposer des données acquises en temps réel contrairement aux IP qui nécessitent un traitement en différé.

L'utilisation de dispositifs à création et transfert de charges (CCD) en microscopie comme en spectroscopie sur le STEM VGHB 501 et le Zeiss libra, présentent en effet de nombreux avantages, une réponse linéaire des capteurs sur une grande plage de dynamique, un gain en résolution en énergie et une meilleure sensibilité. Cependant, la très haute sensibilité des CCD ainsi que leur fragilité empêche une exposition directe au flux d'électrons. Par conséquent, un dispositif de conversion électrons-photons est utilisé à base d'un matériau aux propriétés photoémisives : le scintillateur. La détection du signal de perte d'énergie sur le 4000FX est assurée par le couplage scintillateur/barrette de photodiodes (1024 détecteurs séparés de 15 μm entre cellules adjacentes) par l'intermédiaire d'un faisceau de fibres optiques. Les photodiodes se comportent comme des petits condensateurs qui se chargent et se déchargent en fonction de l'éclairement reçu. Chaque photodiode est reliée à un registre à décalage qui lui même est relié à un convertisseur analogique-numérique qui permet la numérisation des tensions correspondant au flux de photons dans le détecteur i.e. au flux d'électrons. Afin de minimiser le courant de fuite des photodiodes, cette barrette est refroidie à -10°C par effet Pelletier. Un inconvénient de ce type de détecteur réside dans la largeur finie

des photodiodes. Les photons émis de façon isotrope éclairent en réalité plusieurs photodiodes. Le spectre est par conséquent convolué par une fonction de réponse impulsionnelle (PSF : point Spread Function) et cet effet prédomine pour les faibles dispersions en énergie.

5.2.4.3. Les différents filtres en énergie

Dans le microscope électronique on peut analyser les électrons en les dispersant en énergie grâce à un prisme magnétique, situé soit après l'objet (filtre dans la colonne) soit après la colonne (filtre post-colonne). Ces systèmes de filtrage en énergie ont été utilisés lors de cette thèse et leurs particularités et différences sont développées ci-après :

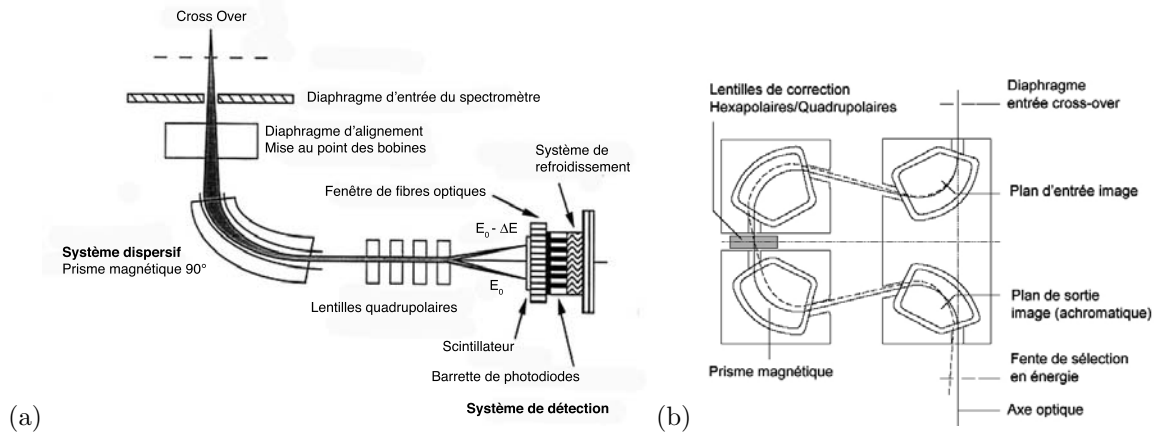


Fig. 5.5.: (a) Schéma de principe du spectromètre PEELS GATAN 666 post-colonne à détection parallèle utilisé sur le microscope JEOL 4000FX. (b) Schéma de principe du filtre en énergie Omega implanté dans la colonne du microscope Zeiss Libra.

Filtre "Post-Colonne" (figure 5.11(a)) Ce filtre post-colonne, modèle PEELS 666 de Gatan, est utilisé sur le microscope Jeol 4000FX et sur le VGHB 501 du LPS. le spectromètre est composé d'un secteur magnétique qui permet de distribuer spatialement les électrons du faisceau suivant leur énergie. Chaque électron de vitesse \vec{v} est en effet soumis à son passage dans la partie dispersive au champ \vec{B} orthogonal à sa direction de propagation. La force exercée sur la particule chargée est donnée par la relation :

$$\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad (5.26)$$

L'électron de vitesse \vec{v} suit donc, dans le plan perpendiculaire au champ appliqué, une trajectoire circulaire de rayon :

$$R = \gamma \frac{m_0}{eB} \vec{v} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (5.27)$$

Filtre "Dans la colonne" (figure 5.11(b)) Présent sur le microscope Zeiss Libra, ce filtre en énergie de type Omega dans la colonne est disposé sous l'objectif. Il a été conçu et est utilisé spécifiquement pour l'acquisition et l'analyse des images et figures de diffraction élastique. Son intérêt réside également dans la possibilité de pouvoir obtenir des images chimiques sur un champ étendu : une fente située dans le plan du spectre sélectionne les électrons ayant subi la perte caractéristique voulue, un système optique situé après le prisme permet ensuite de reconstituer une image. Ainsi les études chimiques viennent s'ajouter aux études structurales en haute résolution qui peuvent être faites sur le même microscope dans la même zone de l'échantillon. Le filtre Omega situé dans la colonne du Zeiss Libra possède une dispersion en

énergie de 1.85 $\mu\text{m}/\text{eV}$ à 200 kV et une résolution en énergie inférieure ou égale à 0.7 eV. La plage en énergie pouvant être analysée varie de 0 à 3500 eV.

5.2.5. Les modes d'acquisition

5.2.5.1. Images de fond clair (BF) et de fond noir (HAADF)

Dans un STEM comme dans le TEM Zeiss Libra, ces deux type d'image peuvent être formés selon le type de signal collecté. L'imagerie en champ clair (BF : Bright Field) consiste à détecter le faisceau transmis. Pour cela on utilise un diaphragme collecteur qui définit un angle suffisamment faible d'intégration du signal sur le détecteur. Ce même signal est diffusé élastiquement à petit angle et peut être utilisé pour une image de contraste de phase. Cependant, la résolution spatiale est limitée par rapport à un TEM conventionnel et ce à cause des aberrations de la lentille objectif.

L'imagerie HAADF est essentiellement une imagerie incohérente, contrairement à l'imagerie BF qui est à la fois un processus cohérent et incohérent, et où la résolution spatiale est en plus limitée par la taille de la sonde. Sur le STEM VGHB 501, le détecteur en fond noir annulaire à grand angle est centré sur l'axe optique et possède un trou en son milieu permettant d'y placer simultanément les différents détecteurs. Ainsi les images BF et HAADF peuvent être acquises de façon simultanée. L'imagerie en champ sombre consiste à détecter les électrons diffusés à grand angle (≥ 50 mrad), le faisceau transmis est quant à lui non détecté. De plus, le signal récupéré en HAADF est proportionnel à la fois au nombre d'atomes par unité de surface dans le volume analysé et à $Z^{4/3}$ [159]. Ainsi il est possible à partir d'une image HAADF d'obtenir dans le cas d'éléments lourds une image chimique de la zone analysée et dans le cas d'une structure tubulaire homogène, d'imager sa topographie.

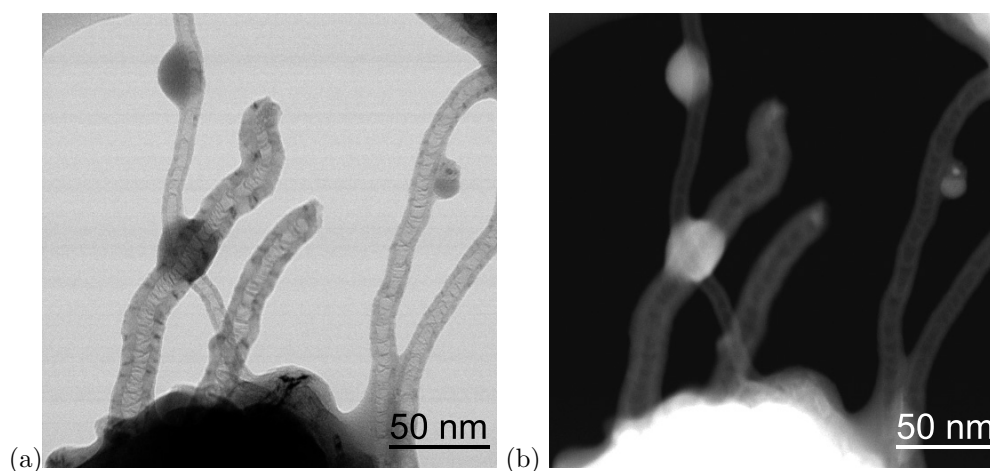


Fig. 5.6.: (a) Images en fond clair (BF) (b) et en fond noir (HAADF) de nanotubes multifeuillets synthétisés par CVD aérosol.

5.2.5.2. Mode Spectromètre

Le mode spectromètre a été utilisé principalement sur le microscope JEOL 4000FX pour l'analyse des nanotubes multifeuillets synthétisés par CVD aérosol. Les analyses EELS ont été réalisées lorsque le microscope est en mode diffraction *i.e* lorsqu'il y a une image au niveau du dernier cross-over. C'est avec ce mode que l'on obtient la meilleure résolution spatiale puisque celle-ci est définie par la taille de sonde minimale du microscope (~ 3 nm). Le plus petit diaphragme d'entrée du spectromètre PEELS Gatan a été utilisé et la taille du diaphragme de sélection d'aire nous a permis de sélectionner, pour chaque acquisition, une zone de 250 nm de diamètre. Le diamètre moyen des nanotubes multifeuillets et la concentration des éléments chimiques présents au sein de la structure hexagonale sont en proportion beaucoup plus importants que dans le cas de nanotubes monofeuillet. Le rapport signal sur bruit sera

d'autant plus important. Ce mode d'analyse est par conséquent adapté pour l'analyse des concentrations chimiques moyennes des éléments C, B et N présents dans un nanotube multifeuillets. Les analyses sont réalisées comme dans le cas des analyses EDS sur un nanotube en équilibre sur un trou de la grille pour ne pas prendre en compte les coups qui pourraient provenir de la peau de carbone ou de sous-produits de synthèse à base de C, B et/ou N.

Afin d'améliorer le rapport signal/bruit, les temps d'acquisition ont été optimisés tout en prenant garde aux effets d'irradiation qui peuvent devenir très importants, ainsi qu'aux problèmes de dérive de l'échantillon et à une potentielle contamination de la zone sondée provenant du vide résiduel dans la colonne du microscope. Les conditions d'acquisition sont les suivantes : 10 fois 10 secondes pour le seuil K (excitation des couches profondes 1s) du carbone et 10 fois 20 secondes pour le seuil K du bore et de l'azote. La dispersion en énergie utilisée est de 0.2 eV/canal pour observer le signal de deux seuils voisins sur un même spectre (C_K et N_K ou B_K et C_K) ou 0.3 eV/canal pour observer simultanément sur un même spectre la réponse des éléments C, B et N.

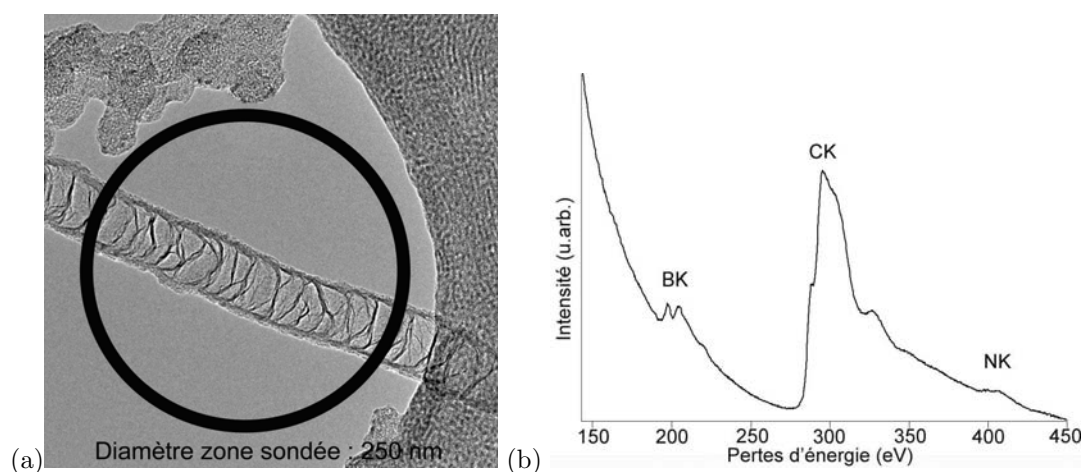


Fig. 5.7.: (a) Schéma de la zone sondée, correspondant à un nanotube multifeuillets de composition CB_xN_y en EELS avec le microscope JEOL 4000FX. (b) Réponse de la zone sondée : Spectre EELS avec la signature caractéristique des seuils K correspondant à l'excitation des niveaux de coeurs 1s des éléments B, C et N.

5.2.5.3. Mode "Image-filtrée" dans un TEM et "image-spectre"

Le mode EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) [160] accessible sur le Zeiss Libra a été initialement développé par Castaing et *al.* [161]. Ce mode consiste à illuminer, avec une sonde à faisceau parallèle et fixe, une zone relativement étendue de l'échantillon et former, dans un plan que l'on appelle plan du spectre, un spectre de perte d'énergie. Au niveau de ce même plan, est placé une fente qui permet de sélectionner seulement les électrons qui ont perdu une énergie donnée et ainsi de former dans le plan image du spectromètre une image filtrée en énergie.

Les images ainsi obtenues sont filtrées et acquises en parallèle, ce qui correspond à l'acquisition d'un grand nombre de pixels en une fraction de seconde. En revanche, à l'issue de l'acquisition, une seule valeur de la perte d'énergie est imagée, entraînant de ce fait la perte du spectre EELS formé. Il est néanmoins possible de récupérer le spectre EELS pour chaque pixel de l'image en variant les valeurs de l'énergie sélectionnée et en acquérant autant d'images filtrées, mais la dose reçue par l'échantillon peut entraîner un dégât d'irradiation, de la contamination (cf. figure 5.9) ou de la dérive. Il est également possible de projeter sur le détecteur 2D, en modifiant l'excitation du système de projection magnétique, le spectre EELS moyen caractéristique de la zone illuminée. Nous présentons ci-dessous une image filtrée sur le seuil du bore et acquise avec le filtre Omega du Zeiss Libra. Cependant la totalité des analyses chimiques et

cartographies chimiques qui seront présentées dans cette étude ont été acquises en mode "spectre-image" que l'on présente dans le paragraphe qui suit.

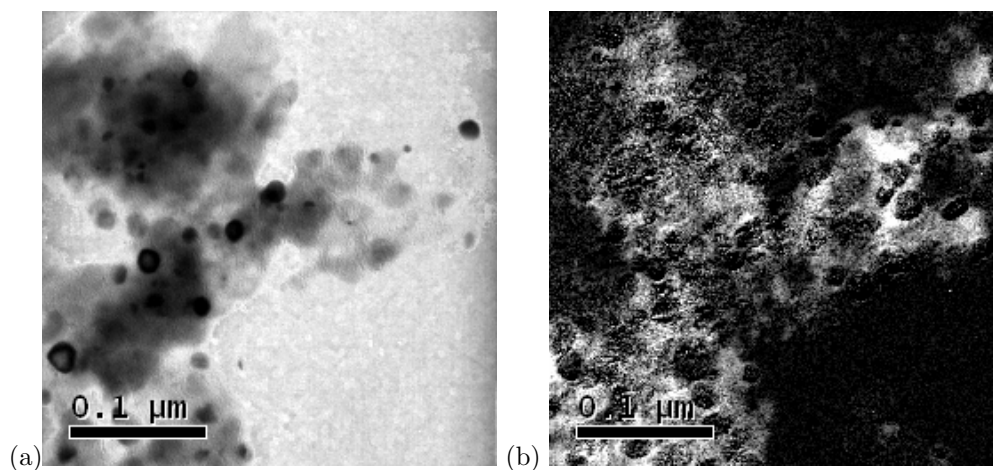


Fig. 5.8.: (a) Image en champ clair (BF) de la zone irradiée (b) Image filtrée en énergie sur le seuil K du Bore.

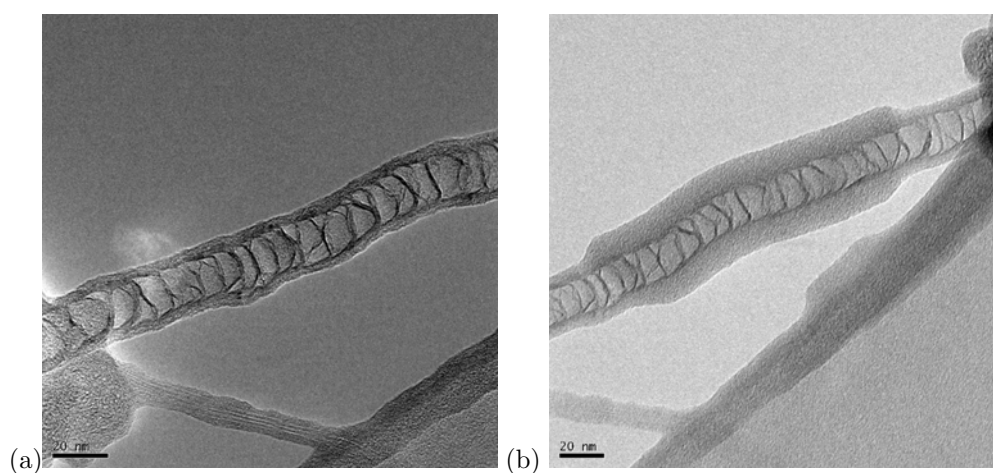


Fig. 5.9.: (a) Image en champ clair (BF) de la zone : nanotube multifeuillets hétéroatomique (b) Image en champ clair de la même zone, contaminée après un long temps d'irradiation à flux maximal.

5.2.5.4. Mode "Spectre-Ligne" et "Spectre-Image" dans un STEM

L'approche spectre-ligne (à une dimension) ou spectre-image (à deux dimensions) a été initialement imaginée par Hillier et Baker [162] et ensuite développée par Crew et *al.* [163]. Ce mode également développé au LPS d'Orsay [164, 165], permet d'acquérir pour chaque position de la sonde depuis un nanovolume d'analyse, un spectre de perte d'énergie des électrons correspondant à ce nanovolume. Typiquement, lorsque l'on réalise un spectre-ligne ou un spectre-image, la sonde électronique balaye la structure analysée suivant une dimension bien définie et pour chaque pixel ou nanovolume d'analyse, dont les dimensions sont en partie définies par la taille de sonde, un spectre complet de pertes d'énergie, dans un domaine énergétique préalablement défini, est enregistré. Parallèlement, un signal de fond noir est également acquis (cf. chapitre 5.2.5.1).

La figure 5.10 est un exemple de spectre-ligne enregistré à travers un nanotube multifeuillets et une particule accrochée en surface du nanotube. Chaque collection de 64 spectres a été acquise en 128 secondes avec un incrément spatial de 1.5 nm. La figure 5.10(c) représente un tracé en deux dimensions du spectre-ligne schématisé sur la figure 5.10(b). On reconnaît les seuils caractéristiques des éléments bore, carbone, azote mais également fer et oxygène. Après identification des seuils présents dans le spectre, il est possible de tracer les profils d'intensités le long de la ligne de balayage de ces différents éléments et ce de façon simultanée pour les cinq éléments. Par ailleurs, ces modes permettent de reconstruire des images chimiques avec une parfaite corrélation spatiale ce qui est le gros avantage par rapport aux images filtrées en énergie en TEM. Les concentrations relatives de chaque élément peuvent être a posteriori calculées par la méthode décrite dans le paragraphe 5.2.6.2.

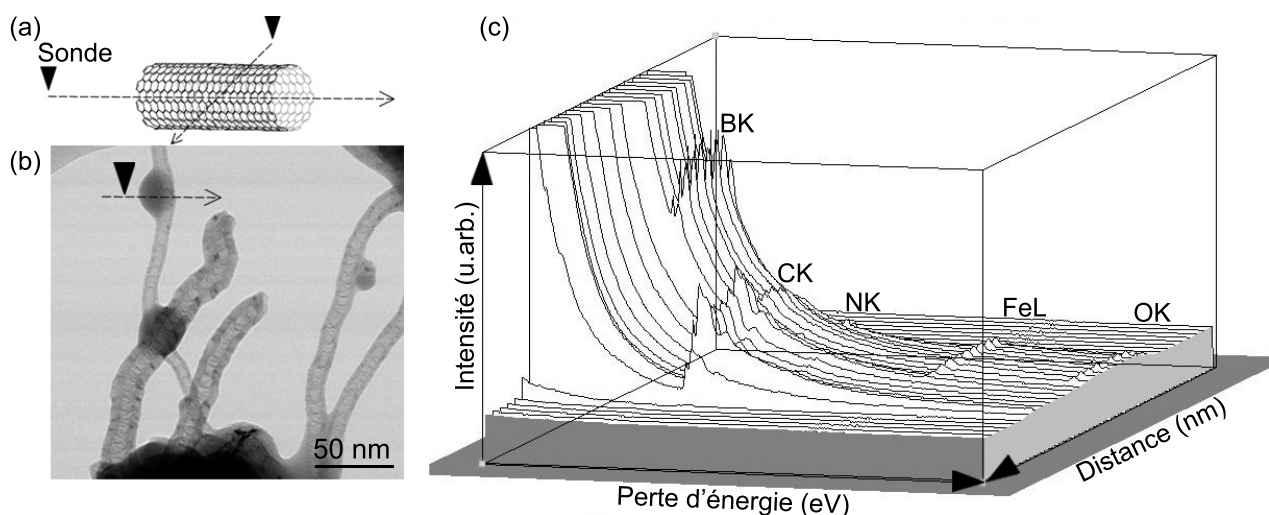


Fig. 5.10.: (a) Aperçu de spectre-ligne longitudinal et transversal (b) Image BF de nanotubes multifeuillets, et aperçu de la ligne sondée représentée par la flèche en pointillée. (c) Représentation en 3D du spectre-ligne. Chaque spectre de perte d'énergie représente une position de la sonde le long de la flèche en pointillée en (c).

5.2.6. Traitement de l'information acquise par EELS

Le détecteur comporte certains défauts qui sont susceptibles de modifier l'allure du spectre et donc de fausser les analyses. Il est possible d'éliminer en partie, et avec prudence, ces défauts du spectre.

5.2.6.1. Corrections des effets liés au système de détection

La première correction consiste à retrancher aux spectres le courant noir ou DC : Dark Current. Il s'agit d'électrons générés thermiquement dans chaque photodiode de la barrette qui viennent s'ajouter

aux électrons comptés. Il dépend de la température du capteur et peut être soit retranché du spectre en faisant l'acquisition d'un courant noir dans les mêmes conditions que celle du spectre enregistré, soit en faisant une acquisition lorsque le détecteur n'est soumis à aucun faisceau d'électrons.

Correction de la non linéarité du détecteur parallèle Les 1024 diodes du détecteur du microscope JEOL 4000FX ne répondent pas de la même façon à un même nombre d'électrons incidents. Cette variation de gain a plusieurs origines : défauts dans le scintillateur et non uniformité des diodes. Il est donc nécessaire de corriger l'amplitude du spectre enregistré en divisant ce dernier par une fonction expérimentale de gain (CCGV : Channel to Channel Gain Variation). La méthode consiste à enregistrer, de façon itérative, un spectre une dizaine de fois mais décalé de quelques canaux pour chaque acquisition. La moyenne sur tout les spectres après réaligement donne une réponse moyenne permettant d'estimer le gain de chaque canal et de calculer les spectres corrigés du gain.

Equations permettant de normaliser la CCGV et de corriger le spectre :

$$CCGV_{corr} = \frac{CCGV_{brut} - DC_{CCGV}/10}{\sum(CCGV_{brut} - DC_{CCGV}/10)/1024} \quad (5.28)$$

$$Spectre_{corr} = \frac{spectre_{brut} - DC_{spectre}/10}{CCGV_{corr}} \quad (5.29)$$

Le logiciel EL/P permet également de faire une correction fondée sur la calibration du gain par un éclairage uniforme de toute les diodes en dispersions. Bien qu'elle ne soit pas parfaite, car dans ce mode le scintillateur n'est pas éclairé de la même façon qu'en dispersion standard, cette méthode a été utilisée de la façon suivante : ouverture maximale du spectromètre, à 0 eV/canal et éclairage uniforme du détecteur tout en se plaçant dans un trou de l'échantillon.

Correction provenant de la réponse impulsionnelle (PSF) Comme on l'a vu dans les paragraphes précédents, l'acquisition de spectres EELS s'effectue par l'intermédiaire d'un dispositif de conversion électrons-photons par un scintillateur, qui permet de convertir la répartition spatiale des électrons en sortie du dispositif dispersif en une quantité mesurable. Les positions d'émission des photons le long de la trajectoire des électrons à l'intérieur du scintillateur sont des variables aléatoires indépendantes distribuées uniformément, et l'émission est considérée comme isotrope. Ces photons éclairent en fait plusieurs photodiodes de taille finie. Le spectre est en conséquence convolué par une fonction de réponse impulsionnelle (PSF : Point Spread Function). La correction provenant de la PSF est obtenue en choisissant une dispersion minimale de 2 eV/canal lorsque l'on travaille à 200 kV sur le JEOL 4000FX, avec une ouverture minimale du spectromètre et en focalisant le faisceau dans un trou de l'échantillon. Dans ces conditions et si le spectre est correctement focalisé, le faisceau ne devrait tomber que sur une photodiode. Le spectre enregistré peut donc être considéré comme étant la réponse du détecteur à une impulsion de Dirac. On corrige cet effet en déconvoluant le spectre réel par cette fonction de réponse.

5.2.6.2. Quantification élémentaire par la méthode d'extrapolation du fond continu

L'analyse des pertes d'énergie de coeur associées aux seuils d'absorption permet non seulement de déterminer la présence d'éléments, mais aussi de déterminer au moins semi-quantitativement des compositions (précision de ~2 à 20 % selon la situation particulière et le temps investi à l'analyse du spectre). Aussi longtemps que l'épaisseur de l'échantillon reste faible devant le libre parcours moyen (de l'ordre du micron), l'intensité I_K du seuil d'absorption de l'élément K est proportionnelle au nombre d'atomes N_K de cet élément, sondés par le faisceau incident :

$$I_K = N_K \times \sigma_K \times I_I \quad (5.30)$$

Où σ_K est la section efficace d'absorption et I_I est l'intensité du pic élastique + pertes faibles.

Or, en pratique, les spectromètres ont une ouverture angulaire β trop faible pour collecter tous les électrons inélastiques d'une part, et d'autre part la fenêtre d'énergie ΔE sur laquelle il est possible d'intégrer

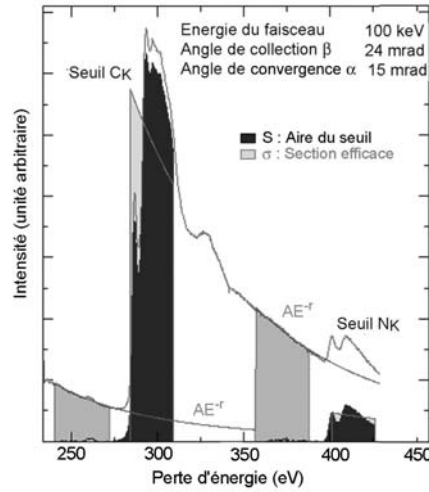


Fig. 5.11.: (a) Illustration de la procédure d'extraction du signal caractéristique sur un nanotube de type CN_x acquis avec le STEM VGHB 501. L'intensité du seuil est évaluée après soustraction du fond continu et intégration sur un domaine d'énergie de largeur ΔE .

l'intensité du seuil est limitée par la présence d'autres éléments et/ou par la précision de la soustraction du fond continu. La relation précédente reste valable à condition de bien préciser ces paramètres :

$$I_{K(\Delta E, \beta)} = N_K \times \sigma_K(\Delta E, \beta) \times I_{I(\Delta E, \beta)} \quad (5.31)$$

où N_K est le nombre d'atomes par unité de surface, les intensités sous le seuil de l'élément K et de la région des pertes faibles dans la fenêtre ΔE respectivement. σ_K est la section efficace partielle, ΔE l'intervalle d'intégration de l'énergie et β le demi-angle de collection.

La mesure de $I_{K(\Delta(E), \beta)}$ et de $I_{I(\Delta(E), \beta)}$ complétée par la détermination théorique ou expérimentale de $\sigma_{K(\Delta(E), \beta)}$ conduit donc à la mesure absolue du nombre d'atomes de l'élément K sous le faisceau. La quantité $I_{I(\Delta(E), \beta)}$ étant la même pour tous les éléments simultanément présents, la concentration de deux éléments A et B s'obtient à partir des seules intensités sous les seuils respectifs, généralement bien représentée par la loi puissance habituelle AE^{-r} , et du rapport des sections efficaces mesurées sur un standard ou calculée à partir d'un modèle de type Hartree-Slater ou hydrogéoïde* :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A(\Delta(E), \beta)}{I_B(\Delta(E), \beta)} \times \frac{\sigma_B(\Delta(E), \beta)}{\sigma_A(\Delta(E), \beta)} \quad (5.32)$$

Lorsque l'épaisseur de l'objet n'est plus faible par rapport au libre parcours moyen, le fond continu augmente rapidement. Sa forme ne suit plus précisément une loi de puissance et sa soustraction devient délicate. En outre l'observation des seuils devient plus difficile. Enfin, les interactions inélastiques multiples rendent parfois nécessaire de déconvoluer le signal de façon méticuleuse, en particulier pour retirer la contribution des électrons qui ont subi à la fois une perte plasmon et une absorption.

* **Le modèle hydrogéoïde** Lors de cette étude, les sections efficaces utilisées ont été calculées par le modèle hydrogéoïde. Dans ce modèle proposé par Egerton [166], la section efficace est approchée en utilisant des fonctions d'onde hydrogéoïdes. On assimile l'atome en question à un atome d'hydrogène isolé qui tient compte de la charge dans le noyau, égale au numéro atomique Z de l'atome, et de son écrantage par le cortège des électrons plus profonds. Ces modèles prédisent des profils hydrogéoïdes en dents de scie qui sont relativement bien adaptés à la forme des transitions des états de coeur vers le continuum qui contribuent à l'apparition des seuils C_K , B_K , N_K et O_K étudiés ici.

5.2.6.3. Détermination de la distribution spatiale des éléments

Les cartographies chimiques des éléments présents dans la zone sondée sont réalisées à partir des spectres-images acquis avec le STEM VGHB 501. Le principe du mode spectre-image explicité au chapitre 5.2.5.4 consiste à acquérir pour chaque position de la sonde un spectre complet de perte d'énergie. La répartition spatiale des éléments présents dans la structure est ensuite calculée et mise en valeur sous la forme de carte chimique de l'élément considéré. De plus, l'approche spectre-image permet un contrôle de la pertinence des cartes chimiques calculées puisqu'il est possible a posteriori d'avoir accès aux spectres associés aux différentes zones d'intérêt définies sur la carte chimique. Nous présentons sur la figure 5.12 la méthode reposant sur l'utilisation d'une méthode voisine de la méthode des "trois fenêtres" utilisée pour réaliser les cartes chimiques en mode EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy). Il ne s'agit pas de la méthode des "trois fenêtres" classique où seuls deux points sont utilisés pour déduire la loi en Ae^{-r} . Cette méthode est appliquée de la même façon pour chaque élément d'un même spectre.

La première étape consiste à identifier le seuil à examiner et dont on souhaite déterminer la distribution spatiale. Deux fenêtres en énergie avant le seuil sont définies de telle sorte à extrapoler parfaitement le fond continu. La loi en Ae^{-r} est utilisée pour l'ensemble des canaux en énergie dans les deux fenêtres choisies avant le seuil. Le signal est ensuite intégré sur une fenêtre en énergie placée sur le seuil de l'élément considéré. La carte chimique en intensité d'un élément est ainsi construite pour chaque position de la sonde sur tout le spectre-image. Il est également possible de calculer les cartes chimiques quantifiées à partir de l'équation 5.32 définie au chapitre 5.2.6.2.

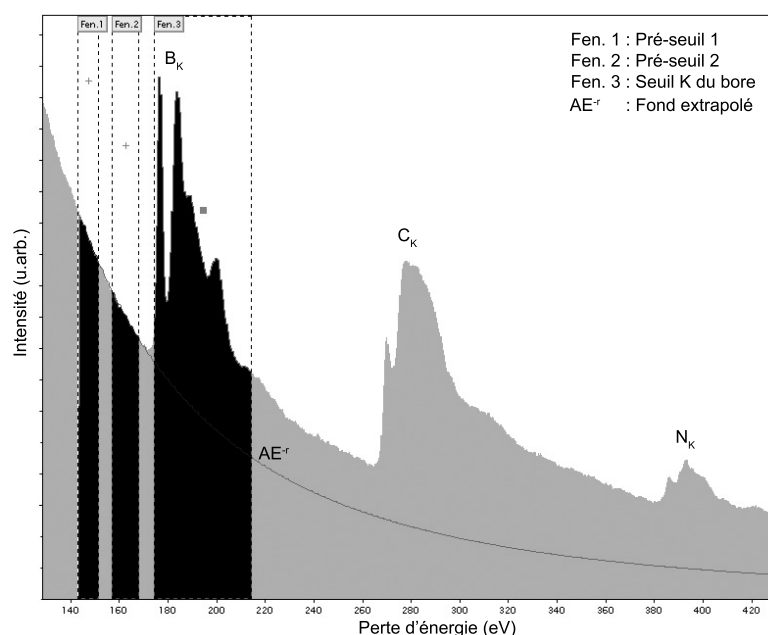


Fig. 5.12.: Méthode de seuillage des "trois fenêtres" utilisée pour réaliser la carte chimique d'un élément considéré. Les trois fenêtres définissent des intervalles de pré-seuil au nombre de deux pour la soustraction du fond (Fen. 1 et 2) et une fenêtre en énergie (Fen. 3) qui intègre l'intensité du seuil. Ce spectre de perte d'énergie a été obtenu sur un faisceau de nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y synthétisé par vaporisation laser.

La figure 5.13 présente en (a) l'image HAADF d'une zone de l'échantillon composée de nanotubes multifeuillets de type CB_xN_y synthétisés par CVD aérosol dont la croissance a été initiée par des particules catalytiques de fer. Le spectre-image de la zone sondée a été acquis autour de la particule catalytique encapsulée dans le nanotube. L'acquisition des 64×32 spectres de pertes d'énergie a été réalisée avec un angle de convergence du faisceau de 15 mrad et un angle de collection de 24 mrad. Les cartes chimiques ont

été obtenues par la méthode décrite précédemment sur une zone de $96 \times 48 \text{ nm}^2$, avec un temps d'acquisition de 200 ms par spectre et une taille de sonde équivalente à la taille d'un pixel sur l'image, soit de 15 Å.

La figure 5.13 présente en (b) les cartes chimiques en intensité des éléments Fer, Carbone, Bore et Azote. A l'endroit où est présent l'élément fer on observe bien une déplétion en intensité sur les cartes chimiques des éléments C, B et N. Les cartes chimiques du bore et de l'azote, beaucoup plus bruitées à cause du faible signal des seuils BK et NK dans la zone sondée, montrent néanmoins une localisation préférentielle de ces éléments sur les bords externes du nanotube.

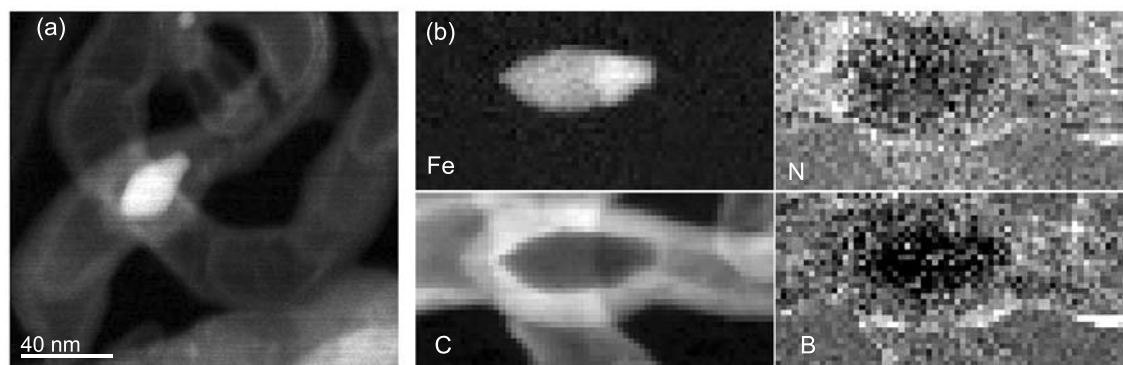


Fig. 5.13.: (a) Image HAADF de nanotubes multifeuillets hétéroatomiques de type CB_xN_y avec une particule métallique encapsulée dans le nanotube. (b) Cartes chimiques obtenues par la méthode des trois fenêtres pour les éléments fer, carbone, bore et azote. Le balayage à 2D a permis de collecter 64×32 spectres de pertes d'énergie sur une surface de $96 \times 48 \text{ nm}^2$, avec un temps d'acquisition de 200 ms par spectre.

5.2.6.4. Etude de la nature de la liaison chimique : Structures fines

Comme nous l'avons présenté dans les paragraphes précédents, outre la possibilité de pouvoir identifier et quantifier les éléments chimiques présents au sein de la zone analysée, il est également possible d'obtenir des informations sur la structure électronique du matériau analysé. Ces informations s'obtiennent par l'analyse des structures fines, structures au voisinage des seuils d'absorption, et qui traduisent l'environnement chimique de l'élément étudié : nature de la liaison chimique, coordination de l'atome et sa valence. Ces analyses de la structure fine d'un élément chimique ont été réalisées à partir des spectres de pertes d'énergie acquis avec le STEM VGHB 501 à une dispersion en énergie de 0.5 eV/canal et une résolution spatiale inférieure ou égale au nanomètre. Ces structures fines nous ont permis d'identifier et d'attribuer pour les éléments sondés dans l'échantillon les différents composés auxquels ils sont associés. Nous présentons sur la figure 5.14 les structures fines des seuils K des éléments bore, carbone et azote et sur la figure 5.15, les structures fines des oxydes de fer, nickel, cobalt et yttrium. Ces composés sont susceptibles d'être observés dans les nanoparticules ayant initié la croissance des nanotubes hétéroatomiques synthétisés par CVD aérosol et vaporisation laser. Les spectre EELS de ces oxydes proviennent de la base de données ELP.

Deux types de signatures se distinguent pour les différents seuils et correspondent à deux types d'excitations bien définies :

Pic π^* : correspond aux transitions d'un électron de l'état 1s vers un état inoccupé (π^* : orbitale $2p_z$) au dessus du niveau de Fermi

Pic σ^* : correspond aux transitions d'un électron 1s vers une orbitale inoccupée (σ^* : $2p_{x,y}$) au dessus du niveau de Fermi. Il arrive parfois que cette bande soit accompagnée d'un ensemble de pics, dans ce cas, nous attribuerons ces signatures comme résonances du seuil σ^* .

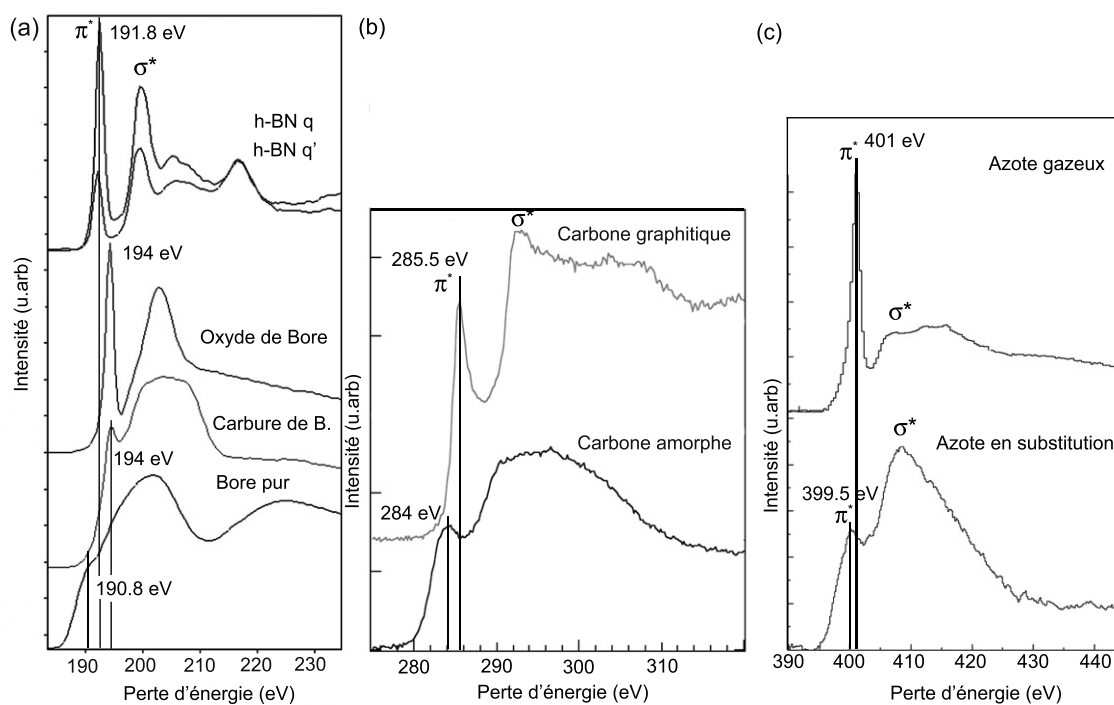


Fig. 5.14.: Structures fines au seuil K des éléments : (a) Bore (b) Carbone (c) Azote.

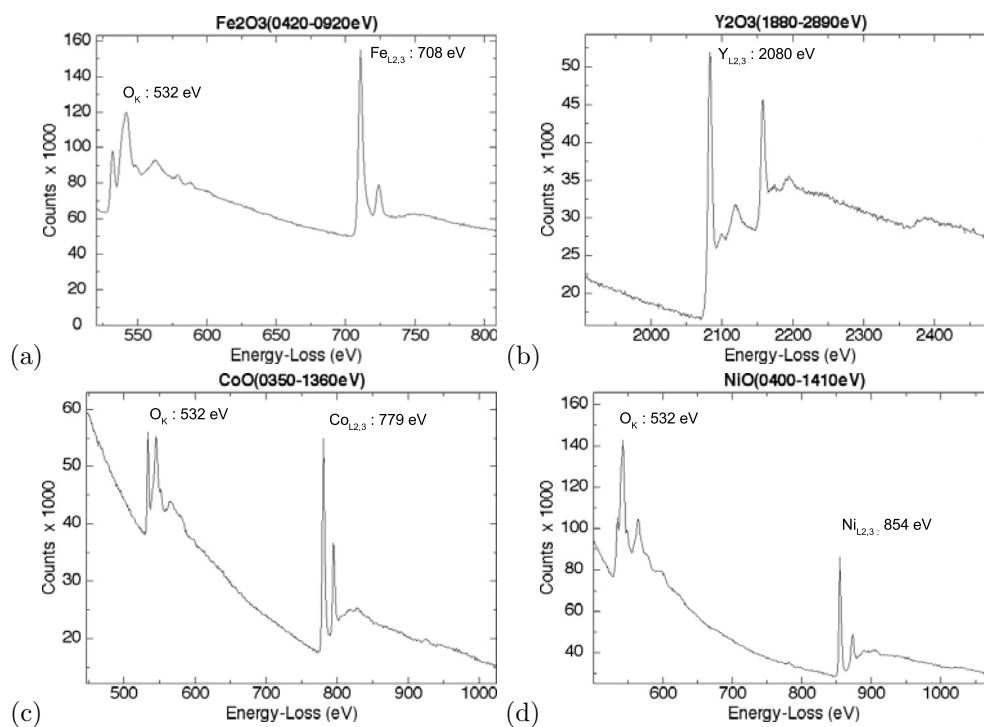


Fig. 5.15.: Spectres EELS provenant de la base de données ELP des oxydes de (a) fer (b) yttrium (c) cobalt (d) nickel.

Cas du bore La figure 5.14(a) présente les structures fines du seuil K du bore pour les composés suivants :

- **Nitrure de bore hexagonal** : signature tirée de la littérature [167], elle possède un pic π^* à 191.8 eV caractéristique de l'hybridation sp^2 qui est suivi de trois résonances σ^* à partir de 199 eV. Le seuil K du bore pour le h-BN comme pour le carbone graphitique et le seuil K de l'azote en substitution, présentent un comportement différent en fonction de l'orientation du faisceau d'électrons par rapport à l'axe **c** (perpendiculaire aux plans de BN) : cf. figure 5.14(a) (h-BN q : faisceau d'électrons \parallel feuillets, h-BN q' : faisceau d'électrons \perp feuillets). Les positions des pics ne sont pas perturbées par cet effet d'anisotropie, il y a seulement un changement du rapport d'intensité π^*/σ^* [168, 169].
- **Oxyde de bore** : seuil acquis lors des analyses, il possède un pic π^* à 194 eV et présente un unique seuil σ^* très marqué aux alentours de 202 eV.
- **Carbure de bore** : signature tirée de la littérature [170], elle est caractérisée par un pic π^* aux alentours de 194 eV qui est suivi par un pic σ^* large centré autour de 294 eV.
- **Bore pur** : seuil acquis lors des analyses, il possède un pic π^* à 190.8 eV et d'intensité plus faible par comparaison avec les autres composés borés, suivi d'un pic σ^* large centré autour de 201 eV.

Cas du carbone Les différences entre les structures fines du seuil K du carbone pour le carbone amorphe et le carbone graphitique sont également importantes comme l'illustre la figure 5.14(b). Le pic π^* est à 285.5 eV et 284 eV respectivement pour le carbone graphitique et le carbone amorphe. De plus, il présente une intensité plus faible dans le cas du carbone amorphe. On notera également une perte de la structuration au niveau des résonances du seuil σ^* remplacé par un pic large centré à 295 eV pour le carbone amorphe.

Cas de l'azote Nous avons également identifié au cours de nos analyses le seuil K de l'azote pour deux composés azotés (figure 5.14(c)). L'azote en substitution du réseau hexagonal : il possède une forme typique triangulaire que l'on retrouve dans les films de nitrure de carbone. Son pic π^* est situé entre 398 et 401 eV et est fortement sensible à l'hybridation de l'azote [127]. Le pic σ^* est centré autour de 408 eV. L'azote gazeux, qui possède une signature complètement différente. Le pic π^* , très fin, est localisé à 401 eV et possède une intensité bien supérieure à l'intensité des résonances σ^* .

En règle générale il existe trois façons d'incorporer l'azote dans un réseau hexagonal qui soient compatibles avec une liaison de type sp^2 [171]. La valeur des énergies de seuil que l'on donne pour les différentes formes correspond à la position en énergie du pic π^* :

- **Forme graphitique**, (figure 5.16(a)), dont l'énergie de seuil est égale à 401 eV. L'incorporation de l'atome d'azote dans le feuillet graphitique entraîne la présence d'un radical et d'une paire d'électrons libres.
- **Forme pyridinique**, (figure 5.16(b)), dont l'énergie de seuil est égale à 398 eV. L'incorporation de l'atome d'azote dans le feuillet graphitique entraîne la présence de paires d'électrons libres, d'une perte d'une liaison et de la présence d'un radical.
- **Forme pyrrolique**, (figure 5.16(c)), dont l'énergie de seuil est égale à 399 eV. L'incorporation de l'atome d'azote dans le feuillet graphitique entraîne la présence d'un radical et d'une paire d'électrons libres. On a l'insertion dans le réseau hexagonal de graphite de pentagones entraînant la formation d'une courbure. Cela pouvant expliquer la rugosité de surface apparente des nanotubes de type CN_x .

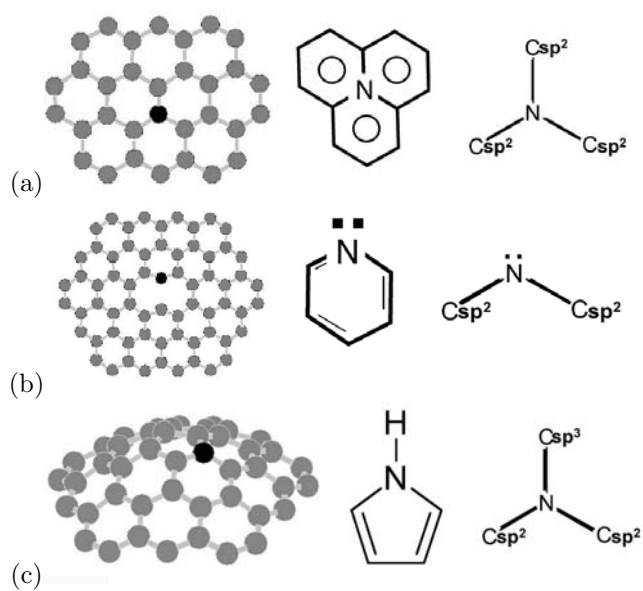


Fig. 5.16.: *Forme (a) graphitique (b) pyridinique (c) pyrrolique lors de l'incorporation d'azote dans un feuillet graphitique [171].*

5.3. Spectroscopie par absorption des rayons X (XAS)

Comme pour la spectroscopie EELS, la spectroscopie SAX aux seuils K des éléments légers (C, N, O, F etc...) permet de décrire la structure électronique des états électroniques vides autour de l'atome absorbeur. Cette spectroscopie utilisée dans la région des rayons X mous (10 - 1000 eV), où l'on trouve les seuils K du carbone (285 eV), de l'azote (400 eV) et de l'oxygène (530 eV), est généralement appelée spectroscopie NEXAFS (pour Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure). Son principal avantage est lié à la résolution en énergie de l'expérience (jusqu'à 0.1 eV au seuil K de l'azote). Cet avantage est particulièrement intéressant dans le cas des excitations vers les orbitales π^* des atomes de carbone et d'azote qui sont très bien résolues en énergie et particulièrement sensibles à l'état d'hybridation de ces éléments. Néanmoins, bien que la section efficace d'absorption dans le domaines des rayons X mous soit beaucoup plus importante que dans la région des rayons X durs (à 100 eV, elle 104 fois plus intense qu'à 10 keV), elle ne permet pas l'étude d'échantillons de taille mésoscopique (de l'ordre du nanomètre) contrairement à la spectroscopie EELS. Ainsi les deux spectroscopies EELS et NEXAFS sont très complémentaires.

5.3.1. Principe

La spectroscopie NEXAFS est basée sur l'absorption d'un photon de faible énergie (10 - 1000 eV) par un électron de cœur d'un atome (par exemple le seuil K du carbone à 285 eV, correspond à l'excitation d'un électron 1s). Le photoélectron transite vers des états électroniques vides autour de l'atome absorbeur. Le trou profond résultant est ensuite comblé principalement par processus Auger et par émission d'un photon de fluorescence. Expérimentalement, la spectroscopie NEXAFS nécessite l'utilisation de sources de rayons X mous polychromatiques très intenses, les sources de rayonnement synchrotron sont utilisées pour les expériences. A cause de la très grande section efficace d'absorption à cette énergie, les expériences sont effectuées sous ultravide. L'expérience nécessite un monochromateur pour balayer l'énergie des photons incidents autour du seuil choisi. Le coefficient d'absorption des rayons X est calculé à partir de la mesure de l'intensité du faisceau avant interaction avec l'échantillon (I_0) (mesure de la fluorescence d'un solide de référence). Le signal de l'échantillon (I) est obtenu en mesurant le rendement total électronique ou l'échantillon est connecté à la masse d'un multimètre, le courant de compensation est ainsi enregistré. Le coefficient d'absorption est proportionnel à I/I_0 .

6. Les techniques de synthèses utilisées

Contents

6.1. Synthèses par CVD assistée par un aérosol	105
6.1.1. Principe de la technique CVD assistée par aérosol du LCVN	105
6.1.2. Les précurseurs organiques	107
6.1.3. Le catalyseur	109
6.2. Synthèses par vaporisation laser	110
6.2.1. Principe du réacteur à vaporisation laser continue de l'ONERA	111

6.1. Synthèses par CVD assistée par un aérosol

La technique CVD aérosol a préalablement fait l'objet d'une étude lors de mon stage de DEA effectué en parallèle avec la thèse de M. Castignolles [126, 129]. Cette technique nous a permis d'obtenir des nanotubes multifeuillets de type CN_x . Elle a ainsi été retenue dans cette thèse dans le but, d'une part, d'optimiser les conditions concernant la synthèse de MWNTs- CN_x et d'autre part, de pouvoir réaliser pour la première fois des nanotubes de type CB_xN_y .

6.1.1. Principe de la technique CVD assistée par aérosol du LCVN

6.1.1.1. Description

Le dispositif expérimental utilisé est un réacteur de synthèse de type CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) dont l'originalité est l'injection des précurseurs catalytiques et réactifs sous forme liquide à l'aide d'un aérosol. Cette méthode de synthèse a été installée par Glerup et coll. au LCVN de l'Université de Montpellier II [172]. Un schéma illustrant le montage est présenté figure 6.1. Ce procédé a pour but de fabriquer une population homogène de particules catalytiques de façon à obtenir des nanotubes d'un diamètre le plus homogène possible. Cette méthode a l'avantage d'être modulable et permet de faire varier à volonté la nature du catalyseur (sel métallique) et des précurseurs organiques (solvants) au sein d'un mélange homogène car liquide.

Le dispositif est constitué d'un four tubulaire régulé en température (T_{max} : 1150°C) et entourant un tube en quartz de diamètre externe et interne respectivement de 7 cm et 6.4 cm, et 1.20 m de long. Lors des synthèses, le réacteur fonctionne à pression atmosphérique. Des débitmètres massiques à l'entrée du four contrôlent le débit des gaz vecteurs et réactifs. Dans les conditions classiques d'utilisation, le débit gazeux moyen est de 1.4 l.min⁻¹.

Nature des gaz vecteurs et réactifs Deux gaz ont été utilisés : l'argon et l'hydrogène. Le rôle premier des gaz vecteurs est de nébuliser la solution dans le réacteur. L'hydrogène joue également le rôle d'agent réducteur du catalyseur injecté via l'aérosol comme on le verra en détail dans la partie III. Les conditions de pression et de débit des gaz sont fixées lors des synthèses et sont telles qu'en régime de fonctionnement stable, la pression d'hydrogène et d'argon est comprise entre 0.7-1 bar et le débit est respectivement pour l'hydrogène et l'argon de 1 l/min et 0.4-0.7 l/min. La mesure du débit d'hydrogène, plus précise, est effectuée par débitmètre électronique alors que celle de l'argon est réalisée par un débitmètre à bille.

Le liquide injecté (25 - 50 ml) dans le four sous forme de gouttelettes contient à la fois les catalyseurs métalliques sous forme de sels et les précurseurs organiques contenant les sources carbonées, azotées et

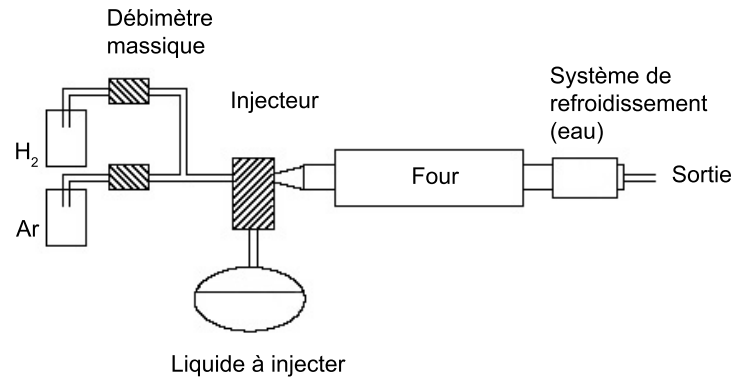


Fig. 6.1.: Schéma de principe du réacteur de synthèse CVD assisté par un aérosol développé au LCVN par H. Kanzow et M. Glerup.

borées. Le sel est réduit à l'état métallique durant la synthèse par l'hydrogène présent dans le gaz vecteur. Les produits de synthèse se déposent sur les parois du tube de quartz et plus particulièrement aux deux extrémités du four où les particules subissent l'action combinée des forces de thermophorèse et des forces aérodynamiques produites par les courants de convection, liés aux gradients de température dans le gaz vecteur au niveau du four. Le phénomène de thermophorèse dépend essentiellement de trois paramètres : les propriétés du gaz et des particules et le gradient de température.

Les produits gazeux et plus spécialement les espèces toxiques formés lors de la synthèse passent par deux bulleurs avant d'être évacués par une hotte.

Le phénomène de thermophorèse [173] Le mécanisme responsable de la thermophorèse est facile à comprendre si on étudie le cas de particules de diamètre inférieur au libre parcours moyen dans le gaz (λ_g). Les molécules du milieu gazeux qui heurtent la partie de la particule qui regarde une zone à température élevée ont une quantité de mouvement supérieure à celles qui heurtent la partie de la particule en regard de la zone froide. La particule est alors l'objet d'une force qui la dirige dans la direction des températures décroissantes (cf. figure 6.2).

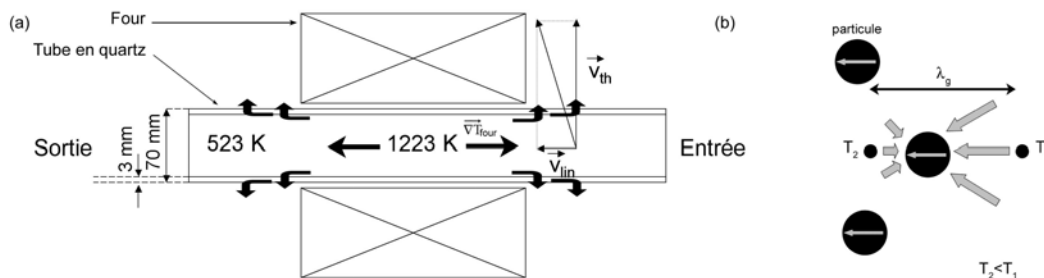


Fig. 6.2.: Schéma de la composition de la vitesse de thermophorèse et de la vitesse linéaire du mélange gazeux à l'entrée du four et (b) Schéma du phénomène autour des particules.

Dans le cas où les particules de l'aérosol de rayon r_p sont de taille inférieure au libre parcours moyen des molécules du gaz porteur noté λ_g , Bakanov et Derjaguin (1959) développent la force de thermophorèse dont l'expression est donnée par [173] :

$$\vec{F}_{th} \cong -4 \frac{r_p^2}{T} \lambda_g p \vec{\nabla} T_\infty \quad (6.1)$$

où F est proportionnelle au libre parcours moyen λ_g des molécules du gaz vecteur et au carré du rayon r_p de la particule, $\vec{\nabla} T_\infty$ désigne le gradient de température loin de la particule d'aérosol de rayon r_p et p est la pression du gaz. Les auteurs aboutissent alors à une vitesse de thermophorèse donnée par l'expression ci-dessous :

$$\vec{v}_{th} \cong -0.37 \frac{\lambda_g}{T} v_m \vec{\nabla} T_\infty \quad (6.2)$$

où T est la température absolue de la particule (1123 K dans les conditions classiques d'utilisation). v_m est la vitesse d'agitation thermique des molécules du gaz porteur, soit :

$$v_m = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (6.3)$$

et λ_g , le libre parcours moyen des molécules du gaz porteur dont l'expression est :

$$\lambda_g = \frac{kT}{\pi \sqrt{2} d^2 P} \quad (6.4)$$

La norme du gradient de température en entrée comme en sortie du four vaut 20312 K.m^{-1} ($\Delta(T)/r_{four}$), si l'on considère des températures interne et externe égales respectivement à 1223 K et 573 K.

Les gaz vecteurs et réactifs utilisés sont l'argon et l'hydrogène. On assimilera à la vitesse de thermophorèse à l'entrée du four la vitesse calculée pour l'hydrogène dont le débit est, en règle général, le plus important lors des synthèses. Ainsi, $\vec{v}_{th}(\text{H}_2) \sim 3.7 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$.

Si l'on compare cette vitesse de thermophorèse à la vitesse linéaire du mélange Ar/H₂ lors de la synthèse, soit : $v_{linéaire} = \text{débit}/\text{section du tube}$, tel que $v_{linéaire} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$. On constate que la vitesse de thermophorèse est dix fois plus élevée que la vitesse linéaire du mélange gazeux. Le phénomène prépondérant hormis les phénomènes de convection est donc le phénomène de thermophorèse. Ce phénomène explique le dépôt des particules et des produits de synthèse observé dans la zone où la différence de température est la plus élevée, soit à l'entrée et à la sortie du four.

6.1.1.2. Principe de l'injecteur

La génération d'aérosol est réalisée à l'aide d'un injecteur en amont de l'enceinte par effet Venturi. Un schéma illustrant le dispositif est proposé sur la figure 6.3. Le débit des gaz vecteurs fait monter le liquide dans le capillaire puis le disperse sous la forme d'un spray. Le nuage de gouttelettes produit est dirigé vers une paroi où les gouttelettes les plus grosses sont arrêtées par impaction et retombent dans la solution. La majeure fraction des gouttelettes dispersées ne quitte pas le nébuliseur alors que le solvant s'évapore constamment, ce qui modifie la concentration de la solution. Pour minimiser ce phénomène, les solutions injectées sont préparées quelques minutes avant la synthèse. Par ailleurs, on estime le taux de nébulisation à $3 \cdot 10^{10} \text{ gouttelettes/cm}^3$.

6.1.2. Les précurseurs organiques

Pour moduler la composition chimique des nanotubes, différents précurseurs sont utilisés. Ces précurseurs ont pour principale fonction d'introduire, selon la composition chimique recherchée pour les nanotubes, des espèces carbonées, azotées et/ou borées. Leur choix a été conditionné par les études antérieures réalisées par Glerup et coll. [9] et lors de la thèse de M. Castignolles [127].

6.1.2.1. Choix de précurseurs liquides

De façon générale, il existe différentes façons d'introduire les précurseurs dans l'enceinte du réacteur : par voie gazeuse, solide ou liquide. Par voie gazeuse, on peut citer les hydrocarbures pour le carbone et l'ammoniac (NH₃) ou le diazote (N₂) pour l'azote. Le cas du bore gazeux est plus délicat, en raison de

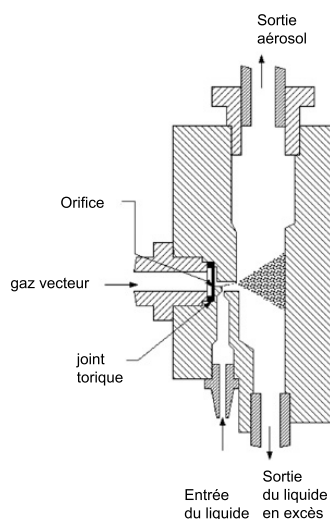


Fig. 6.3.: Schéma de principe de l'injecteur aérosol utilisé, d'après le manuel d'instruction du modèle 3075/3076 de chez TSI.

la nocivité et du coût des gaz borés comme le diborane. Leur utilisation en laboratoire est strictement réglementée et contrôlée, et dans certains cas interdite.

Sous forme solide, comme on a pu le voir dans la partie I, la pyrolyse des composés azotés a été largement utilisée. Les produits borés sous forme solide existent également mais nécessitent des températures de vaporisation beaucoup plus importantes que la température pouvant être atteinte dans l'enceinte du réacteur.

Ces contraintes ont déterminé le choix de précurseurs organiques sous forme liquide que l'on introduit dans le réacteur sous forme d'un aérosol. Cette forme d'approvisionnement présente un double avantage. D'une part c'est une technique qui a été très peu étudiée dans la littérature pour l'introduction d'espèces autres que carbonées [122, 125]. D'autre part, elle possède la particularité de pouvoir faire varier à volonté la nature et la stoechiométrie des précurseurs organiques utilisés au sein d'un mélange homogène car liquide. Par ailleurs, la difficulté de relier un atome de carbone à un atome d'azote ou de bore par CVD et ainsi d'accroître le taux de substitution par l'utilisation de radicaux de types CN ou BN, est fortement sensible à la préexistence de liaisons C-N ou B-N dans les précurseurs lors de la décomposition catalytique. Afin d'éviter la rupture des liaisons C-N ou B-N, la technique aérosol est privilégiée et d'après la littérature, elle donne les meilleurs taux de substitutions. En effet, elle offre une température d'évaporation relativement faible par rapport à la vitesse de transport ce qui a pour effet de maintenir les liaisons C-N ou B-N intactes lors de la synthèse des nanotubes par CVD.

6.1.2.2. Les précurseurs retenus

Trois types de précurseurs ont été utilisés dont la formulation chimique est présentée à la figure 6.4(a,b,c). Le choix de ces précurseurs est directement relié à celui de la température de synthèse qui influence elle-même la nature des produits formés. Plus elle est élevée, plus les précurseurs carbonés doivent être stables pour éviter la formation de carbone amorphe par autopyrolyse. Cette stabilité thermique est définie par l'enthalpie standard de formation. Plus la réaction chimique est endothermique, plus les réactifs de départ possèdent des liaisons chimiques faibles vis à vis de celles des produits formés. L'énergie doit donc être absorbée par l'environnement pour créer les nouvelles liaisons. De plus, les travaux antérieurs à cette thèse ont montré que l'utilisation de l'acétonitrile permettait de synthétiser des nanotubes multifeuillets avec une concentration en azote supérieure à 10 % at. [127]. Depuis, de nombreuses équipes travaillant dans le domaine des nanotubes hétéroatomiques de type CN_x ont utilisés l'acétonitrile [116, 174, 175]. Enfin, le choix du complexe borane-pyridine (C_5H_8BN) se justifie par les

travaux de Riedel et coll. qui par décomposition thermique du complexe C_5H_8BN sous argon à $1050^\circ C$ ont pu synthétiser des films turbostratique de type BC_4N en configuration sp^2 , en passant au préalable par une étape de polymérisation [97]. Le mécanisme réactionnel simplifié est proposé ci-dessous :



Sous un flux d'ammoniac la pyrolyse du polymère dérivé du complexe entraîne la formation de BN selon la réaction chimique suivante :

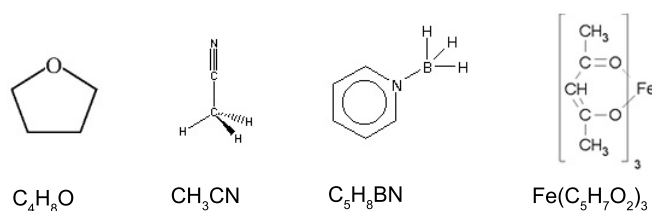


Fig. 6.4.: Formules chimiques des trois principaux précurseurs organiques utilisés lors de la synthèse CVD aérosol : (a) tétrahydrofurane, (b) acétonitrile et (c) complexe borane-pyridine (d) Formule chimique du sel d'acétylacétonate de fer utilisé comme catalyseur.

Le tétrahydrofurane (C_4H_8O ou THF) pour l'apport en espèces carbonées. Masse molaire = 72 g/mol, densité = 0.889 g/mL, T° d'ébullition = 339 ± 1 K, T° fusion = 165 K, Enthalpie de formation (liq) = -216.2 kJ/mol [59].

L'acétonitrile (CH_3CN) pour l'apport en espèces carbonées et azotées selon un rapport C/N = 2. Masse molaire = 41.05 g/mol, densité = 0.786 g/mL, T° d'ébullition = 354.8 ± 0.4 K, T° fusion = 228 ± 1 K, Enthalpie de formation = 40.56 ± 0.40 kJ/mol [59].

Le complexe borane-pyridine (C_5H_8BN) pour l'apport en espèces carbonées, azotées et borées selon des rapports C/N et C/B = 5 et B/N = 1. Masse molaire = 92.93 g/mol, densité = 0.920 g/mL.

6.1.3. Le catalyseur

6.1.3.1. Génération du catalyseur

Les particules catalytiques sont générées par réduction d'un sel métallique soluble dans le mélange des précurseurs. Par ailleurs, comme nous l'avons vu à la partie I, de nombreuses études mettent en évidence une corrélation entre le diamètre des tubes et le diamètre des particules catalytiques dans les techniques CVD. Or Glerup et coll. ont montré qu'il était possible d'asservir la taille des particules catalytiques à la concentration en sel métallique dissous dans le mélange à injecter [128]. La courbe représentative de cette dépendance a été calculée pour trois types de catalyseurs les plus couramment utilisés (Fe, Co, Ni) pour la synthèse par CVD de nanotubes de carbone. Ce calcul est possible à condition de connaître la taille exacte des gouttelettes générées par l'aérosol et la concentration des ions métalliques dans la solution à injecter. Dès lors, la teneur en ions métallique par gouttelette est connue. Par conséquent, une fois les ions métalliques réduits, les auteurs émettent l'hypothèse que toutes les particules de sel métalliques d'une gouttelette en sortie de l'injecteur ne forment qu'une particule catalytique active après évaporation du liquide. Les calculs ont été confrontés à des mesures expérimentales par HRTEM et diffraction RX des particules et sont en parfaite cohérence. Par conséquent, pour moduler le diamètre des tubes, il nous suffit de faire varier la concentration en sel catalytique, le diamètre des gouttelettes en sortie de l'injecteur étant fixé.

6.1.3.2. Caractérisation des particules

La figure 6.5 montre les variations de la taille des particules catalytiques de fer calculées pour différentes concentrations initiales de sels dans le mélange injecté. Ces variations ont été calculées pour trois valeurs de diamètres de gouttelettes en sortie de l'injecteur : 200, 250 et 300 nm. D'après les spécifications du constructeur, la distribution en taille des gouttelettes en sortie de l'injecteur est de type gaussienne et centrée sur 300 nm. Le générateur d'aérosol polydispersé utilisé est conçu sur les plans du modèle 3076 de chez TSI et offre d'après les calculs, dans les conditions standard d'utilisation ($[\text{Fe}(\text{acac})_3] = 33 \text{ mM}$) et selon une estimation du diamètre des nanoparticules réalisées par microscopie électronique en transmission, un diamètre moyen des gouttelettes en sortie de l'ordre de $250 \pm 50 \text{ nm}$.

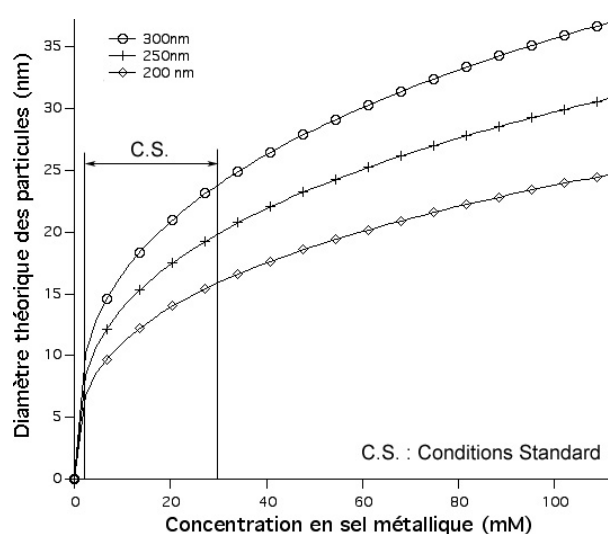


Fig. 6.5.: *Diamètre théorique des particules catalytiques de fer en fonction de la concentration en sel métallique. Ces trois courbes ont été obtenues en faisant l'hypothèse qu'une particule de catalyseur est formée à partir du métal contenu dans une gouttelette issue de l'aérosol avec un diamètre de 200, 250 et 300 nm.*

6.1.3.3. Choix du catalyseur

Le précurseur du catalyseur utilisé pour les synthèses est un sel métallique d'acétylacétonate ou acac ($\text{CH}_3\text{-CO-CH-CO-CH}_3$) de fer et de composition chimique $[\text{Fe}(\text{III})(\text{acac})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (cf. figure 6.4(d)). Ce choix s'appuie sur les résultats obtenus à l'issue de mon stage de DEA et de la thèse de M. Castignolles [126, 127] où l'influence des catalyseurs : Fe, Ni, et Co sur la synthèse des nanotubes multifeuillets de type C-N a été étudiée. Les analyses chimiques ont montré que les nanotubes présentent une plus forte teneur en azote en substitution avec le sel de fer. Ce dernier est sous forme de poudre et est miscible dans les solvants utilisés comme précurseurs définis plus haut.

6.2. Synthèses par vaporisation laser

Les travaux réalisés sur le réacteur développé au DMSC par D. Pigache et J.L. Cochon ont démontré la possibilité de synthétiser des nanotubes monofeuillet de C pur par vaporisation laser avec un haut rendement [176]. L'adjonction d'azote et/ou de bore peut facilement y être effectuée par l'utilisation de gaz ou par l'ajout d'espèces azotée et/ou borées dans les précurseurs solides. Parce qu'elle offre cette spécificité, la technique de vaporisation laser de l'ONERA a été retenue dans cette thèse pour la synthèse de SWNTs-CN_x et de SWNTs-CB_xN_y.

6.2.1. Principe du réacteur à vaporisation laser continue de l'ONERA

6.2.1.1. Description

Le réacteur de synthèse (figure 6.6) est composé d'une enceinte métallique cylindrique et verticale de 255 mm de haut et 180 mm de diamètre. L'enceinte est refroidie par circulation d'eau lors de la synthèse. La cible, dont les conditions de préparations sont décrites dans le paragraphe 6.2.1.2, est un barreau de 5 mm de diamètre et est positionné au centre de la chambre. Lors de la vaporisation, la cible est mise en mouvement de rotation permanent (280 tr/min) et en translation (manuel) dans le but respectif de maintenir constant le taux de vaporisation de la cible et le niveau de la surface vaporisée par rapport au faisceau laser.

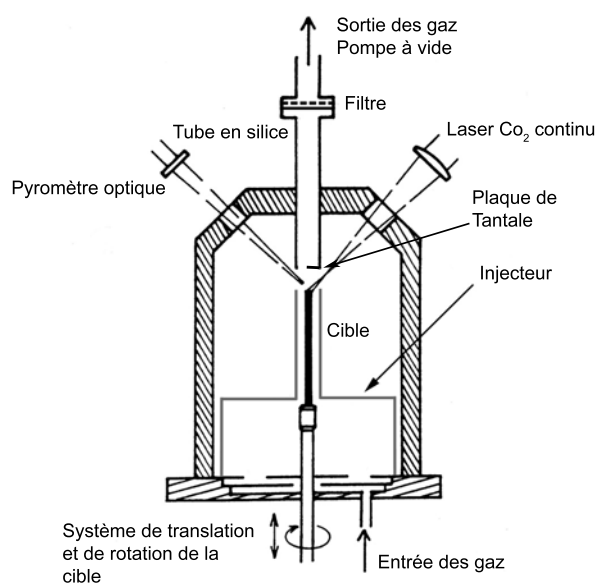


Fig. 6.6.: Schéma du réacteur de synthèse à vaporisation laser continue de l'ONERA en configuration injecteur (Schéma J.L. Cochon, DMSC-ONERA).

Le laser utilisé est un laser CO₂ continu de longueur d'onde 10.6 μm. La puissance du laser peut varier de 100 à 1600 W. Le faisceau laser entre dans la chambre par un hublot, avec un angle de 45° par rapport à l'axe de la cible. Une lentille le focalise en un point situé à quelques millimètres de la surface de la cible afin d'illuminer celle-ci de façon uniforme et de la maintenir à une température homogène. La température de la cible est mesurée au moyen d'un pyromètre optique (détecteur : photodiode de silicium, λ = 0.9 μm). La longueur d'onde de la mesure de brillance est suffisamment éloignée de celle du laser CO₂ pour qu'aucune perturbation ne provienne du faisceau laser. La mesure de température à la surface de la cible permet la régulation de la puissance laser par asservissement, de manière à minimiser les variations temporelles de la température durant la vaporisation et ainsi permettre de garder une température relativement constante pendant toute la durée de la synthèse (cf. figure 6.7).

Les produits issus de la vaporisation sont entraînés par un gaz vecteur introduit dans le bas du réacteur, et aspiré par une pompe à vide placée dans sa partie supérieure et canalisé par un tube en silice placé à 20 mm au-dessus de la cible. L'entrée, la circulation des gaz et toute la géométrie du réacteur sont axi-symétriques.

Les synthèses ont été réalisées en configuration injecteur qui a pour effet de confiner le gaz autour de la cible. Cet injecteur est un écran thermique en graphite entourant la cible. Cet écran a un diamètre de 10 mm pour 57 mm de long, puis s'élargit pour atteindre un diamètre de 136 mm. Cette pièce repose

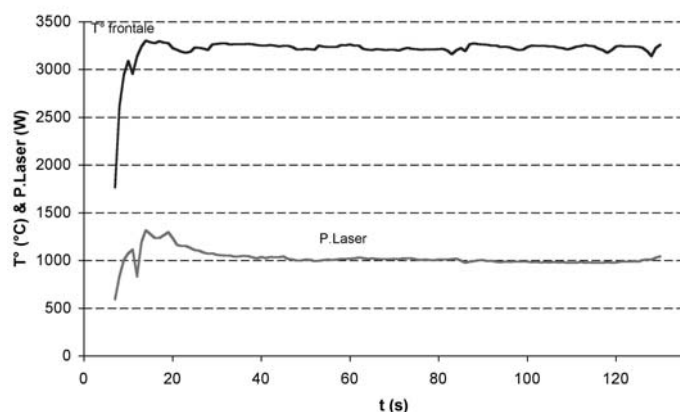


Fig. 6.7.: Evolution de la puissance laser et de la température de la cible au cours de la vaporisation d'une cible de C:Ni:Co sous un flux de diazote gazeux à $50 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ en configuration injecteur.

sur le fond de la chambre et entraîne une diminution de la surface d'injection du gaz vecteur. Le gaz est injecté à l'intérieur de l'écran thermique et s'écoule ainsi le long de la cible avant d'être évacué par le tube. Cette modification de l'écoulement a pour effet d'étendre considérablement la zone de moyenne température (1000-1500 K) au voisinage du tube en silice, ce qui est propice à la croissance des tubes. Elle entraîne également une augmentation du taux de refroidissement, mais également une diminution du temps de résidence dans la zone de moyenne température [127, 177].

Le gaz vecteur utilisé lors de ces expériences est le diazote. Outre son rôle de gaz vecteur, qui permet de transporter les espèces vaporisées vers la sortie de la chambre, il joue également le rôle d'un réactif pour l'obtention de nanotubes de type C-N. Le gaz entre dans la chambre à température ambiante et s'échauffe progressivement au contact de la cible. Les propriétés de diffusion thermique du milieu sont liées à la nature, à la pression et au débit du gaz utilisé. Une pression plus élevée permet de confiner les espèces vaporisées. Mais une valeur trop élevée a une influence négative sur la synthèse des nanotubes. De même le débit impose une vitesse d'entraînement aux espèces éjectées de la cible. A partir ces considérations, les paramètres de synthèse : pression, débit des gaz, ont été modulés de telle sorte à optimiser la synthèse des nanotubes hétéroatomiques.

Les produits issus de la synthèse sont ensuite récoltés dans un filtre situé à l'extrémité supérieure du réacteur et sur une plaque de tantale positionnée à quelques millimètres au dessus de la cible.

6.2.1.2. Conditions de fonctionnement

Préparation des cibles Les cibles utilisées pour la synthèse par vaporisation laser sont réalisées selon la technique d'élaboration mise au point au DMSC (Département Matériaux et Systèmes Composites) de l'ONERA. Les cibles sont des barreaux de 1 à 5 cm de longueur et de 5 mm de diamètre. Dans un même moule, 4 à 8 cibles peuvent être fabriquées simultanément. Les cibles sont généralement composées de graphite et de catalyseurs (nickel, cobalt, yttrium) pour la synthèse de nanotubes de carbone pur et d'un mélange de graphite, catalyseurs et de bore pur pour la synthèse de nanotubes hétéroatomiques. Les pourcentages sont compris entre 1 à 8 % at. de catalyseur, pour 70 à 99 % at. de graphite ou bore+graphite. A cela est rajouté une résine phénolique qui aura le rôle de liant à raison de 10 % en masse. Le paramètre critique des cibles étant leur tenue mécanique et thermique lors de la vaporisation, un grand soin est apporté quant au mélange des poudres et à l'homogénéité du mélange sur l'ensemble du barreau. De plus, afin de maintenir constant le taux de vaporisation durant la synthèse, il est important d'utiliser des poudres métalliques et de catalyseurs à la granulométrie la plus fine possible (de l'ordre du micron). Le mélange ainsi disposé dans le moule subit ensuite le cycle thermique sous pression schématisé

à la figure 6.8. Le cycle s'effectue à l'aide d'une presse uniaxiale à 1000 bar dans un four à résistor en graphite disposé dans les locaux du DMSC de l'ONERA à Châtillon. Un premier palier de température à 180°C pendant 2 heures permet de faire polymériser la résine. Cette étape crée des liaisons entre les grains par l'intermédiaire de la résine phénolique. Cette pyrolyse laisse néanmoins subsister un liant carboné contenant un peu d'oxygène dont la teneur est estimée à 1 % en masse. Le taux de carbone final dans la cible tient également compte du taux résiduel de carbone de la résine après le processus de pyrolyse. La température est ensuite montée progressivement jusqu'à 1100°C, avec une rampe de température de 5°C/min et sous une pression de l'ordre de 450 bar. Un palier d'une heure dans ces conditions est maintenu puis on laisse refroidir sous pression constante. Les cibles sont ensuite démoulées et prêtes à l'emploi. Elles sont également facilement usinables pour s'adapter au support du réacteur ou présenter une face frontale de géométrie particulière au faisceau du laser.

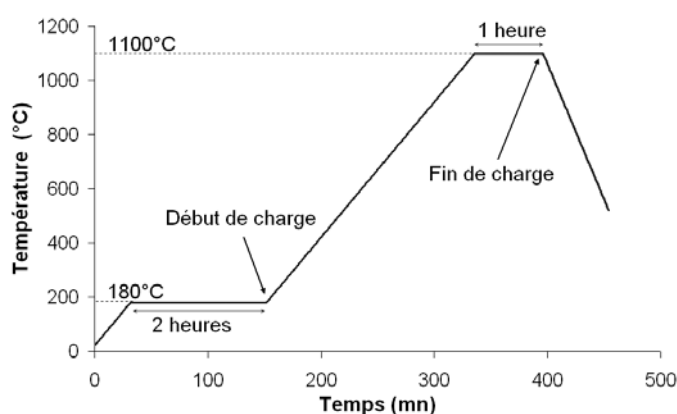


Fig. 6.8.: Rampe en température pour le traitement thermique des cibles.

6.2.1.3. Les acquis concernant la technique

Les précédentes études réalisées sur le réacteur ont permis de diagnostiquer les conditions de fonctionnement optimales pour la synthèse de nanotubes de carbone monofeuillet [177, 127]. L'influence de la pression et le débit du gaz vecteur, la température de vaporisation de la cible, sa composition et la configuration du réacteur utilisée sont autant de paramètres qui ont permis d'optimiser son fonctionnement. A partir de ces analyses il a été démontré que les conditions optimales correspondent à un fort taux de trempe à haute température et à un palier de température suffisamment long, dans la zone à moyenne température, pour permettre la croissance des nanotubes. Il a été observé qu'une pression comprise entre 200 et 500 mbar assure un meilleur rendement en nanotubes. Concernant les débits, il n'y a que très peu d'effet. Cependant un débit compris entre 15 et 60 ml/s pour une pression de 300 mbar semble légèrement améliorer le rendement. Ce dernier est également proportionnel à la température imposée à la surface de la cible. Par ailleurs, plus la température est élevée, plus le taux de vaporisation augmente. Or, au-delà de 3500 K, des instabilités se produisent dans le processus de vaporisation qui rendent difficile l'obtention de conditions de synthèses stables. Il a été démontré d'autre part, que la configuration injecteur dont le rôle est de confiner l'ensemble des gaz dans un espace étroit autour de la cible entraîne un rendement en nanotubes de carbone monofeuillet très supérieur à ceux obtenus en configuration classique.

Enfin, les analyses sur l'influence du mélange de catalyseurs métalliques dans la cible ont montré qu'un meilleur rendement était obtenu pour un taux de 2 % at. de cobalt et 2 % at. de nickel, et 4.2 % at. de nickel avec 1 % at. d'yttrium. Pour un taux supérieur de catalyseur, la densité des particules et leur taille devient trop importante pour initier la croissance de nanotubes monofeuillet. A plus faible concentration, le rendement est plus faible [177, 127].

6.2.1.4. Effets d'un champ électrique

La tension de polarisation appliquée lors de la vaporisation laser a pour but d'influer sur le rendement et l'alignement des nanotubes. Ce travail a fait l'objet d'une étude détaillée réalisée par N. Haddad lors de son stage de DEA au LEM sur des nanotubes de carbone monofeuillet [178]. Ce travail s'inspire des travaux de Merchan-Merchan et coll. qui décrivent la croissance de nanotubes de carbone alignés dans un champ électrique de quelques dizaines de volts/cm [179, 180]. Une partie des synthèses ont été réalisées avec une polarisation, de l'ordre de +40 V, appliquée sur la cathode (cible) en regard de l'anode (plaque de tantale) reliée à la masse. Le champ électrique ainsi créé est orienté le long de l'axe du réacteur. Nous n'avons pas observé d'influence directe de la polarisation sur les échantillons en qualité d'alignement. Ce point sera abordé dans la partie III et nécessitera à l'avenir un travail d'optimisation.

Troisième partie .

**Synthèses et analyses de nanotubes de
type CN_x**

Introduction Cette partie, constituée de quatre chapitres, sera consacrée à la synthèse de nanotubes de type CN_x . Pour la synthèse de tels composés hétéroatomiques, la technique de CVD aérosol a déjà montré son efficacité. En effet, la thèse antérieure à cette étude a permis de synthétiser des MWNTs [127]. Cependant, l'influence des paramètres de synthèse que sont la concentration des précurseurs, la température de synthèse et la nature du gaz vecteur était jusqu'à présent mal connue. C'est pourquoi le chapitre 7 sera consacré à la synthèse de MWNT par CVD aérosol, et plus particulièrement à l'influence des paramètres précédemment cités sur les produits de synthèse. Les analyses structurales des produits de synthèse seront réalisées par MEB, TEM et spectroscopie Raman ; les analyses chimiques par EELS et EDX.

Bien que d'un intérêt manifeste, la structure multifeuillets des CN_x synthétisés par CVD aérosol présente une grande complexité qui rend délicate toute approche quantitative. La synthèse de nanotubes CN_x monofeuillet apparaît ici un enjeu de premier ordre pour laquelle la technique haute température de vaporisation laser mise en place au DMSC de l'ONERA semble toute indiquée. Le second chapitre de cette partie (chapitre 8) sera donc consacré à la synthèse et à la caractérisation de nanotubes monofeuillet de type CN_x par vaporisation laser. Après avoir identifié le protocole expérimental le plus approprié pour la synthèse de CN_x monofeuillet, l'influence des paramètres de synthèse sur les caractéristiques structurales des produits obtenus sera détaillée.

La question de la présence d'azote en substitution au sein du réseau hexagonal des nanotubes monofeuillet obtenus par vaporisation laser et multifeuillets obtenus par CVD aérosol sera traitée dans le troisième chapitre (chapitre 9). Les résultats d'analyses par EELS et par NEXAFS y seront couplés afin d'identifier sous quelle(s) forme(s) l'azote se manifeste dans les produits de synthèse. A la lumière des résultats présentés dans les trois premiers chapitres de cette partie un modèle de croissance phénoménologique sera proposé et discuté chapitre 10 pour les deux types de nanotubes CN_x , multifeuillets et monofeuillet.

7. Nanotubes multifeuillets (CN_x) obtenus par CVD aérosol

Contents

7.1. Protocole expérimental	119
7.1.1. Technique de synthèse utilisée	119
7.1.2. Paramètres expérimentaux	119
7.2. Analyses structurales : du macroscopique au microscopique	120
7.2.1. Influence des paramètres de synthèse	120
7.2.2. Variation du rapport C/N des précurseurs	125
7.3. Méthodes d'analyses chimiques	127
7.3.1. Influence des paramètres de synthèse par EELS	127
7.4. Conclusions	129

Objectif et démarche Les synthèses par CVD aérosol pour l'obtention de nanotubes de type CN_x ont été réalisées dans le prolongement de mon stage de DEA effectué en parallèle avec la thèse de M. Castignolles [126, 129]. L'objectif de cette partie est d'une part, d'améliorer la connaissance de l'influence des différents paramètres de synthèse. Pour cela, une démarche expérimentale a été mise en place. Elle a consisté à faire évoluer séparément les paramètres de la synthèse CVD aérosol et à caractériser les produits des synthèses. D'autre part, il s'agissait d'étayer le mécanisme de croissance de ces nanotubes préalablement proposé dans la littérature [181, 127]. Les aspects structuraux et chimiques sont respectivement étudiés par MEB, HRTEM et EDS, EELS (cf. partie II).

7.1. Protocole expérimental

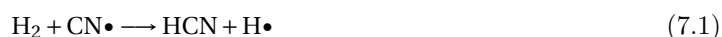
7.1.1. Technique de synthèse utilisée

La technique de synthèse utilisée est la CVD aérosol. Une description détaillée de la technique est présentée dans la partie II au chapitre 6. Le choix de cette technique se justifie par sa facilité d'utilisation et sa mise en oeuvre à grande échelle, son faible coût et sa versatilité. En effet, elle a l'avantage d'être relativement modulable et permet de faire varier à volonté la nature du catalyseur et des précurseurs réactifs. Le catalyseur (poudre de sel métallique) est introduit dans le four en même temps que les précurseurs réactifs (solvants) sous forme de gouttelettes. Les solvants sont rapidement évaporés et créent un environnement gazeux particulier autour des particules catalytiques. Celles-ci sont produites par la réduction *in-situ* des sels à l'état métallique par l'hydrogène présent dans le gaz vecteur. Les produits de synthèse se déposent sur les parois du tube de quartz où existent une forte différence de température et sont récupérés en raclant le tube à l'aide d'une spatule.

7.1.2. Paramètres expérimentaux

Le choix du catalyseur et des précurseurs réactifs ainsi que leur description sont présentés à la partie II. Une meilleure connaissance de l'influence des différents paramètres a nécessité de faire évoluer séparément les paramètres de la synthèse. Pour cela nous avons principalement étudié les paramètres suivants :

- **la concentration en sels catalytiques** : le sel catalytique mis en solution dans la solution mère est un sel d'acétylacétonate de fer. Le catalyseur a comme fonction première d'initier la croissance des nanotubes. Nous avons cherché alors à améliorer le rendement en nanotubes en augmentant la concentration du catalyseur et donc de particules catalytiques au sein du réacteur. La concentration de celui-ci a été variée de 3 à 33 mM.
- **la température de synthèse** : la consigne de température du four où est injectée la solution mère a également été variée. Une analyse structurale des échantillons synthétisés à différentes températures a été réalisée dans la thèse de M. Castignolles. L'étude a conduit à la conclusion que la température de synthèse entraîne une augmentation du diamètre des nanotubes, principalement liée à l'augmentation du nombre de tubes concentriques [127]. Nous avons alors cherché à savoir si la concentration en azote évoluait avec la température de synthèse.
- **l'hydrogène diatomique gazeux** : le gaz vecteur est un mélange des gaz argon et hydrogène. Le rôle fondamental de l'hydrogène dans la synthèse des nanotubes qu'ils soient hétéroatomiques ou de carbone pur est de réduire le sel catalytique à l'état métallique [127, 128]. Or, on trouve dans la littérature des descriptions expérimentales de CVD aérosol qui n'utilisent pas l'hydrogène comme gaz réducteur [123]. Par ailleurs, dans notre système, le précurseur organique utilisé lors de la synthèse apportant l'élément N est l'acétonitrile (CH₃CN). Or, à 950°C ce composé se décompose en deux radicaux libres : CN et CH₃ qui ne sont autres que les composés actifs à la formation des nanotubes de type CN_x. Si de l'hydrogène gazeux est introduit au cours de l'expérience, la réaction chimique suivante intervient :



Or en phase gazeuse, HCN est connu pour être plus stable que CH₃CN. La formation de HCN aurait donc pour effet de piéger l'azote disponible et donc de limiter son incorporation dans les tubes. On s'attend donc à avoir une substitution plus faible lorsque l'hydrogène est utilisé. Nous avons donc entrepris de réaliser des synthèses à débit d'hydrogène variable et cherché à savoir jusqu'à quel point H₂ était nécessaire dans la synthèse.

- **la concentration nominale des précurseurs** : deux précurseurs organiques composent les mélanges injectés par l'aérosol : l'acétonitrile et le tétrahydrofurane. Leurs rapports ont été modifiés dans la solution mère avant injection selon les rapports C/N = 4, 6, 8 et 12. Le but de cette opération étant d'examiner, si le rapport C/N de la solution injectée modifie ou non le rapport C/N des nanotubes.

Un récapitulatif de toutes les synthèses réalisées dans cette partie pour tenter d'apporter des réponses aux questions énoncées précédemment sont répertoriées dans le tableau 7.1.2.

7.2. Analyses structurales : du macroscopique au microscopique

7.2.1. Influence des paramètres de synthèse

7.2.1.1. Concentration en sels catalytiques

Différentes concentrations en sels catalytiques ont été utilisées et sont comprises entre 3 et 33 mM. Les conditions standard du réacteur ont été utilisées : pression et débit des gaz (H₂+Ar) = 0.8-0.9 bar et 1.4 l.min⁻¹, T[°]_{four} = 950 °C. Lorsque la concentration en sel métallique est faible, de l'ordre de 3 mM, elle conduit à des tailles de particules métalliques de fer réduites de diamètre théorique de 8 nm [128]. Les nanotubes ainsi synthétisés ne présentent aucune organisation macroscopique et sont enchevêtrés (cf. figure 7.1(a,b)). A des concentrations bien plus importantes en sels métalliques (33 mM) et selon des paramètres de synthèse identiques au cas précédent, les nanotubes présentent un alignement et une densité remarquables (cf. figure 7.1(c,d)). Le diamètre des particules catalytiques calculé pour cette concentration

Echantillon	Rapport C/N théorique	V _{sol}	m (g) précurseurs	m (g) catalyseur Fe(acac) ₃	P° et débit Argon	P° et débit Hydrogène	T°C Four	Durée (min)
MM006	C/N = 6	50 ml	Acétonitrile : 15.40 g THF : 27.03 g	0.025 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	950°C	120 min
MM010	C/N = 6	50 ml	Acétonitrile : 15.40 g THF : 27.03 g	0.025 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	900°C	120 min
MM020	C/N = 6	50 ml	Acétonitrile : 15.41 g THF : 27.04 g	0.025 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	850°C	120 min
MM021	C/N = 6	50 ml	Acétonitrile : 15.39 g THF : 27.03 g	0.025 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	1050°C	120 min
MM025	C/N = 6	50 ml	Acétonitrile : 15.40 g THF : 27.48 g	0.5 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	950°C	70 min
MM030	C/N = 12	25 ml	Acétonitrile : 4.02 g THF : 17.63 g	0.25 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	950°C	26 min
MM031	C/N = 12	25 ml	Acétonitrile : 4.03 g THF : 17.66 g	0.25 g	0.7 bar 0.78 l/min	0	950°C	180 min
MM032	C/N = 8	25 ml	Acétonitrile : 5.90 g THF : 15.54 g	0.25 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	950°C	45 min
MM033	C/N = 4	25 ml	Acétonitrile : 11.06 g THF : 9.70 g	0.25 g	0.7 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	950°C	49 min
MM034	C/N = 12	25 ml	Acétonitrile : 4.03 g THF : 17.67 g	0.25 g	0.7 bar 0.56 l/min	0.8 bar 0.5 l/min	950°C	35 min

Tab. 7.1.: Conditions et paramètres de synthèse pour l'obtention de nanotubes de type CN_x par CVD aérosol.

est de l'ordre de 18 nm. Par ailleurs, une statistique effectuée par HRTEM, selon la méthode décrite à la partie II, sur ces deux types d'échantillons montre que les nanotubes issus de la synthèse avec une faible concentration en sels présentent une distribution en diamètre beaucoup plus dispersée (cf. tableau) et une morphologie des nanotubes moins homogène que ceux obtenus à plus forte concentration (cf. figure 7.2).

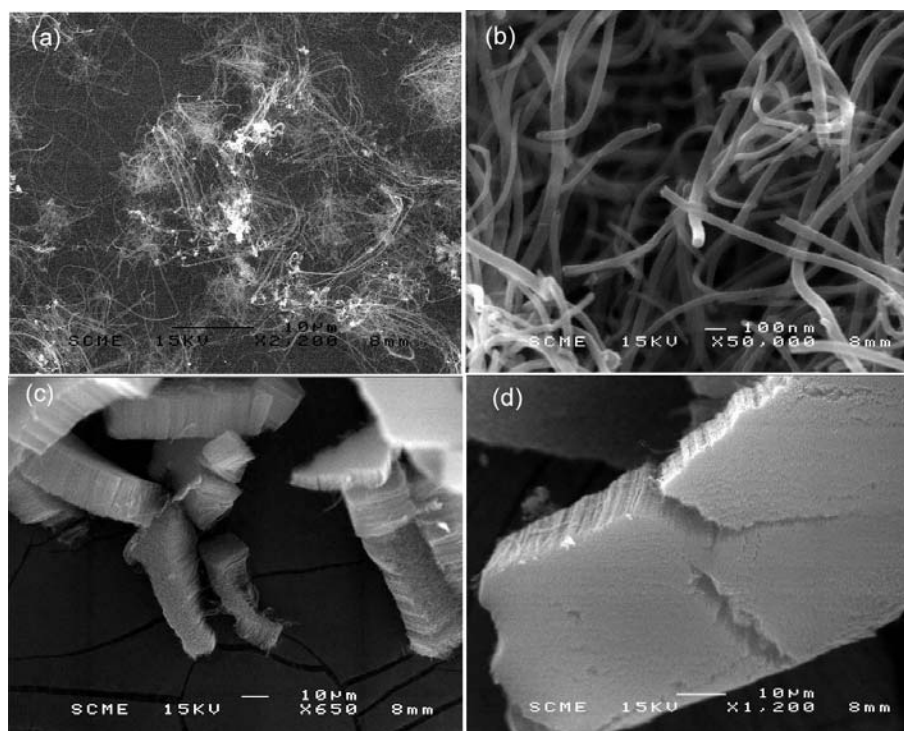


Fig. 7.1.: Images MEB de nanotubes de type CN_x multifeuillets obtenus par CVD aérosol avec une concentration en sels catalytiques faible : éch MM006 (a,b) et plus forte d'un facteur 10 : éch. MM025 (c,d).

Echantillon	[Fe] mM	C/N	T°C	Diam. théo. partic. (nm)	Population	Diam. int. tube (nm)	Diam. ext. tube (nm)
MM025	~ 3	6	950	18 ± 5	69 tubes	10 ± 4	18.5 ± 6
MM006	~ 30	6	950	18 ± 5	49 tubes	15 ± 12.8	28 ± 15.5

Tab. 7.2.: Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes provenant des synthèses avec une concentration en sel catalytique de ~ 3 mM (MM006) et ~ 30 mM (MM025).

Ceci peut s'expliquer par la plus ou moins grande dispersion en taille des particules suivant la concentration de sels métalliques en supposant que le diamètre des nanotubes est toujours directement relié à celui des particules (cf. figure 7.2(c,d) et [172]). Plus la concentration en sels est importante, plus la possibilité de produire des gouttelettes centrées sur la gaussienne de l'injecteur est grande et donc de retrouver une valeur de diamètre expérimentale des particules proche des diamètres calculés. Une faible concentration en sels, conduit à des particules dispersées sur l'ensemble de la gaussienne. A l'inverse, la courbe qui décrit l'évolution de la taille des particules catalytique en fonction de la concentration en sels (cf. partie II, section 6.1) tend vers une constante à plus forte concentration. Il est donc nécessaire d'utiliser des fortes concentrations pour tendre vers des diamètres voisins de ceux calculés théoriquement. Par ailleurs,

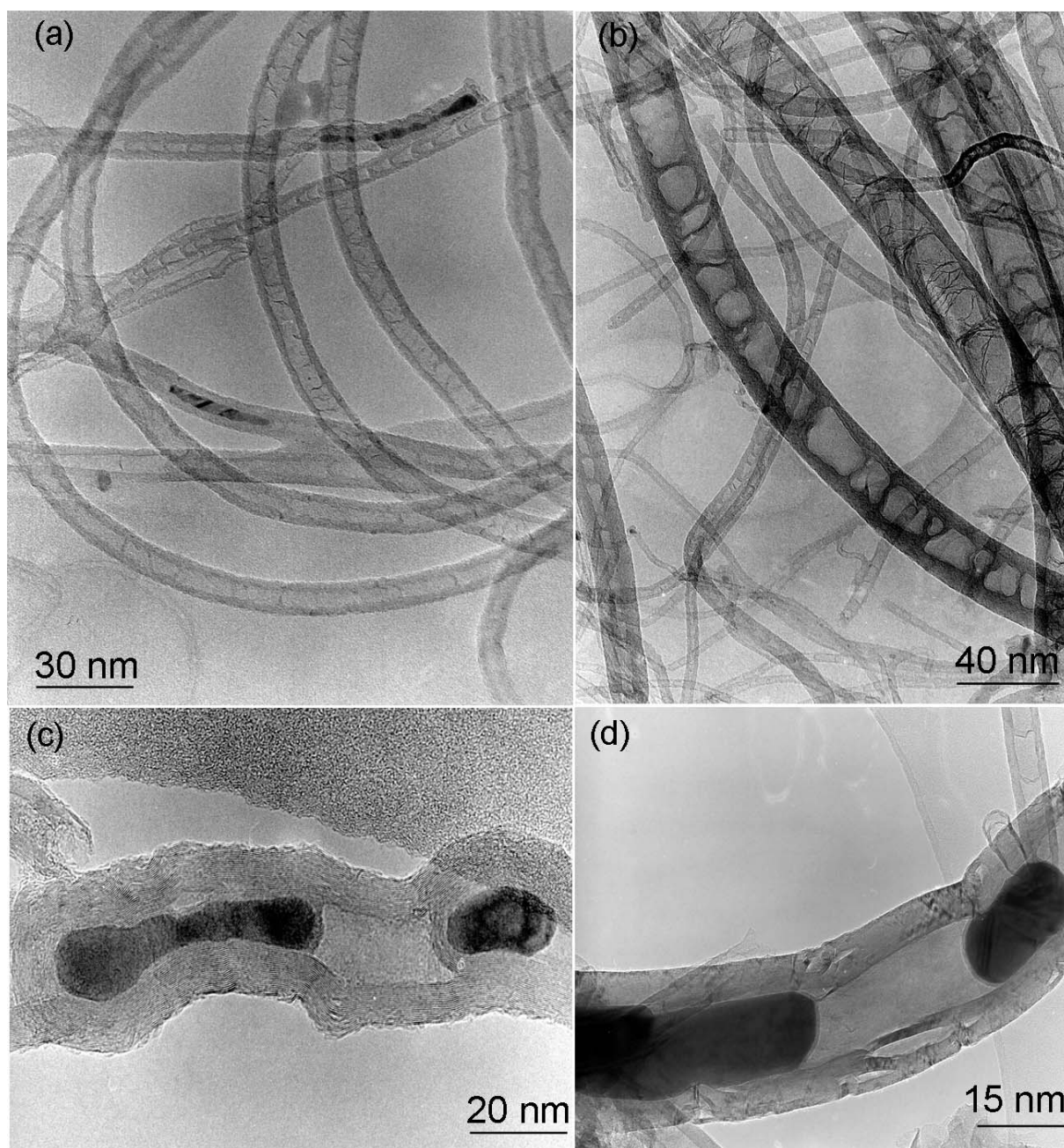


Fig. 7.2.: Images TEM de nanotubes de type CN_x multifeuillets obtenus par CVD aérosol avec une concentration en sels catalytiques faible (b,d) et plus forte d'un facteur 10 (a,c).

ces concentrations élevées en sels conduisent à de meilleurs rendements et induisent vraisemblablement un effet de gêne stérique qui favorise la croissance des nanotubes dans une direction privilégiée et provoque leur alignement. La concentration en sel n'a pas de répercussion sur l'encapsulation de particule de fer dans les tubes (cf. figures 7.2). L'augmentation de la concentration en sel n'entraîne pas un remplissage du canal des tubes par du fer. Les échantillons sont récupérés sur les parois du tube. On peut alors fortement supposer que selon les forces de convection et de thermophorèse qui agissent dans le four, les nanoparticules se déposent sur les parois du tube et y croissent par la base au lieu de nucléer puis de croître dans l'aérosol. Une compréhension approfondie des mécanismes mis en jeu lors de la formation de ces systèmes nanotubulaires alignés est encore mal connue et est source de débat. Aujourd'hui, seule l'équipe de M. Mayne, dont le réacteur possède une grande souplesse de mise en oeuvre, présente une étude expérimentale des premiers instants de la croissance des nanotubes par CVD d'aérosol. Les résultats sont développés par une étude *ex-situ* séquentielle et complète dans la thèse de M. Pinault [182].

En conclusion, la concentration du précurseur catalytique a une influence sur l'homogénéité, le rendement et sur l'alignement des nanotubes. Enfin, plus la concentration du sel catalytique en solution dans le mélange injecté est importante plus la distribution en diamètre des nanotubes est restreinte et cohérente à la valeur théorique calculée.

7.2.1.2. Hydrogène diatomique gazeux

Le débit maximal autorisé étant de 1 l.min^{-1} , nous avons effectué des synthèses où le débit était de 0, 0.5 et 1 l.min^{-1} respectivement.

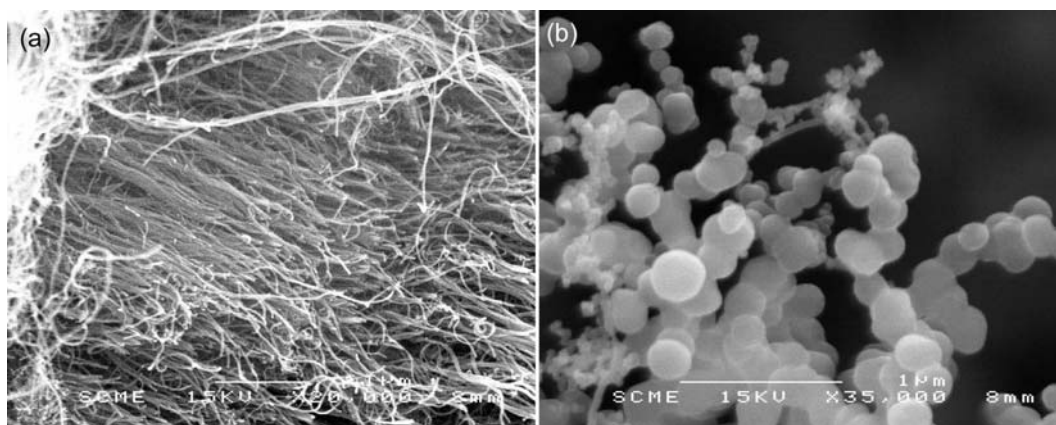


Fig. 7.3.: Images MEB de nanotubes de type CN_x multifeuillets obtenus par CVD aérosol avec un débit d'hydrogène de (a) 1 l.min^{-1} et (b) 0 et 0.5 l.min^{-1}

Les observations par microscopie électronique à balayage révèlent la présence de structures tubulaires pour les deux conditions de synthèse (cf. figure 7.3). Cependant on note une forte différence en terme de rendement. Avec un débit d'hydrogène de 1 l.min^{-1} , le rendement est bien plus conséquent comparé aux résultats des expériences où le débit est de 0 et 0.5 l/min . On note pour ces dernières une quantité non négligeable de noirs de carbone et de sous-produits carbonés. En conclusion l'apport hydrogéné provenant des précurseurs vaporisés ne suffit pas pour réduire les particules métalliques et inhiber toute formation de sous-produits carbonés. Par ailleurs, une analyse des produits de synthèse par microscopie électronique en transmission a été effectuée et est présentée sur la figure 7.4.

Ces observations montrent que pour un débit de 1 l.min^{-1} , les structures tubulaires sont très semblables à ce qui est rapporté pour les MWNTs. Elles présentent une morphologie de type bambou où les cylindres coaxiaux du nanotube sont organisés avec peu de défauts de surface comme en atteste la vue en section de la figure 7.4(a). Pour un débit d'hydrogène plus faible (0.5 l.min^{-1}), les nanotubes présentent des structures plus courtes et moins bien graphitées comme l'atteste l'image de la figure 7.4(b). Enfin, à un

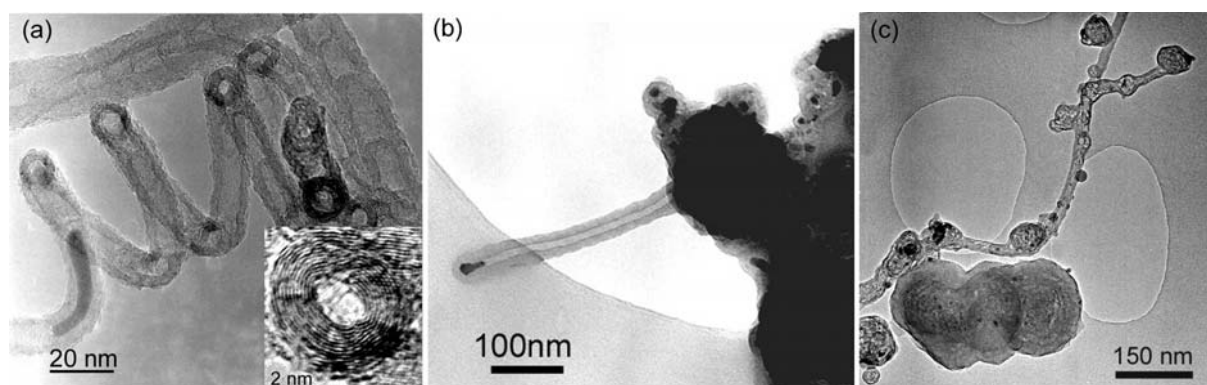


Fig. 7.4.: Images TEM de nanotubes de type CN_x multifeuillets obtenus par CVD aérosol avec un débit d'hydrogène de (a) $1L.min^{-1}$ (b) $0.5 L.min^{-1}$ et (c) $0 L.min^{-1}$.

débit d'hydrogène nul avec pour seul gaz vecteur l'argon, les produits de synthèse s'apparentent à des fibres (cf. figure 7.4(c)).

En conclusion, il ressort de ces observations qu'il est absolument nécessaire d'utiliser un mélange d'argon et d'hydrogène lors de la synthèse des nanotubes de type CN_x . L'hydrogène semble jouer un rôle non négligeable dans la graphitisation des nanotubes. L'étude de l'effet escompté sur la teneur en N dans les tubes n'avait plus lieu d'être en raison de l'absence de nanotubes pour des débits en H_2 de 0.5 et 0 $l.min^{-1}$.

7.2.2. Variation du rapport C/N des précurseurs

Dans sa thèse, M. Castignolles avait utilisé des concentrations de précurseurs correspondant à un rapport C/N = 6. Nous avons fait varier ce rapport de 4 à 12 pour étudier son influence sur la concentration en azote des tubes et leur morphologie. La figure 7.5 donne un aperçu de la qualité des produits de ces synthèses. Dans les cas C/N = 4 et C/N = 8 le rendement de synthèse et l'inhomogénéité structurale des nanotubes ne sont pas cohérents avec les résultats obtenus pour les cas C/N = 6 et C/N = 12. Nous avons réalisé que nous avons utilisés du CH_3CN non anhydre probablement responsable de cette incohérence. Néanmoins les caractéristiques statistiques des produits de synthèse sont tout de même présentées afin de disposer d'un aperçu de la distribution en diamètre dans des cas à faible rendement.

Les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes provenant des synthèses à C/N = 6 et C/N = 12 sont compilées dans le tableau 7.3. Les résultats quantitatifs présentés ici sont à considérer avec circonspection compte tenu de la faible population sur lequel les grandeurs statistiques sont estimées et compte tenu de la précision des outils de mesure.

Echantillons	C/N	T°C	d. théo. partic. (nm)	Population	Diam. int. tube (nm)	Ecart type	Diam. ext. tube (nm)	Ecart type
MM025	6	950	18 ± 5	69 tubes	10	4	18.5	6
MM030	12	950	18 ± 5	77 tubes	8	2	16	4

Tab. 7.3.: Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes provenant des synthèses à rapports C/N = 6 et C/N = 12.

Les histogrammes de distribution des diamètres des échantillons MM025 : MWNTs de type CN_x avec C/N = 6 et MM030 : MWNTs de type CN_x avec C/N = 12 sont présentés à la figure 7.6. La statistique a été réalisée sur 69 et 77 nanotubes individuels respectivement pour les échantillons MM025 et MM030. La fréquence en diamètre est proportionnelle à la hauteur des bâtonnets. Après calcul des moyennes et

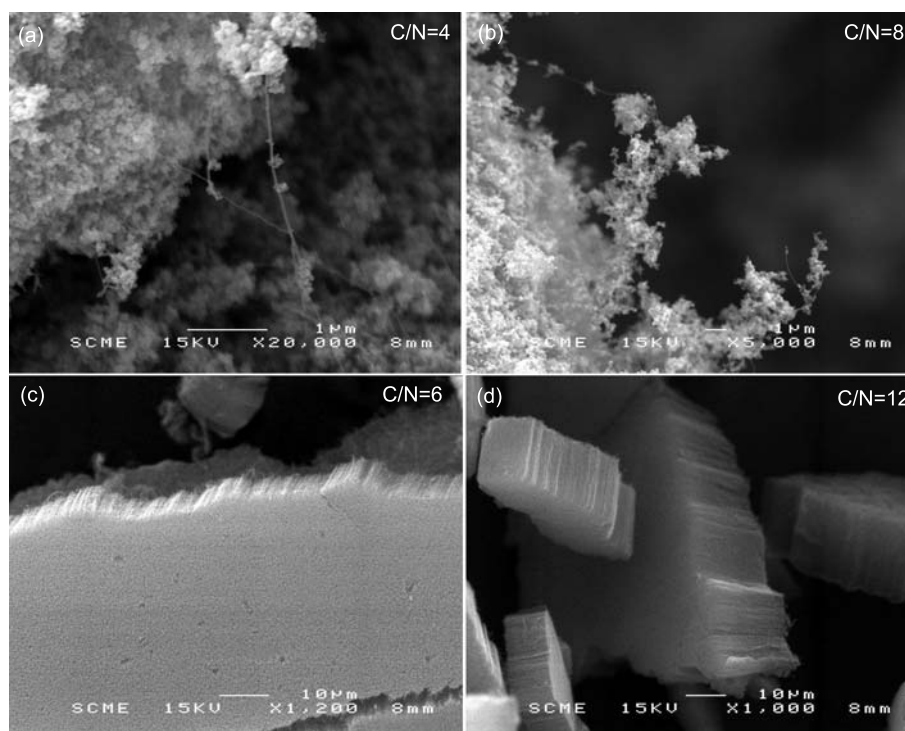


Fig. 7.5.: Images MEB de nanotubes de type CN_x multifeuillets obtenus par CVD aérosol avec un rapport C/N dans la solution injectée de (a) 4 et (b) 8 (c) 6 et (d) 12.

de l'estimation empirique des écart types, les distributions gaussiennes correspondantes ont été ajoutées à la représentation des histogrammes afin de visualiser la dispersion des distributions en diamètre interne et externe des tubes. Les diamètres moyens internes et externes estimés dans les deux cas de synthèse peuvent être considérés comme identiques en regard des valeurs d'écart type obtenues. L'influence du rapport C/N sur le diamètre des tubes apparaît comme négligeable.

L'étude des caractéristiques géométriques des nanotubes obtenus lors des synthèses à faible rendement : C/N = 4 (échantillon MM033) et C/N = 8 (échantillon MM032) (cf. tableau 7.4), met en évidence l'apparition d'une population de tubes absente des synthèses précédentes et possédant des diamètres internes et externes bien supérieurs. Néanmoins, les conclusions tirées précédemment dans les cas de synthèse à rapport C/N = 6 et C/N = 12 restent valables concernant l'influence du rapport C/N toujours négligeable.

Echantillons	C/N	T°C	d. théo. partic. (nm)	Population	Diam. int. tube (nm)	Ecart type	Diam. ext. tube (nm)	Ecart type
MM032	8	950	18 ± 5	79 tubes	9	3	21	6
					17	3	48	4
MM033	4	950	18 ± 5	33 tubes	10	6	20	6
					34	4	51	5

Tab. 7.4.: Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes provenant des synthèses à rapports C/N = 4 et C/N = 8.

Il apparaît ici que les caractéristiques géométriques (diamètres internes et externes) des nanotubes sont peu sensibles à la concentration des précurseurs organiques dans la solution injectée, quelle que soit la

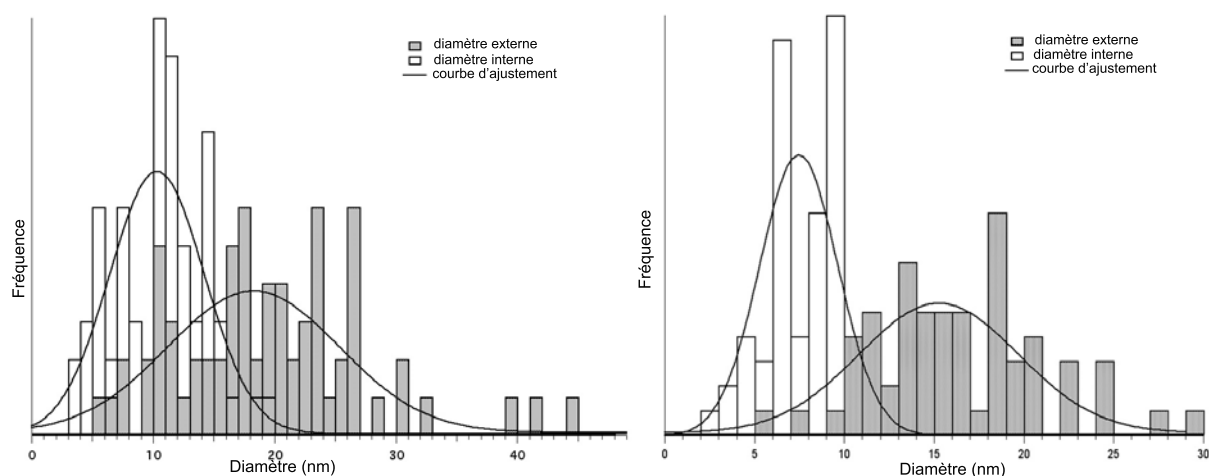


Fig. 7.6.: Histogramme de la distribution en diamètre interne et externe de nanotubes multifeuillets de type CN_x (a) éch. MM025 (MWNTS, $C/N = 6$) et (b) échantillon MM030 ($C/N = 12$). Statistique effectuée plus de 70 tubes individuels. Les courbes en trait plein de type gaussienne représentent les courbes d'ajustement des histogrammes.

qualité des produits de synthèse. Par ailleurs, une dégradation de la qualité des produits de synthèse semble corrélée à l'apparition de tubes de plus grands diamètres.

7.3. M méthodes d'analyses chimiques

7.3.1. Influence des paramètres de synthèse par EELS

7.3.1.1. Concentration initiale des précurseurs organiques

La concentration en azote des nanotubes a été étudiée en fonction du rapport C/N théorique de la solution injectée. Deux échantillons ont été comparés. Il s'agit essentiellement des échantillons MM025 de rapport C/N = 6 et MM030 de rapport C/N = 12. Les paramètres de synthèse ont été décrits précédemment ainsi que l'aspect géométrique des nanotubes obtenus.

Des analyses par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons sur ces nanotubes ont été effectuées en mode spectromètre sur le JEOL 4000 FX. L'aire de l'objet sélectionné pour l'analyse est définie par le diaphragme de sélection placé dans le plan image objectif (mode diffraction), soit la plus petite ouverture d'entrée du spectromètre GATAN PEELS 666. La taille du diaphragme de sélection d'aire nous a permis de sélectionner, pour chaque acquisition, une zone de 250 nm de diamètre. La dispersion en énergie utilisée est de 0.2 eV/canal et le temps d'acquisition de 10 fois 20 secondes pour chaque spectre. Les spectres EELS enregistrés et présentés à la figure 7.7 montrent les signatures des seuils C_K et N_K respectivement à 284.5 eV et 401 eV. Nous ne proposerons pas dans ce paragraphe des modèles d'arrangement des atomes de C et N à partir de l'analyse des structures fines, ce point ayant été au préalable approfondi dans la thèse de M. Castignolles [127] que nous présentons au chapitre 9 de cette même partie. Il ne sera abordé ici qu'une étude qualitative en EELS des structures fines en termes d'états inoccupés π^* et σ^* .

Le seuil K du carbone est similaire à celui obtenu pour du graphite. Bien qu'il soit relativement de faible intensité, le pic étroit situé à 285.5 eV est connu comme résultant de la transition $1s$ vers les états antiliants π^* et la structure s'étendant sur une dizaine d'eV au-delà de 292 eV correspond à la transition $1s$ vers la bande σ^* . Ces caractéristiques attestent de l'état d'hybridation sp^2 des atomes de carbone dans le réseau hexagonal des feuillets composant le nanotube. Par ailleurs, la signature du pic π^* à 401 eV du seuil K de l'azote est caractéristique de l'azote en substitution dans le réseau hexagonal.

Une analyse quantitative élémentaire des spectres permet de déduire les concentrations C et N de ces nanotubes comme cela a été expliqué dans la partie II.

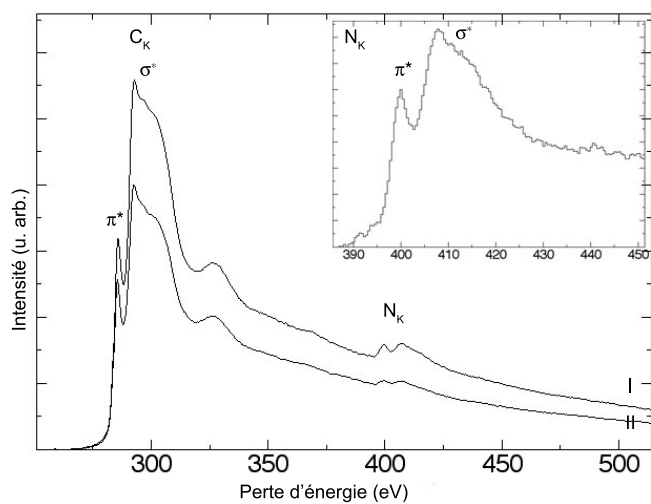


Fig. 7.7.: Spectres EELS enregistrés sur des nanotubes de type CN_x -MWNTs synthétisés par CVD aérosol avec respectivement pour les spectres I et II des rapports théoriques $C/N = 6$ et $C/N = 12$.

Echantillons	Rapport Théo.	[N] % at. Min.	[N] % at. Max.	[N] % at. Moy.
MM025	$C/N = 6$	1.5	17	8.7 ± 4.7
MM030	$C/N = 12$	1	6	2.8 ± 1.2

Tab. 7.5.: Tableau contenant les rapports C/N théoriques contenues dans les solutions injectées et de la concentration expérimentale en azote des nanotubes provenant des synthèses à rapports $C/N = 6$ et $C/N = 12$.

Le tableau 7.5 présente les résultats des analyses expérimentales concernant la concentration en N substitué dans les nanotubes en fonction des rapports C/N théoriques de la solution injectée. Il apparaît de ce tableau que plus la solution injectée est riche en azote, plus les nanotubes présentent un taux de dopage important. La tendance générale est donc respectée qualitativement bien que les taux de dopage soient dispersés par rapport au dopage théorique. En conclusion, il semble possible de contrôler sur une plage assez réduite le taux de substitution des nanotubes en modulant la composition chimique du mélange à injecter.

7.3.1.2. Température de synthèse

Les nanotubes ont été synthétisés selon différentes températures de synthèse : 850 °C, 900 °C, 950 °C et 1050 °C. Hormis la température, les paramètres de synthèse sont fixés tels que la pression et le débit du mélange gazeux soit de 0.8-0.9 bar et 1.4 l.min⁻¹. La concentration en sel métallique (Fe(acac)₃) induit un diamètre théorique des nanoparticules de l'ordre de 11 ± 5 nm. Enfin le mélange de la solution injectée (acétonitrile et tétrahydrofurane) correspond à un rapport C/N = 6.

Une analyse structurale de ces échantillons effectuée dans la thèse de M. Castignolles a conduit à la conclusion que la température de synthèse entraînait une augmentation du diamètre des nanotubes, principalement liée à l'augmentation du nombre de feuillets [127]. Nous avons cherché à déterminer si cet effet s'accompagne ou non d'une évolution de la concentration en azote des tubes en effectuant une analyse quantitative élémentaire de la teneur en N des nanotubes synthétisés suivant différentes températures. Plusieurs spectres EELS ont été enregistrés et l'estimation des concentrations en azote détectées par le faisceau d'électrons est donnée dans le tableau 7.6.

Echantillons	Rapport Théo.	T °C	[N] % at. Min.	[N] % at. Max.	[N] % at. Moy.
MM020	C/N = 6	850	0.5	9	3.7 ± 2.7
MM010	C/N = 6	900	1.5	14	5.9 ± 4.1
MM006	C/N = 6	950	1	17	5.9 ± 3.7
MM021	C/N = 6	1050	0.5	3.6	1.5 ± 1.3

Tab. 7.6.: Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes synthétisés entre 850 °C et 1050 °C.

Il apparaît à l'analyse de ce tableau que la concentration en azote ne varie pas de façon linéaire avec la température de synthèse mais qu'elle est maximale pour une température située entre 900 °C et 950 °C.

7.4. Conclusions

Nous avons présenté dans ce chapitre les analyses effectuées dans le but d'approfondir les potentialités du réacteur CVD aérosol développé au LCVN pour la synthèse de nanotubes CN_x-MWNTs. Cette étude paramétrique nous a permis de mieux comprendre l'influence des précurseurs organiques vaporisés. En effet, selon la stoechiométrie C/N injectée, il est possible de contrôler sur une plage assez réduite le taux de substitution des nanotubes. Nous avons également montré la nécessité d'utiliser de l'hydrogène comme gaz réducteur et une température optimale de 950 °C. Enfin, la concentration en sel catalytique (fer) a une influence très marquée sur l'homogénéité, le rendement et l'alignement des nanotubes sans pour autant avoir un effet de remplissage des tubes par du fer lorsque l'on utilise une forte concentration.

8. Nanotubes monofeuillet (CN_x) obtenus par vaporisation laser

Contents

8.1. Protocole expérimental	131
8.1.1. Choix d'une technique de synthèse	131
8.1.2. Paramètres de synthèse	131
8.2. Analyses structurales	133
8.2.1. Influence des paramètres de synthèse	133
8.3. Conclusions	142

Objectif et démarche La compréhension des phénomènes physiques qui régissent les propriétés des nanotubes passe par l'étude de structures aussi simples que possibles car modélisables à moindre coût. Le nanotube monofeuillet est de ce point de vue le plus simple des nanotubes et par conséquent un objet privilégié pour l'étude de nombre de propriétés comme par exemple le transport. L'objectif de ce chapitre est donc de parvenir à synthétiser des nanotubes hétéroatomiques de type (CN_x) monofeuillet (SWNTs) pour étudier l'impact de l'incorporation d'azote sur les propriétés électroniques, de transport ou optiques. Dans ce but une technique de synthèse de nanotubes de carbone pur a été modifiée par l'adjonction d'une source azotée. Les paramètres susceptibles d'influencer la nature des produits de synthèse ont été identifiés et leur influence sur la nature des produits obtenus, étudiée.

8.1. Protocole expérimental

8.1.1. Choix d'une technique de synthèse

Pour parvenir à synthétiser des SWNTs- CN_x la technique de synthèse à privilégier doit satisfaire à trois conditions : présenter la capacité de produire des nanotubes de C pur à haut rendement ; favoriser la croissance de nanotubes monofeuillet, et présenter une versatilité suffisante pour rendre possible l'ajout d'une source azotée dans les composants réactifs. La technique de vaporisation laser mise en oeuvre au DMSC de l'ONERA (cf. partie II) satisfait à ces trois conditions. En effet, les travaux réalisés sur le réacteur développé au DMSC par D. Pigache et J.L. Cochon ont démontré la possibilité de synthétiser des nanotubes monofeuillet de C pur par vaporisation laser, avec un haut rendement [176]. La configuration du réacteur associée à l'usage d'une source de haute énergie comme un faisceau laser continu garantit la présence d'un fort gradient thermique au cours de la synthèse qui favorise la croissance de nanotubes monofeuillet. L'adjonction d'azote peut facilement y être effectuée par l'utilisation de diazote comme gaz vecteur ou par l'ajout d'une espèce azotée dans les précurseurs solides de la cible. Ces différentes raisons nous ont conduits à retenir la technique de vaporisation laser de l'ONERA pour la synthèse de SWNTs- CN_x .

8.1.2. Paramètres de synthèse

Le principe de fonctionnement ainsi que les éléments clés de la technique de vaporisation laser sont présentés dans la partie II au chapitre 6. De haute technicité et d'une mise en oeuvre complexe le fonctionnement du réacteur de l'ONERA requiert la présence d'un ingénieur pour chaque synthèse. Le temps de synthèse est par conséquent une denrée rare et dont l'usage nécessite d'être optimisé. Un choix judicieux et raisonné des paramètres à utiliser est donc requis.

La température Pour garantir un gradient thermique suffisant dans l'enceinte du réacteur, conserver un écoulement laminaire des gaz et des espèces vaporisées et ainsi favoriser la croissance de nanotubes monofeuillet, la température de synthèse doit être élevée. Cependant une température trop élevée peut rendre le système instable. Les précédentes synthèses de nanotubes de C ont montré que la température de 3230°C est un bon compromis c'est pourquoi toutes les synthèses ont été effectuées à cette température [177].

L'apport en azote La versatilité du réacteur utilisé permet l'apport d'espèces azotées par deux voies distinctes : sous forme solide, en incorporant un précurseur organique azoté [19] ou sous forme gazeuse, en utilisant du diazote comme gaz vecteur. L'utilisation d'un précurseur organique présente l'inconvénient majeur d'introduire des espèces non souhaitées dans l'enceinte du réacteur, c'est pourquoi l'apport par voie gazeuse a été privilégié. Le débit de diazote est constant au cours de la synthèse. Il est fixé à la valeur optimale pour la synthèse de nanotubes de carbone monofeuillet, à savoir 50 ml/s. La pression dans l'enceinte du réacteur, directement reliée à la concentration en diazote dans le milieu réactif au cours de la synthèse, est un paramètre clé. En effet, dans l'hypothèse d'une synthèse de CN_x monofeuillet, la pression en diazote dans le milieu réactif est susceptible de faire varier le taux de substitution des atomes de N à des atomes de C. C'est pourquoi l'influence de la pression en diazote doit être étudiée en détail.

L'apport en carbone et en catalyseurs : la composition des cibles Les produits obtenus par vaporisation laser dépendent bien sûr de la composition de la cible vaporisée. Comme décrit en détail dans la partie II, différents catalyseurs peuvent être utilisés. Des études expérimentales, réalisées entre le LEM et le DMSC de l'ONERA et ayant pour but d'identifier les meilleures conditions de synthèse pour l'obtention de nanotubes de C monofeuillet par vaporisation laser ont mis en évidence l'intérêt d'avoir recours aux couples Ni/Co et Ni/Y. Leurs proportions par rapport au graphite dans la préparation des cibles destinées à la vaporisation étaient aussi étudiées. Ces études ont montré que [127] :

- pour le mélange Ni/Co, le meilleur rendement en nanotubes est obtenu pour un taux de 2% de cobalt et 2% de nickel ;
- le mélange Ni/Y donne de bien meilleurs résultats que le mélange Ni/Co et produit une abondance de longs et gros faisceaux de nanotubes.

Le gaz vecteur alors utilisé était l'hélium. Ayant fourni les meilleurs résultats de synthèse de nanotubes de C pur monofeuillet, le couple Ni/Y apparaît comme tout indiqué pour la synthèse de nanotubes de type CN_x . Cependant, lors de la synthèse de SWNTs-C pur, l'hélium n'avait d'autre rôle que de véhiculer les espèces chimiques dans le réacteur. Pour la synthèse de SWNTs- CN_x , le diazote apporte une espèce réactive. Par conséquent, les conclusions énumérées ci-dessus concernant le rendement obtenu avec l'un ou l'autre des couples Ni/Co et Ni/Y pour la synthèse de SWNTs-C restent à confirmer pour la synthèse de SWNTs- CN_x . C'est pourquoi les deux couples de catalyseurs ont été exploités. Deux types de cibles ont été conçues et vaporisées (cf. tableau 8.1). La technique de préparation des cibles est explicitée en détail au chapitre 6 de la partie II.

Effet d'un champ électrique Comme nous l'avons vu dans le chapitre 6 de la partie II, l'application d'un champ électrique (\vec{E}) est susceptible de provoquer l'alignement des nanotubes de carbone monofeuillet [179, 180]. Nous avons cherché à savoir si cela pouvait s'appliquer à la synthèse des SWNTs- CN_x . Une partie des synthèses ont été réalisées avec une polarisation, de l'ordre de +40 V, appliquée sur la cathode (cible) en regard de l'anode (plaque de tantale) reliée à la masse. Le champ électrique ainsi créé est orienté le long de l'axe du réacteur.

L'ensemble des paramètres utilisés lors des deux campagnes de synthèse par vaporisation laser effectuées au DMSC est donné tableau 8.1.2 pour information.

Ni/Y/C				
Eléments	Pourcentage atomique	Pourcentage massique	Masse (g)	
Ni	4.2	16.66	Graphite	6.855
Y	1	6.38	Résine	1
C	94.8	76.96	Ni	1.576
			Y	0.568
Ni/Co/C				
Eléments	Pourcentage atomique	Pourcentage massique	Masse (g)	
Ni	2	8.46	Graphite	7.40
Co	2	8.49	Résine	1
C	96	83.05	Ni	0.79
			Co	0.79

Tab. 8.1.: Tableau contenant les pourcentages atomiques et massiques des cibles fabriquées pour la synthèse de nanotubes de type CN_x .

En conclusion, pour synthétiser des SWNTs- CN_x la technique de vaporisation laser a été retenue. Capable de produire des nanotubes de C monofeuillet avec un haut rendement c'est une technique haute température et fort gradient thermique qui favorise donc la formation de nanotubes monofeuillet. Versatile, l'apport en espèce azotée au cours de la synthèse peut s'effectuer par l'utilisation de diazote comme gaz vecteur, ce qui présente l'avantage de ne pas introduire d'espèces supplémentaires dans le réacteur. De haute technicité et donc coûteuse à mettre en oeuvre, il convient d'en choisir soigneusement les paramètres dont on souhaite étudier l'influence. La pression en azote dans l'environnement réactif apparaît comme le premier paramètre à étudier. En effet, elle est susceptible d'influencer le taux de substitution des atomes d'azote aux atomes de carbone. La nature des catalyseurs métalliques peut aussi être étudiée avec attention. En effet, de précédentes études ont montré que le couple Ni/Y fournissait les meilleurs résultats de synthèse pour la production de nanotubes de C pur [31, 127]. Il convient de vérifier si la tendance est confirmée lors de synthèses sous flux azoté. Pour comparaison le couple Ni/Co est aussi utilisé.

8.2. Analyses structurales

Les objectifs des analyses des échantillons sont multiples. Il s'agit tout d'abord de s'assurer de la qualité macroscopique des produits de synthèse pour l'ensemble des paramètres testés. Pour cela, une première analyse par MEB a été réalisée qui permet d'évaluer qualitativement l'influence de la pression en azote sur la qualité des produits de synthèse. Puis, pour obtenir des informations sur le rendement en nanotube des synthèses, des analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées. Images MEB et spectroscopie Raman permettent d'identifier une gamme de pression et un couple de catalyseur offrant de bonnes conditions de synthèse et par conséquent de bonnes probabilités d'obtenir des nanotubes monofeuillet de type CN_x . La deuxième étape consiste à analyser d'un point de vue plus microscopique l'aspect structural et chimique des échantillons par TEM, EDS et EELS.

8.2.1. Influence des paramètres de synthèse

8.2.1.1. Pression en azote

Cette étude s'est effectuée en utilisant le couple Ni-Y comme catalyseur. La pression en azote dans l'enceinte du réacteur a été variée en gardant constante la vitesse des gaz. Quatre valeurs de pression ont été étudiées : 100, 300, 500 et 666 mbar. La température de vaporisation de la cible (Ni/Y/C) a été maintenue constante et est de l'ordre de 3230 °C.

La figure 8.1 illustre les caractéristiques des échantillons qui ressortent des analyses à l'échelle macroscopique effectuées en MEB. Un soin particulier a été apporté aux observations pour mener une étude comparative aussi objective que possible et ainsi apporter une estimation non pas quantitative mais au

Ech.	Type	CIBLE			GAZ	P° (mbar)	T(V)	T(°C)	Durée (s)	m _{vaporisée} (g)
		Ni : Y	C à 4.2 : 1	: 94.8 % at.						
T 201	C-N	Ni : Y	C à 4.2 : 1	: 94.8 % at.	N ₂	300	0	3230	120	0.1157
T 202	C-N	Ni : Y	C à 4.2 : 1	: 94.8 % at.	N ₂	300	+ 40	3230	105	0.1696
T 203	C-N	Ni : Y	C à 4.2 : 1	: 94.8 % at.	N ₂	666	0	3230	120	0.0963
T 204	C-N	Ni : Y	C à 4.2 : 1	: 94.8 % at.	N ₂	666	0	3230	120	0.0815
T 205	C-N	Ni : Y	C à 4.2 : 1	: 94.8 % at.	N ₂	100	0	3230	20	0.0587
T 206	C-N	Ni : Y	C à 4.2 : 1	: 94.8 % at.	N ₂	100	+ 40	3230	30	-
T 207	C-N	Ni : Y	C à 4.2 : 1	: 94.8 % at.	N ₂	500	0	3230	120	0.1066
T 208	C-N	Ni : Y	C à 4.2 : 1	: 94.8 % at.	N ₂	500	+ 40	3230	120	0.0776
T 221	C-N	Ni : Y	C à 4.2 : 1	: 94.8 % at.	N ₂	300	0	3230	20	0.0638
T 222	C-N	Ni : Co	C à 2 : 2	: 96 % at.	N ₂	300	0	3230	120	0.0692

Tab. 8.2: Conditions et paramètres de synthèse pour l'obtention de nanotubes de type CN_x par vaporisation laser

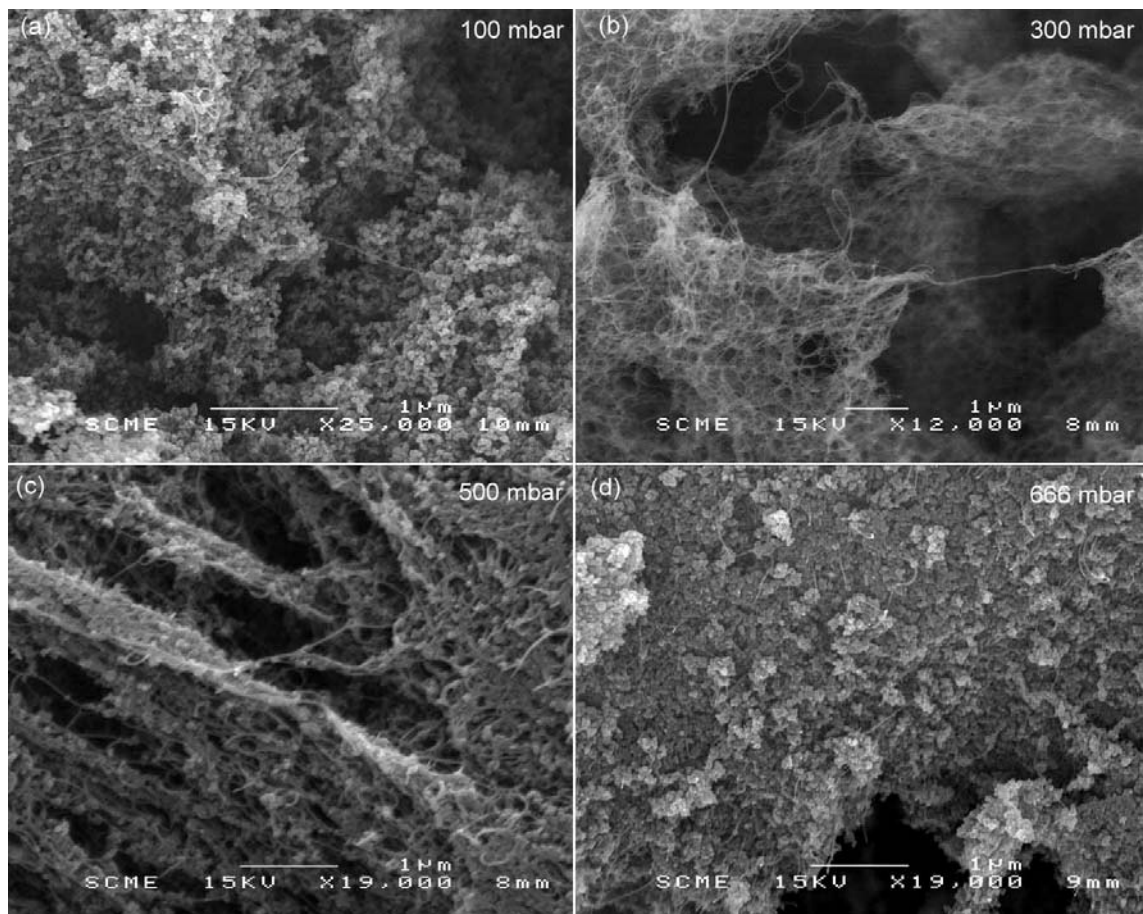


Fig. 8.1.: Images MEB caractéristiques des échantillons de nanotubes synthétisés par vaporisation laser d'une cible (Ni/Y/C) à 3230 °C et à différentes pressions en azote.

moins qualitative du rendement en nanotubes. Il s'avère à l'observation des images MEB que le rendement en nanotubes est particulièrement important lorsque la pression utilisée est de 300 mbar. Il n'y a pas ou très peu de sous-produits de synthèse comparés aux échantillons synthétisés à 100 et 666 mbar. Les nanoparticules ne sont pas présentes en importante quantité et ne viennent pas polluer l'échantillon. Le carbone et les catalyseurs semblent avoir assez bien réagi pour former des nanotubes. L'échantillon synthétisé à 500 mbar présente également un bon rendement en nanotubes mais avec une forte proportion de sous-produits de synthèse. On devine les faisceaux de nanotubes mais parsemés tout le long de toutes sortes de particules et probablement de coques de graphite. La différence est plus importante lorsque l'on observe les échantillons issus des synthèses réalisées à 100 et 666 mbar où le taux de sous-produits de synthèse est considérable comparé aux nanotubes.

La microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence l'effet de la pression sur la qualité macroscopique des échantillons synthétisés. La qualité en terme de rendement peut également être mise en évidence par la spectroscopie Raman. Dans notre cas les longueurs d'onde $\lambda = 514.5$ nm (2.41 eV) et $\lambda = 647.1$ nm (1.92 eV) ont été utilisées. La réponse spectroscopique des échantillons est présentée à la figure 8.2. Les spectres Raman ont été enregistrés sur les échantillons bruts n'ayant subi aucune préparation et sur diverses zones de l'échantillon de taille de l'ordre du micron². Les spectres associés aux deux énergies laser sont caractéristiques de la réponse de nanotubes présents dans l'échantillon. Il apparaît de l'analyse des spectres, qu'aucun déplacement en fréquence n'existe pour les modes à haute fréquence ou encore appelés modes tangentiels (TM). Ce déplacement, s'il existe, n'est que de l'ordre de quelques cm^{-1} . Par ailleurs, la bande D située autour de 1340 cm^{-1} est un indicateur de la quantité de carbone désordonné présent dans l'échantillon et donc des sous-produits. Or, une estimation quantitative des rapports d'intensités de la bande D et des modes tangentiels ne peut être effectuée dans notre cas. En effet, les spectres ont été enregistrés sans prises de références avec des temps d'acquisition différents. Par conséquent, les spectres Raman ne sont pas des indicateurs de la quantité de sous-produits dans les échantillons.

La technique permet également d'étudier l'influence de la pression en azote sur la distribution en diamètre des nanotubes. Les modes à basse fréquence ou encore appelés de respiration (RBM) sont ajustés à l'aide de lorentziennes dont les fréquences correspondant aux maxima d'intensité dépendent directement du diamètre des nanotubes. Le tableau 8.3 apporte une estimation moyenne du diamètre des nanotubes des différents échantillons. On ne note pas ou peu d'influence de la pression en azote sur le diamètre moyen des nanotubes voisins en général de 1.46 nm.

Echantillons	Pression N ₂	RAMAN ($\lambda = 514.5$ nm)	RAMAN ($\lambda = 647.1$ nm)
		Diam. tube (nm)	Diam. tube (nm)
T205 (Ni/Y/C)	100 mbar	1.46 ± 0.14	1.45 ± 0.17
T201 (Ni/Y/C)	300 mbar	1.49 ± 0.17	1.35 ± 0.06
T207 (Ni/Y/C)	500 mbar	1.45 ± 0.13	1.40 ± 0.08
T203 (Ni/Y/C)	666 mbar	1.46 ± 0.17	-

Tab. 8.3.: Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes synthétisés par vaporisation laser à différentes pression en azote de cibles de type Ni/Y/C. Les diamètres moyens ont été déterminés à deux excitations Raman.

Les modes tangentiels (TM) restent très similaires aux deux longueurs d'onde utilisées pour les différentes valeurs de pression. On note également une propriété qui affecte considérablement le profil du spectre de haute fréquence (TM) : le caractère semi-conducteur (SC) et métallique (M) des nanotubes présents dans les zones sondées. La réponse caractéristique des nanotubes métalliques est identifiée, et s'agit d'une résonance de type Breit-Wigner-Fano avec une composante large et dissymétrique autour de 1540 cm^{-1} (pour une énergie laser de 1.92 eV), qui domine le spectre et un pic fin autour de 1580 cm^{-1} . Au contraire, pour une énergie laser de 2.41 eV ($\lambda = 514.5$ nm), les modes tangentiels se décomposent en

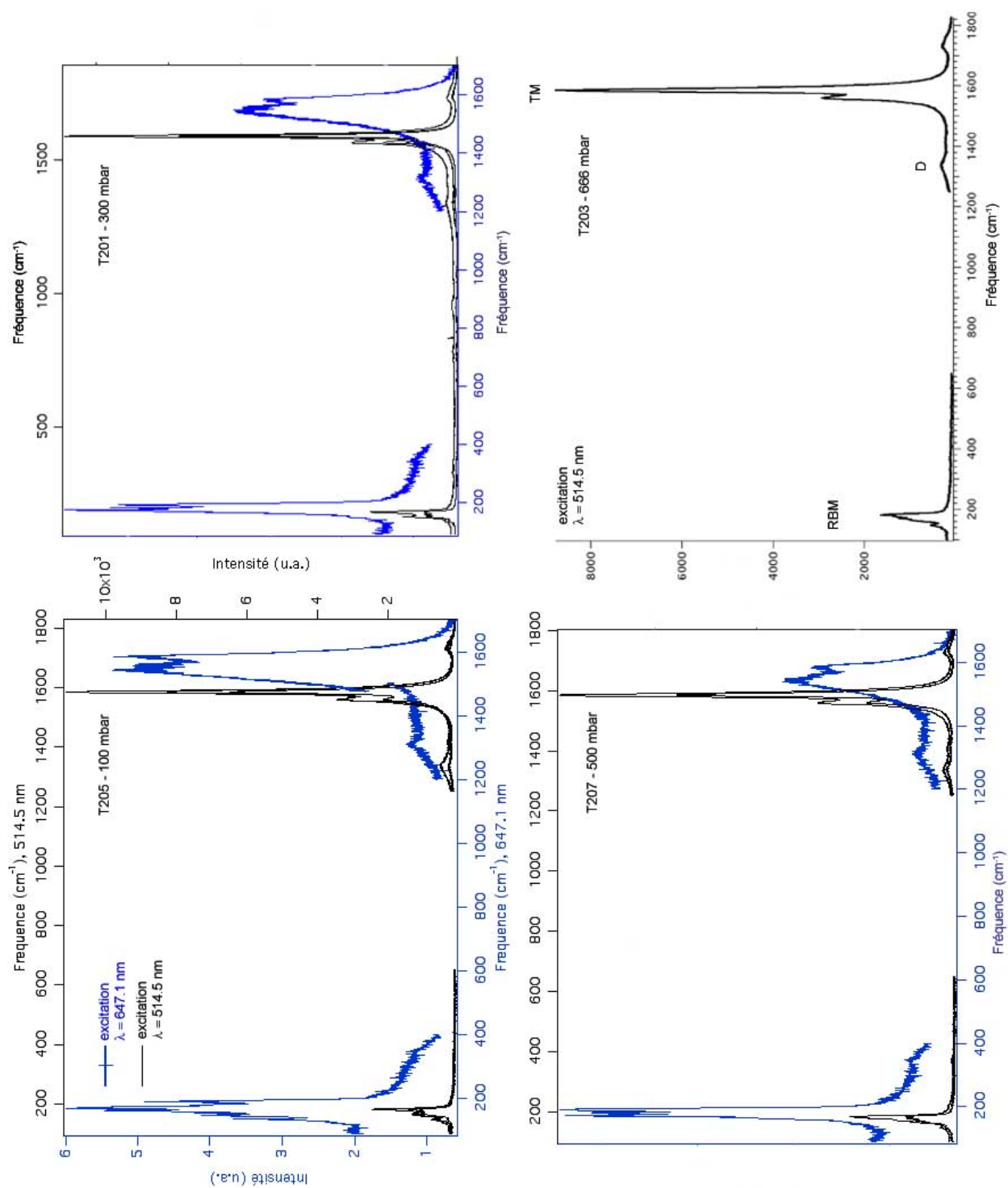


Fig. 8.2.: Spectres Raman enregistrés à des énergies excitatrices de 1.92 eV ($\lambda = 647.1$ nm) et 2.41 eV ($\lambda = 514.5$ nm), sur des échantillons synthétisés par vaporisation laser d'une cible Ni/Y/C à différentes pressions en azote. Les différentes courbes pour une même énergie sont issues de différentes zones sur l'échantillon.

deux groupes de pics symétriques, l'un centré autour de 1590 cm^{-1} et l'autre centré autour de 1565 cm^{-1} et correspondant respectivement aux élongations des liaisons carbone-carbone le long de l'axe et suivant la circonférence du tube. Ces signatures SC et M sont très marquées aux énergies correspondant respectivement aux longueurs d'onde 514.5 nm (2.41 eV) et 647.1 nm (1.92 eV) pour des nanotubes dont le diamètre moyen se situe autour de 1.4 nm , tel qu'il est décrit dans le diagramme de Kataura (cf. partie II).

A l'issue des analyses réalisées par MEB et spectroscopie Raman sur la qualité macroscopique des échantillons, on note la nécessité d'avoir recours à ces deux techniques de façon corrélée et systématique. En effet, les images observées sur différentes zones des échantillons par MEB apporte un aperçu concret de la qualité et du rendement en nanotubes par rapport aux sous-produits générés lors de la synthèse. En spectroscopie Raman les signatures exaltées des modes RBM et TM sont représentatives de la présence des nanotubes et l'intensité relative de ces modes permet de croire en un rendement particulièrement bon alors que la proportion en sous-produits de synthèse change de façon significative en fonction de la pression en azote si l'on se réfère aux images acquises en MEB.

8.2.1.2. Tension de polarisation

L'aspect macroscopique de l'échantillon synthétisé avec un champ électrique possède une allure assez originale tel que l'on peut l'observer sur la figure 8.3 en comparaison de l'échantillon synthétisé dans les mêmes conditions sans application d'un champ \vec{E} (cf. figure 8.1(b)). Les images de la figure 8.3 sont prises à grandissement croissant. On y observe des structures filamenteuses de largeur de l'ordre de quelques microns qui tendent à se regrouper pour former des cordes torsadées. Une observation à plus fort grandissement de ces structures montre que celles-ci sont constituées de structures tubulaires de faible diamètre pris dans des amas de sous-produits de synthèse.

La spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence la présence de nanotubes dans ces échantillons comme le montre la figure 8.4. On note les modes caractéristiques de respiration et tangentiels respectivement à basse et haute fréquence, exaltés par la présence de nanotubes. Par ailleurs, le tableau 8.4 présente la statistique couplée, réalisée par HRTEM sur une population de l'ordre de la cinquantaine de faisceaux de nanotubes et de nanotubes isolés, et par spectroscopie Raman sur différentes zones de l'échantillon. Il apparaît alors que les nanotubes synthétisés sans un champ électrique possèdent une distribution en diamètre légèrement supérieure aux nanotubes obtenus avec une polarisation. En moyenne les nanotubes synthétisés selon les deux méthodes de préparation possèdent un diamètre compris entre 1.3 nm et 1.5 nm . Dans cette gamme de diamètre, il est attendu et observé, selon les profils des modes à haute fréquence, aux deux énergies excitatrices du laser utilisé pour la spectroscopie Raman, la réponse de nanotubes semi-conducteurs et métalliques (cf. figure 8.4).

Echantillons	HRTEM		RAMAN ($\lambda = 514.5\text{ nm}$)	RAMAN ($\lambda = 647.1\text{ nm}$)
	Population	Diam. tube (nm)	Diam. tube (nm)	Diam. Tube (nm)
T201 (0 V)	54 tubes	1.52 ± 0.20	1.49 ± 0.17	1.35 ± 0.06
T202 (+ 40 V)	46 tubes	1.36 ± 0.16	1.43 ± 0.12	1.39 ± 0.08

Tab. 8.4.: Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes synthétisés par vaporisation laser de cible Ni/Y/C sous une pression et un débit d'azote de 300 mbar et 50 ml.s^{-1} . Ces mesures ont été réalisées par HRTEM et sur un ajustement des modes RBM enregistrés à deux excitations Raman.

8.2.1.3. Comparaison des catalyseurs : Ni/Co vs Ni/Y

La figure 8.5 représente les modes basses et hautes fréquences enregistrés sur les échantillons synthétisés avec les mélanges Ni/Co et Ni/Y sous une pression et un débit d'azote de 300 mbar et 50 ml.s^{-1} .

Le signal enregistré du mode à haute fréquence pour les deux types d'échantillon atteste de la présence de nanotubes. Le profil est typique de celui des nanotubes semi-conducteurs pour une excitation laser

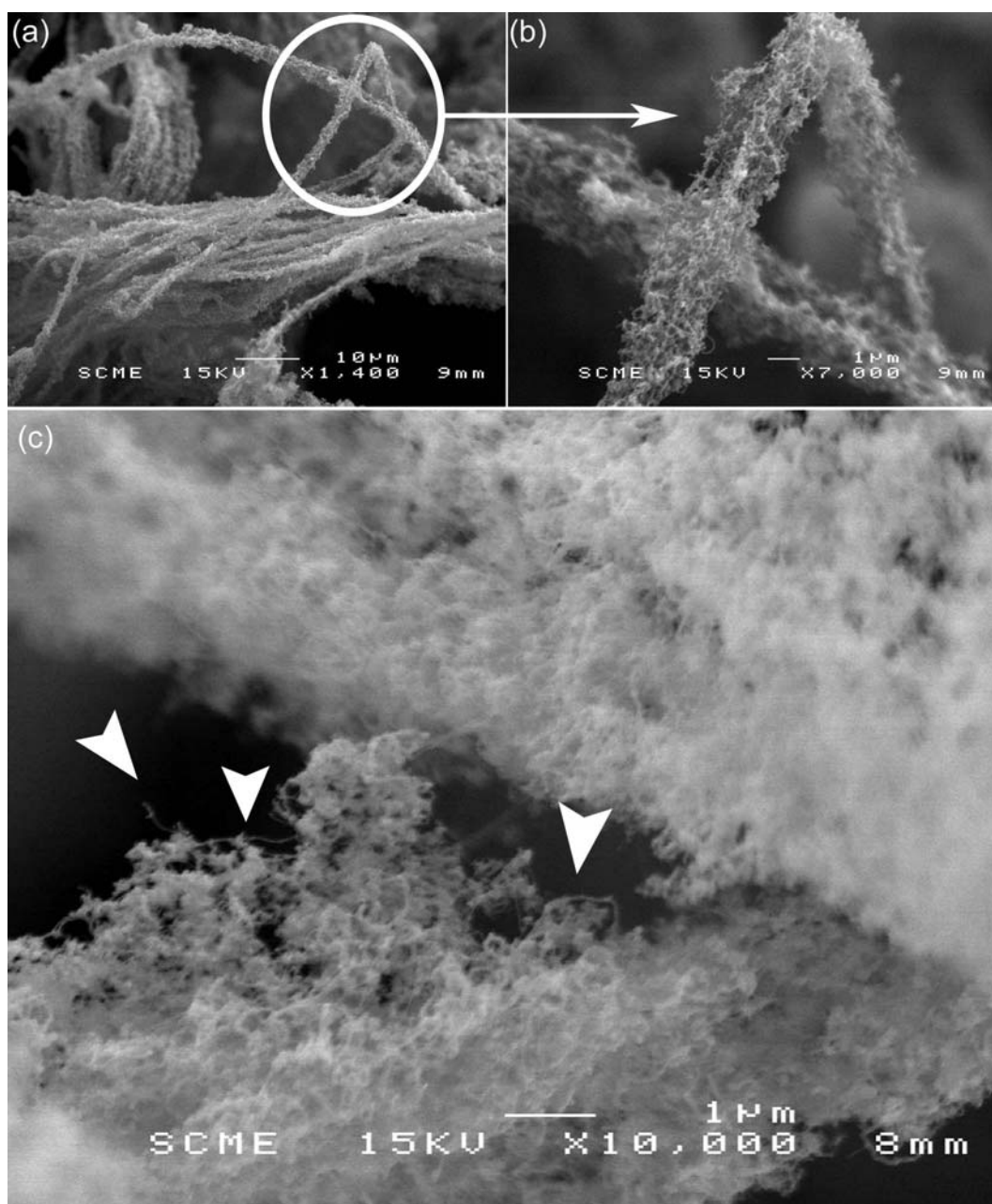


Fig. 8.3.: Images MEB à grandissement croissant d'un échantillon de nanotubes synthétisés par vaporisation laser d'une cible (Ni/Y/C) à 3230 °C et à une pression en azote de 300 mbar, un débit de 50 ml.s⁻¹ et une tension de polarisation de + 40 V.

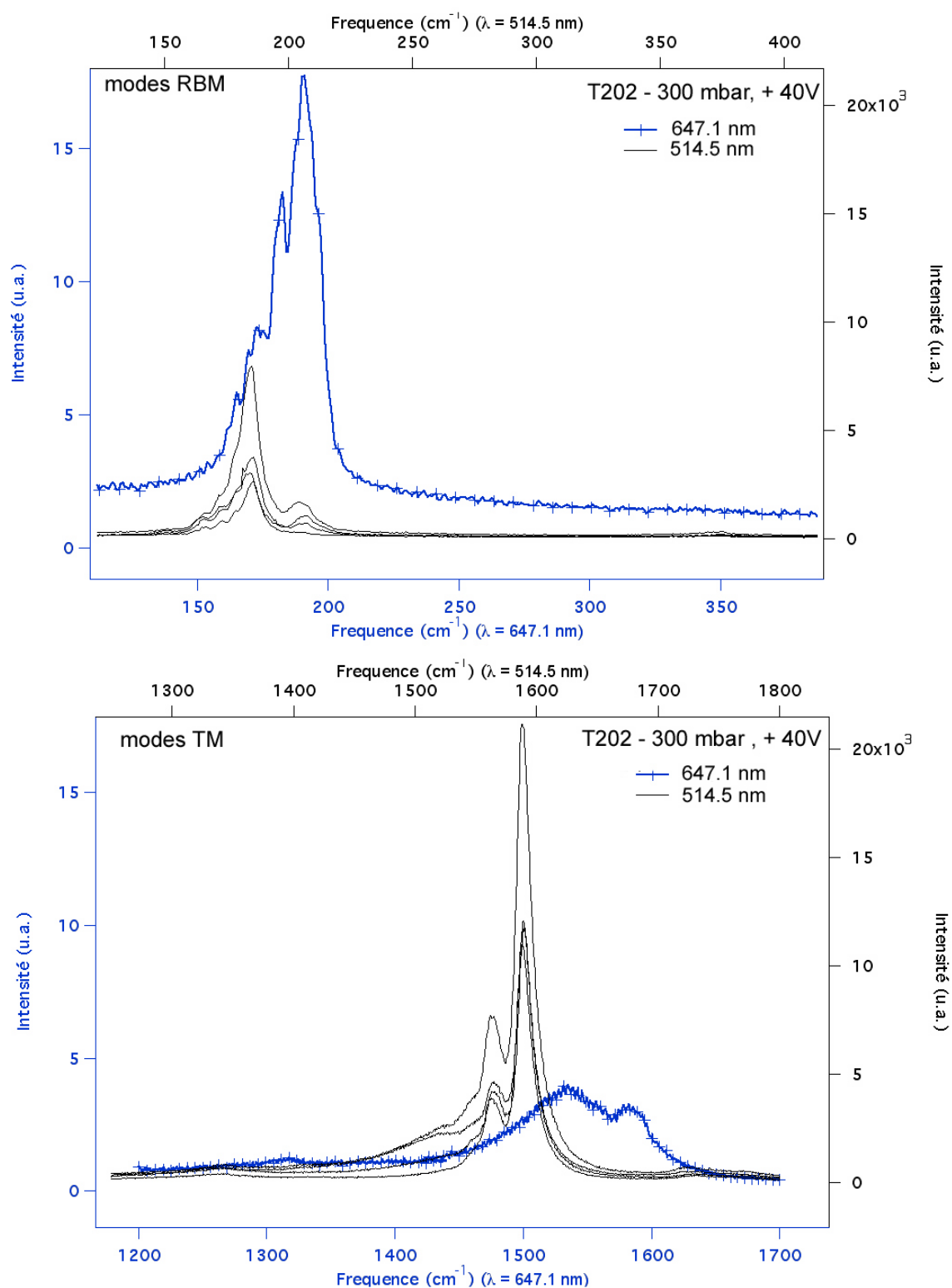


Fig. 8.4.: Modes de respiration (RBM) et tangentiels (TM) obtenus à deux énergies excitatrices d'un échantillon de nanotubes synthétisés par vaporisation laser d'une cible (Ni/Y/C) à $3230^\circ C$, à une pression en azote de 300 mbar, un débit de 50 ml.s^{-1} et une tension de polarisation de +40 V. Les différentes courbes pour une même énergie sont issues de différentes zones sur l'échantillon.

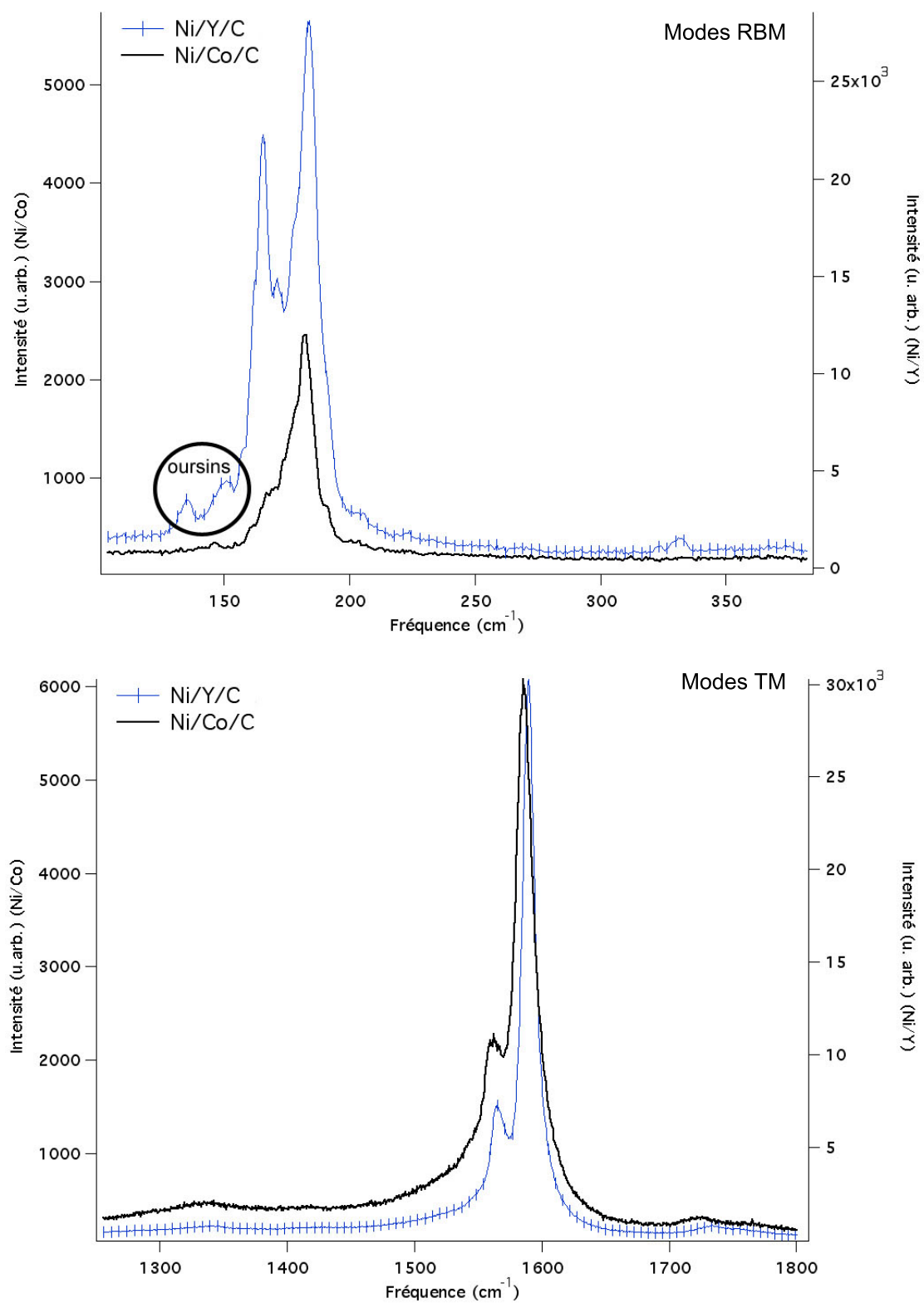


Fig. 8.5.: Modes de respiration (RBM) et tangentiels (TM) obtenus à une énergie excitatrice dans le vert (514.5 nm) des échantillons de nanotubes synthétisés par vaporisation laser de cibles Ni/Y/C et Ni/Y/Co à 3230 °C, à une pression en azote de 300 mbar, un débit de 50 ml.s⁻¹.

dans le vert (2.41 eV). On note néanmoins un meilleur rendement en nanotubes provenant de la synthèse avec le mélange Ni/Y qui se traduit par un facteur conséquent dans l'intensité mesurée par rapport au mélange Ni/Co.

Echantillons	HRTEM		RAMAN ($\lambda = 514.5$ nm)	RAMAN ($\lambda = 647.1$ nm)
	Population	Diam. Tube (nm)	Diam. Tube (nm)	Diam. Tube (nm)
T201 (Ni/Y)	54 tubes	1.52 ± 0.20	1.49 ± 0.17	1.35 ± 0.06
T222 (Ni/Co)	40 tubes	1.38 ± 0.16	1.39 ± 0.08	-

Tab. 8.5.: *Tableau rassemblant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes synthétisés par vaporisation laser de cible Ni/Y/C et Ni/Co/C sous une pression et un débit d'azote de 300 mbar et 50 ml.s⁻¹. Ces mesures ont été réalisées par HRTEM et sur un ajustement des modes RBM enregistrés à deux excitations Raman.*

Une estimation de la distribution en diamètre de ces nanotubes a été effectuée en combinant la microscopie électronique en transmission et la spectroscopie Raman. Le tableau 8.5 présente les résultats obtenus à l'issue du dépouillement des images HRTEM (cf. figures 8.6(a) et 8.7(a)) et des spectres Raman (cf. figure 8.5). Les statistiques effectuées par ces deux techniques sont bien cohérentes entre elles. Si on considère les modes RBM, il apparaît pour le mélange Ni/Co que la distribution en diamètre est plus petite que l'échantillon obtenu avec le mélange Ni/Y. Les diamètres des échantillons T201 et T222 sont respectivement compris entre 1.27-1.82 nm et 1.27-1.50 nm. Les fourchettes indiquent de plus, que le catalyseur Ni/Co conduit à des diamètres moyens de tubes plus petits. Ceci peut s'expliquer par les différences d'organisation des faisceaux entre les mélanges Ni/Co et Ni/Y. En effet, il apparaît des observations en TEM que les nanotubes issus du catalyseur Ni/Y s'organisent sous forme de large faisceaux organisés, comme l'attestent les franges de réseau bien nettes, et sous forme "d'oursins" (cf. figure 8.6(a)). Cette appellation est caractéristique de nanotubes courts possédant un large diamètre et qui croissent perpendiculairement à la surface des nanoparticules. Ces nanotubes sont responsables de la dispersion en diamètre et aux deux signatures en diamètre observées sur les modes RBM des spectres Raman (cf. figure 8.5). Concernant les nanotubes issus du catalyseur Ni/Co, les observations en TEM montrent d'un point de vue général que les particules sont noyées dans de l'amorphe avec des faisceaux organisés qui ne contiennent que quelques nanotubes (cf. figure 8.7(a)). Ces caractéristiques ont également été observées pour des nanotubes de carbone pur synthétisés par voie haute température avec les mêmes mélanges catalytiques [127, 176, 31, 183]. On montre également sur la figure 8.7(a) la présence d'un cristal de fullérène pouvant être observé lors des synthèses par vaporisation laser [178].

Les nanoparticules sphériques imagées en noir sur les images TEM sont les particules de catalyseur et les analyses par spectroscopie de dispersion d'énergie X (EDS) montrent qu'elles sont constituées respectivement des éléments Ni/Y et Ni/Co selon que la cible est Ni/Y (cf. figure 8.6(b)) ou Ni/Co (cf. figure 8.7(b)). On note également le signal du silicium et de l'oxygène pouvant provenir de la présence d'oxyde de silicium (tube de quartz du réacteur) et/ou le fait que les particules catalytiques puissent être oxydées.

8.3. Conclusions

L'objectif de ce chapitre était de parvenir à synthétiser des nanotubes hétéroatomiques de type CN_x monofeuillet. Dans cette optique, il a fallu réfléchir aux moyens pouvant être mis en place et à la démarche expérimentale à adopter pour arriver à synthétiser ces nanotubes hétéroatomiques. Nous avons donc présenté les différentes possibilités envisagées quant à l'apport des espèces carbonées et azotées et la stratégie que nous avons adoptée. Cette dernière consistait à profiter de l'état d'avancement concernant l'optimisation du réacteur dédié à la synthèse des nanotubes de carbone monofeuillet et d'étudier la possibilité d'introduire et de contrôler une concentration en azote. Les analyses réalisées dans ce chapitre ont montré l'influence des différents paramètres (pression et débit du gaz N₂, couple de catalyseur, effet d'un champ électrique) et nous a permis d'identifier la configuration de synthèse optimale pour l'obtention

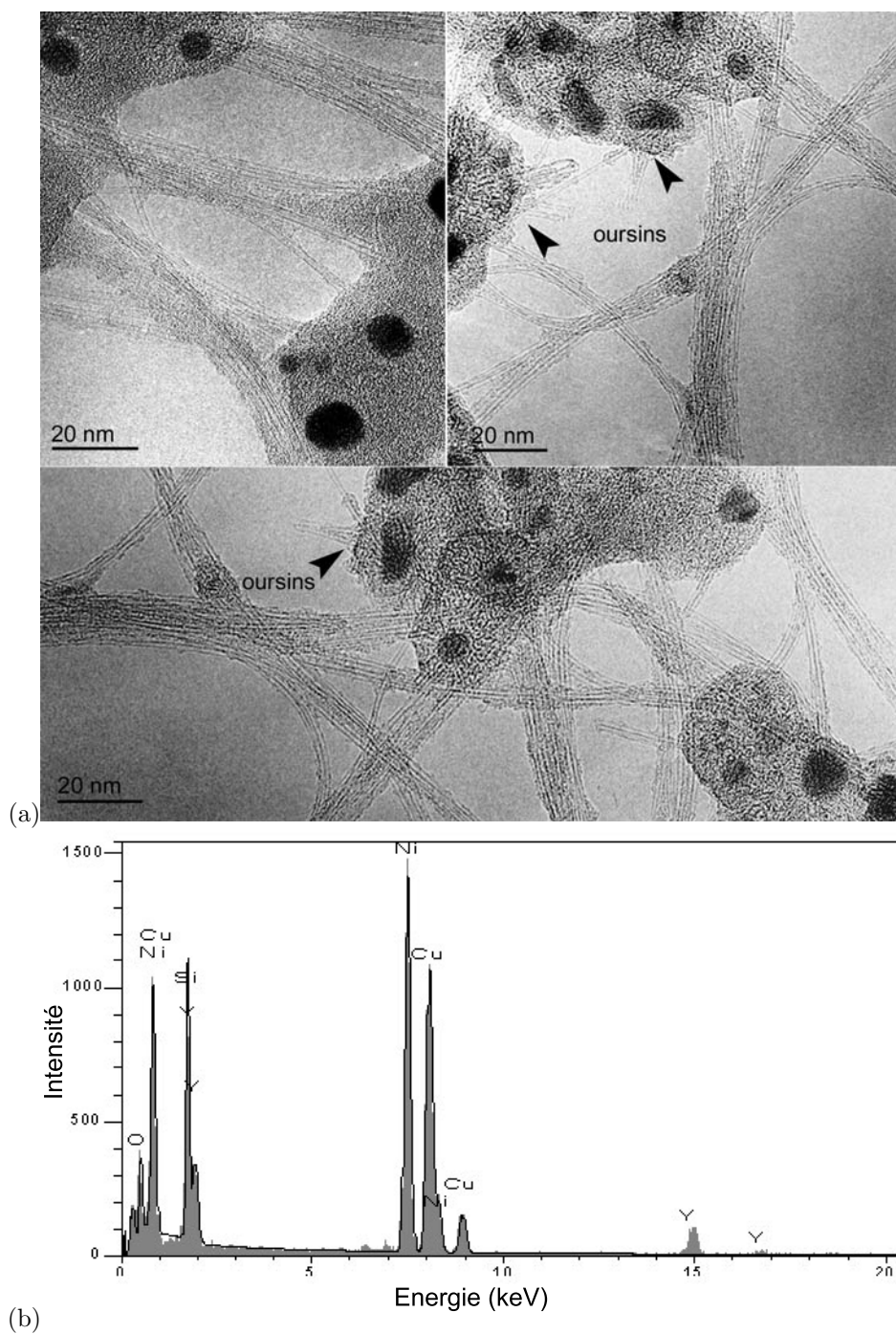


Fig. 8.6.: Images HRTEM caractéristiques des échantillons obtenus par vaporisation laser de cible Ni/Y/C sous une pression et un débit d'azote de 300 mbar et 50 ml.s^{-1} et (b) spectre EDS enregistré sur les nanoparticules.

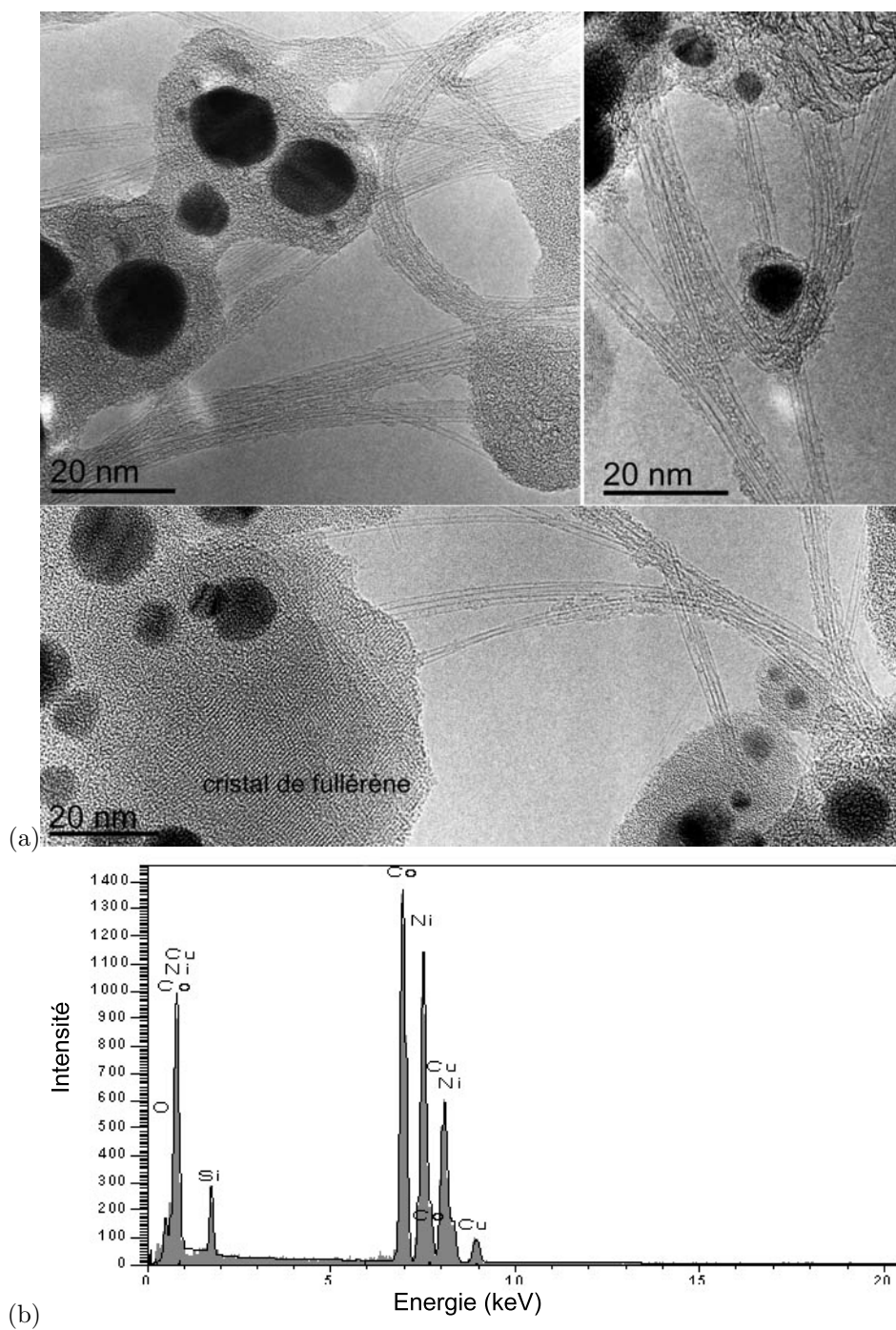


Fig. 8.7.: (a) Images HRTEM caractéristiques des échantillons obtenus par vaporisation laser de cible Ni/Co/C sous une pression et un débit d'azote de 300 mbar et 50 ml.s^{-1} et (b) spectre EDS enregistré sur les nanoparticules.

de nanotubes monofeuillet avec un bon rendement. Ainsi à l'issue de cette étude, nous pouvons conclure que nous avons obtenu un excellent rendement en SWNTs pour une température de la surface de la cible de 3230°C avec une pression et un débit en N₂ respectivement de 300 mbar et 50 ml.s⁻¹. La cible vaporisée était constituée d'un mélange de graphite et du couple de catalyseur Ni/Y selon les proportions suivantes : C/Y/Ni : 94.8/1/4.2 % atomique. Le chapitre qui suit présentera une analyse chimique de ces nanotubes.

9. Discussions concernant la substitution en azote

Contents

9.1. Analyses chimiques résolues spatialement par EELS	147
9.1.1. Cas des nanotubes multifeuillets	147
9.1.2. Cas des nanotubes monofeuillet	149
9.2. Analyses par NEXAFS	152
9.3. Conclusions	153

Objectif et démarche La résolution spatiale à laquelle nous avons accès par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons est particulièrement exceptionnelle. Néanmoins, en terme de résolution énergétique elle est de loin devancée par la spectroscopie de perte d'absorption des rayons X (XAS) qui offre une parfaite complémentarité à la spectroscopie EELS. Nous proposons donc dans ce chapitre d'aborder la problématique de la substitution en azote telle que nous pouvons l'étudier par ces deux techniques pour répondre aux questions suivantes : estimer le nombre d'atomes d'azote présents, comment sont-ils organisés et quel est leur environnement à l'échelle d'un nanotube ?

9.1. Analyses chimiques résolues spatialement par EELS

9.1.1. Cas des nanotubes multifeuillets

9.1.1.1. Distribution spatiale de C et N

La figure 9.1(a) représente une image en champ clair d'un nanotube multifeuillets de type CN_x (diamètre externe = 25 nm), synthétisé par CVD aérosol et provenant de l'échantillon MM025. Une étude de la présence et de la distribution spatiale des éléments C et N a été réalisée à l'aide du STEM. Un spectre-image de 32 x 32 pixels a ainsi été acquis sur une zone de 50 x 50 nm² du nanotube. Pour chacune des 1024 positions de la sonde, un spectre EELS contenant les seuils K de C et N a été enregistré et ce de façon simultanée avec l'image HAADF 9.1(b, HAADF). Une première indication concernant la localisation de C et N est donnée par les cartes chimiques obtenues selon la méthode décrite dans la partie II. Ces cartes chimiques présentées à la figure 9.1(b, C et N) permettent de localiser l'azote au niveau des feuillets internes et au niveau des feuillets compartimentant le nanotube. Les profils du C et N (cf. figure 9.1(d)) obtenus sur une zone représentée par un rectangle sur les cartes chimiques de C et N montrent ce résultat. En effet, les profils obtenus perpendiculairement à l'axe d'un tube, ont clairement la forme attendue pour un tube creux [169]. De plus, le profil de l'azote présente un léger décalage vers l'intérieur du tube. L'azote semble donc localisé préférentiellement dans les feuillets internes du nanotube.

De plus, les concentrations ne sont pas homogènes et varient le long des tubes. La teneur en N est particulièrement importante au niveau des feuillets internes et des feuillets compartimentant le nanotube. Une quantification élémentaire réalisée sur les MWNTs et les SWNTs donne des résultats proches de ceux obtenus dans la littérature. Nos analyses montrent qu'il existe des limitations fondamentales à la substitution de N dans les nanotubes de C. La teneur en N est de l'ordre de 15-20 % at. en moyenne et peut atteindre une valeur de 30 % at. localement dans les MWNTs alors qu'elle ne dépasse pas les 2 % at. dans les SWNTs (cf. section 9.1.2). Une étude détaillée de la nature de la liaison chimique C-N en fonction de la teneur en N a alors été entreprise. Ce genre d'étude est possible lorsque l'on analyse les structures fines sur les signaux d'absorption du carbone et de l'azote en EELS et en XAS.

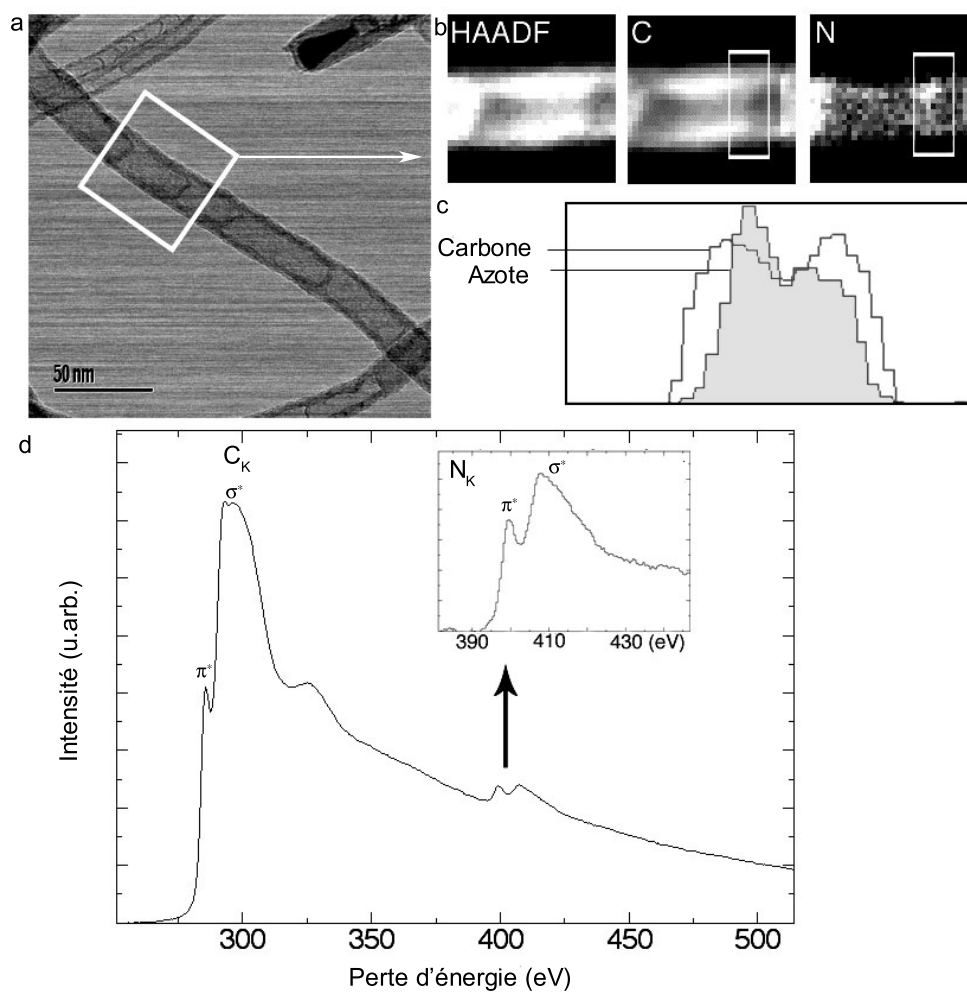


Fig. 9.1.: (a) Image en champ clair d'un MWNT de type CN_x synthétisé par CVD aérosol. Le carré blanc représente la zone sondée. (b) Images HAADF et carte chimique du C et N correspondant à la zone sondée de 32 × 32 pixels (25 × 25 nm²). (c) Profils d'intensité de C et N au niveau du rectangle blanc en (b). (d) Spectre EELS représentatif du nanotube étudié.

9.1.1.2. Nature de la liaison C-N

Les signatures spectroscopiques obtenues par STEM dans le cadre de la thèse de M. Castignolles sur les MWNTs de type CN_x ($C/N = 6$ dans le mélange injecté par CVD aérosol) présentent de fortes différences [127]. Une assignation conventionnelle des contributions observées sur le seuil K de l'azote n'est pas évidente. En règle générale, une relation entre une conformation chimique et une signature spectroscopique s'établit au moyen de résultats expérimentaux obtenus par XAS ou de calculs théoriques [87]. Suivant la concentration locale en azote et la localisation de la sonde, différents types de structures fines ont été observés au niveau du seuil K de l'azote. Quelques exemples caractéristiques sont illustrés sur la figure 9.2(b). On distingue sans ambiguïté deux formes distinctes que l'on présente sur la figure 9.2(a). Le spectre expérimental numéroté V a une structure proche de celle de l'azote moléculaire (N_2) [184, 185, 186], alors que les signatures I à IV sont relativement voisines de la signature observée en XAS pour des films de nitrure de carbone [187, 188, 189] et en EELS pour des nanotubes contenant de l'azote en substitution [181, 120, 15, 17].

Trois différentes contributions des transitions $1s \rightarrow \pi^*$ ont été observées à 398.5 eV, 399.5-400 eV et 401 eV.

Le pic à 401 eV correspond à de l'azote en configuration graphitique, soit un atome d'azote relié à trois atomes de carbone en configuration sp^2 . La signature du spectre V est caractérisée par une raie intense de type moléculaire et est également centrée sur 401 eV. Une telle signature est obtenue dans des zones présentant une forte teneur en N et peut être la signature de la décomposition d'un composé extrêmement instable, d'azote gazeux ou d'azote moléculaire adsorbé, situé au niveau des feuillets internes ou du canal. Ce signal d'azote disparaît au bout de quelques centaines de millisecondes lorsque le tube dégradé atteint une configuration stable sous le faisceau [127]. On peut également noter la contribution de celui-ci au niveau du spectre III de la figure 9.2(b) sur une zone du tube où la signature d'azote en substitution est présente. L'observation de la signature de N_2 est loin d'être systématique en EELS et n'accompagne pas nécessairement l'amorphisation sous le faisceau des zones internes du tube.

La configuration majoritaire à 399.5-400 eV est représentative d'un azote en configuration pyrrolique, c'est à dire d'un atome d'azote entouré de deux C- sp^2 et d'un C- sp^3 . Enfin, une contribution minoritaire à 398.5 eV concerne un N en environnement pyridinique, soit un N entouré de deux atomes de C en configuration sp^2 .

La configuration graphitique a été associée à une faible concentration en N, car elle est observée dans les feuillets externes des nanotubes. La configuration pyrrolique est observée dans les feuillets internes où la teneur en N est supérieure à 5-10 % at. [127].

En conclusion, les analyses EELS réalisées dans un STEM ont montré la présence d'azote à l'échelle d'un nanotube. La teneur en N peut atteindre localement 30 % atomique. Une analyse détaillée des structures fines de différents spectres au seuil K de l'azote montre que l'azote est présent en substitution du carbone dans le réseau hexagonal. Il l'est également sous forme de N_2 moléculaire adsorbé ou gazeux dans les nanotubes. Les analyses spectroscopiques ont également permis d'étudier en détail la localisation spatiale de C et N. L'azote est principalement localisé dans les feuillets internes et les feuillets compartimentalisant les nanotubes. Il a également été mis en évidence dans la thèse de M. Castignolles, que la liaison C-N évolue en fonction de la concentration en azote. Ainsi, les tubes passent d'une configuration de type graphitique en cas de faible substitution à l'azote à une configuration pyrrolique en cas de forte substitution [127].

9.1.2. Cas des nanotubes monofeuillet

En raison de la taille réduite des faisceaux de nanotubes, il est particulièrement difficile d'effectuer des mesures spectroscopiques avec le microscope JEOL 4000 FX. La finesse de la sonde du STEM (0.5 - 1 nm) ainsi que sa brillance en font un outil particulièrement adapté à l'analyse des faisceaux de nanotubes monofeuillet. Une difficulté intrinsèque au matériau analysé est la faible teneur de l'azote en substitution dans les nanotubes. En effet, ces conditions auxquelles s'ajoute la faible valeur de la section efficace d'ionisation de l'azote, rendent particulièrement difficile, l'acquisition de structures fines au niveau du seuil K avec un rapport signal/bruit suffisant pour une analyse fiable. La limite de détection de l'azote est estimée de l'ordre de 0.1 % at. dans les conditions classiques d'utilisation du STEM. Afin de palier cette difficulté et d'endommager le moins possible le faisceau de nanotubes sondé, un mode particulier

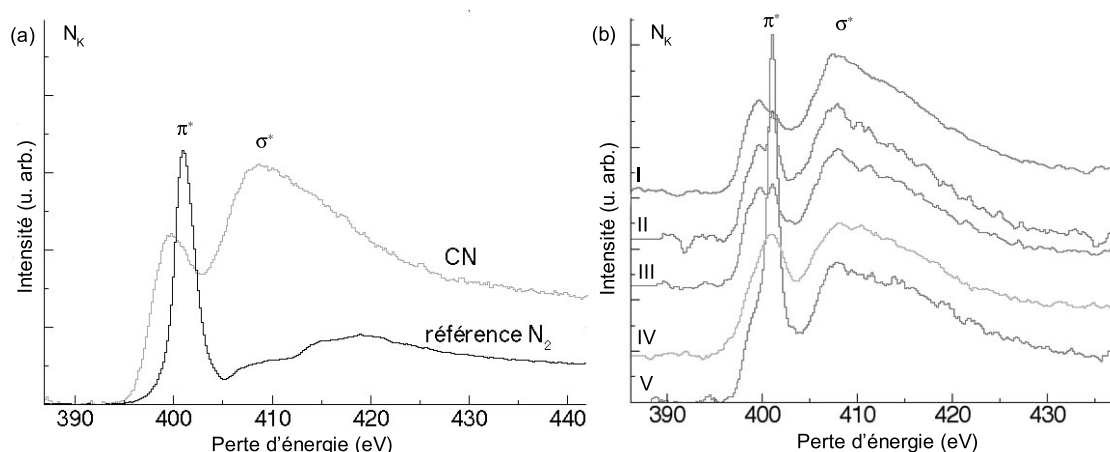


Fig. 9.2.: (a) Spectre expérimental de références des structures fines du seuil K de l'azote. (b) Spectres des structures fines du seuil K de l'azote pour différentes localisations sur les nanotubes multifeuillet de type CN_x synthétisés par CVD aérosol. Ces spectres ont été acquis avec des temps d'acquisition variant entre 50 ms et 1 s. Certains de ces spectres sont des moyennes de plusieurs spectres. Deux types de structures fines au seuil de l'azote sont observés : N_2 moléculaire (V) et N en substitution (I à IV) pouvant également contenir une superposition incohérente non négligeable du N_2 (III) [127].

d'acquisition a été utilisé. Il consiste à défocaliser légèrement la sonde et à acquérir plusieurs dizaines de spectres décalés sur le détecteur, puis réalignés et enfin sommés afin de minimiser les variations de gain du détecteur.

La figure 9.3 est caractéristique de la réponse d'un faisceau de nanotubes sondés par le faisceau d'électrons avec une dispersion de 0.5 eV et selon le mode décrit précédemment. Les signatures spectroscopiques des seuils K du carbone et de l'azote respectivement à 284.5 eV et 401 eV sont présentes. La signature du seuil K du carbone est très similaire à celle du carbone en hybridation sp^2 et à celle observée pour des nanotubes de carbone pur monofeuillet arrangés en faisceaux. La signature du seuil K de l'azote est moins définie en raison de la faible proportion d'atomes d'azote présents dans le faisceau de nanotubes. On reconnaît néanmoins la forme triangulaire du pic π^* au dessus de 405 eV, précédée par le pic π^* à plus basse énergie. La position en énergie du pic π^* est voisine de 401-402 eV. En se référant aux résultats expérimentaux et théoriques rapportés dans la littérature, cette structure est cohérente avec une configuration de l'azote en hybridation sp^2 , soit, une configuration de type graphitique. Une quantification élémentaire de la teneur en azote présent dans les faisceaux des nanotubes donne des valeurs très faibles, comprises entre 0.5-2 % at.

Des signatures spectroscopiques ont également été enregistrées à une plus faible dispersion en énergie (0.2 eV) sur des nanotubes monofeuillet CN_x synthétisés par arc électrique en collaboration avec Glerup et coll. [19]. Malgré la faible teneur en azote ($\sim 1\%$ at.) deux types d'hybridation ont été décelés simultanément sur les faisceaux avec des pics π^* à 398.6 eV et à 402 eV, respectivement caractéristiques des configurations pyridinique et graphitique. Par ailleurs, malgré des synthèses avec des apports en azote importants les teneurs en azote substitués dans les nanotubes restent fixes. Ces résultats montrent la difficulté d'incorporer de l'azote en quantité importante dans le réseau hexagonal constituant les nanotubes monofeuillet par la voie haute température.

Les spectres EELS présentés à la figure 9.4 et notés NT I, NT II et NT III ont été enregistrés avec une dispersion en énergie de 0.5 eV, dans le souci de ne pas dégrader les faisceaux. Selon la concentration locale en azote en substitution dans les faisceaux (teneur croissante de NT I à NT III), il apparaît une légère modification du seuil K du carbone. Quelques exemples caractéristiques sont illustrés à la figure 9.4. Un spectre EELS enregistré sur la peau de carbone amorphe est également présenté à titre comparatif.

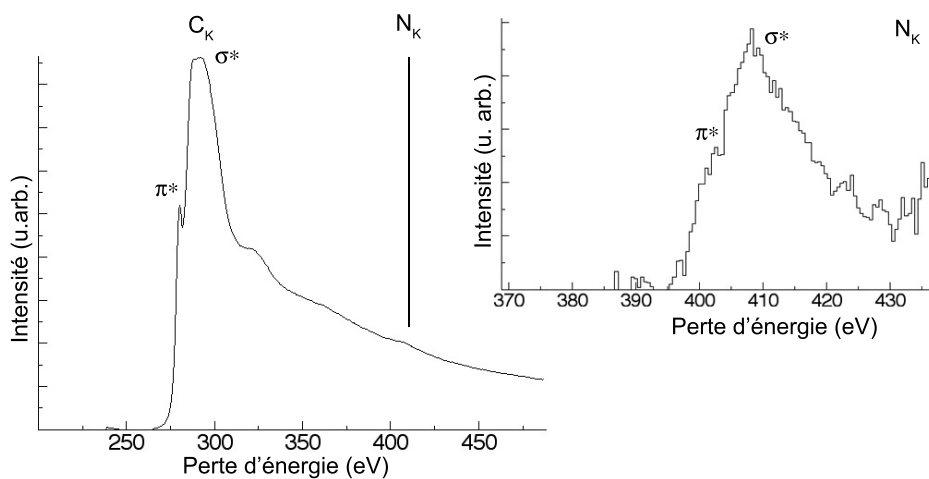


Fig. 9.3.: Spectre EELS enregistré sur un faisceau de nanotubes de type CN_x synthétisé par vaporisation laser d'une cible C/Ni/Y sous un flux de N_2 .

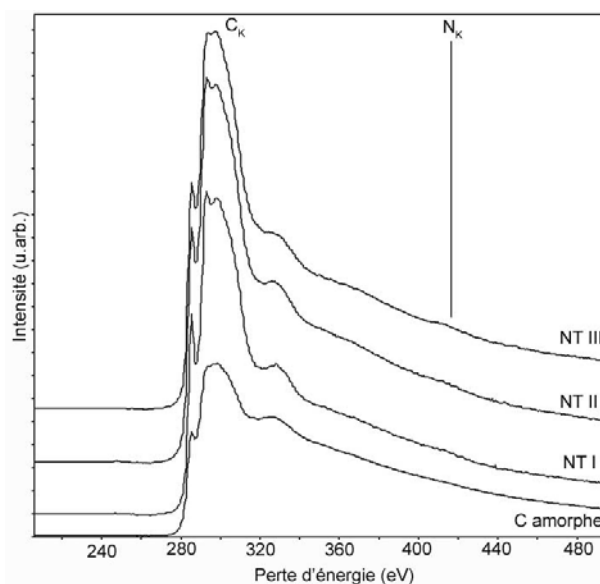


Fig. 9.4.: Spectres EELS enregistrés sur des faisceaux de nanotubes de type CN_x d'un même échantillon (NTI, NTII et NTIII) à teneur en azote croissante et synthétisés par vaporisation laser d'une cible C/Ni/Y sous un flux de N_2 , et sur la peau de carbone amorphe (C amorphe).

Bien que la concentration en azote soit faible (de l'ordre de 0.5-2 % at.), on observe une atténuation du rapport π^*/σ^* au niveau du seuil K du carbone et une perte de la structuration au niveau du pic σ^* lorsque la teneur en azote est des plus fortes. Cette caractéristique peut être reliée à une amorphisation de la structure graphitique du nanotube. En effet le phénomène d'amorphisation se traduit en général par l'apparition de liaisons simples C-C isotropes interplanaires qui entraîne une perte du caractère sp^2 du carbone au profit d'un caractère sp^3 par lequel le pic π^* tend à disparaître progressivement. Par ailleurs comme on peut le noter avec le spectre expérimental caractéristique d'un carbone amorphe, l'amorphisation a également sa signature au niveau du pic π^* qui s'élargit entraînant une perte de la structuration.

9.2. Analyses par NEXAFS

L'étude que nous présentons par la suite a été réalisée par J.L. Bantignies et R. Babaa du LCVN de l'Université de Montpellier II en collaboration avec F. Le Normand de l'IPCMS de Strasbourg. Ces expériences ont été réalisées dans le but d'enrichir les analyses EELS résolues spatialement. Les spectres NEXAFS ont été acquis au synchrotron d'Elettra (Italie), sur la ligne de lumière du BEAR (Bending Magnet for Emission Absorption and Reflectivity). La ligne du synchrotron délivre des photons polarisés d'énergie comprise entre 5-1600 eV. Le pouvoir spectral ($E/\Delta E$) des photons incidents à 400 eV est respectivement de 800 et 4000 en fonctionnement classique et à haute résolution. Lors des expériences, les données enregistrées sont les intensités avant (I_0) et après échantillon (I) en fonction de l'énergie E . Les expériences sont effectuées sous ultravide ($2 \cdot 10^{-8}$ torr) en mode de détection d'électrons "TEY", pour Total Electron Yield. Nous avons utilisé les signaux obtenus à partir des électrons (TEY) car ce sont les spectres les plus utilisés dans la littérature et ils sont beaucoup mieux résolus car ils ne "sondent" que l'extrême surface de l'échantillon. Les échantillons contenant les nanotubes sont pressés sous forme de pastille sur un substrat en indium métallique et subissent un dégazage pendant 3-4 heures autour de 100°C.

Bien que la technique XAS apporte des renseignements à l'échelle macroscopique sur l'échantillon analysé, les mesures expérimentales ont été réalisées sur des échantillons présentant le meilleur rendement à l'issue des différentes synthèses et peu de sous-produits. Concernant les nanotubes multifeuillets et monofeuillet de type CN_x les mesures ont été réalisées respectivement sur les échantillons MM025 (cf. chapitre 7) et T201 (cf. chapitre 8).

Les spectres NEXAFS expérimentaux au seuil K du carbone et de l'azote présentés à la figure 9.5(a,b) correspondent à la réponse de nanotubes multifeuillets (MWNTs) et monofeuillet (SWNTs). Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de l'ordre de 0.1 eV et à un angle magique de 54.7° pour éviter toute influence de l'anisotropie. Au niveau du seuil K du carbone, on distingue clairement, pour les deux échantillons, la signature caractéristique du C graphitique en hybridation sp^2 (cf. graphite (réf. [190]) figure 9.5(a)). On notera quelques différences subtiles au niveau de la structuration de celui-ci entre l'échantillon MWNTs (MM025) et SWNTs (T201), plus particulièrement au niveau de la bande σ^* . Ces différences ne seront pas développées dans cette étude. Une analyse fine sera plutôt orientée vers l'étude du seuil K de l'azote. En effet, comme le montre la figure 9.5(b), le seuil K de l'azote contient les signatures résolues et intenses des transitions $1s \rightarrow \pi^*$ entre 396 et 402 eV. Les faibles résonances observées à partir de 405 eV, qui correspondent aux transitions $1s \rightarrow \sigma^*$, résultent de la réponse convoluée de différents éléments chimiques. La présence de trois pics π^* résolu en énergie, notés P, N et G dans l'intervalle 396-402 eV (cf. figure 9.5(b)), atteste de la présence de trois environnements différents pour l'azote et donc de trois types de liaisons chimiques. Pour le cas des MWNTs, les intensités relatives entre ces trois pics sont radicalement différentes. La première transition $1s \rightarrow \pi^*$ est localisée à 398.7 eV (P), le second pic est à 399.8 eV (N) et le pic le plus intense est observé autour de 401.1 eV (G).

Les positions en énergie de ces trois seuils P, N et G respectivement à 398.7, 399.8 et 401.1 eV ont préalablement fait l'objet de nombreuses études dans la littérature, principalement sur des films de type CN_x , et sont clairement référencés [189, 188, 113]. Nous nous référons à ces résultats expérimentaux pour attribuer un environnement chimique à l'azote pour chaque énergie de pic π^* observée. Les positions P et N du seuil K de l'azote sont cohérentes avec les structures de type pyridinique (N lié à deux C- sp^2) et nitrile ($C\equiv N$) ou pyrrolique (N entouré de deux C- sp^2 et d'un C- sp^3), alors que le dernier pic G observé

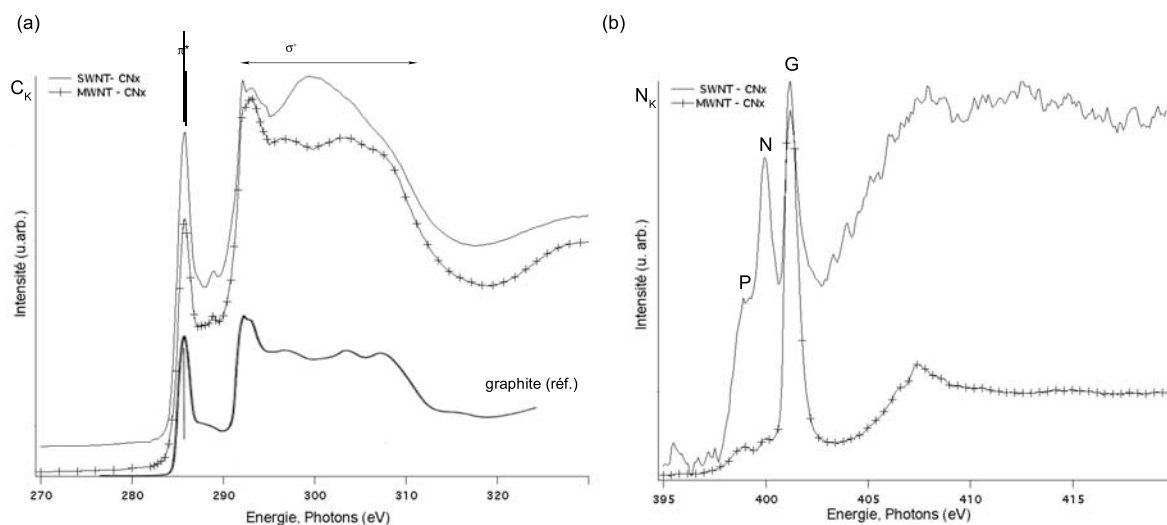


Fig. 9.5.: Signal EXAFS du seuil K du (a) carbone et (b) azote obtenus sur des échantillons contenant des nanotubes mono-feuillet (SWNTs) et multi-feuillets (MWNTs) de type CN_x . Il est également présenté en (a) la signature de référence du seuil K du C obtenue sur du graphite [190].

se rapproche d'une configuration graphitique (N lié à trois $C-sp^2$). Or, l'azote gazeux présente également une résonance à cette énergie [184]. Le pic G à 401 eV peut donc être la signature de la superposition des contributions de l'azote gazeux et de l'azote en configuration graphitique.

Par ailleurs, un ajustement par des courbes de type gaussienne au niveau du pic π^* de plus haute énergie montrent que celui-ci est correctement modélisé par deux gaussiennes. Deux contributions sont donc à l'origine de ce pic G. De plus, une acquisition du signal à plus haute résolution en énergie autour de 401 eV a permis de démontrer de façon non ambiguë que la transition π^* de l'azote à plus haute énergie contient la signature de l'azote N_2 . En effet, on observe sur la figure 9.6 six pics multiples autour du pic G notés G_{-1} , G, G_1 , G_2 , G_3 et G_4 . Ces pics correspondent aux oscillations des états de vibration de la molécule de N_2 [184, 191, 186]. Par ailleurs, la constante de vibration ω déduite des données expérimentales (0.21 ± 0.03 eV) correspond à celle du N_2 moléculaire. De plus, l'intensité relative de l'excitation G comparée aux intensités des résonances P et N dans les MWNTs, montrent que l'azote sondé par l'intermédiaire d'une sonde macroscopique semble être majoritairement présent en tant que N_2 moléculaire.

Estimation du rapport C/N Une première méthode peut consister à simuler numériquement les différentes contribution de C et N obtenues à partir du spectre NEXAFS. Cependant, cette approche est difficilement applicable lorsque l'échantillon contient un mélange de plusieurs espèces sous différentes configurations. En effet, ceci augmente considérablement le nombre de paramètres à ajuster pour la simulation, et donc les sources d'erreurs. Une deuxième méthode peut consister à effectuer par analogie avec la spectroscopie EELS, une quantification élémentaire du rapport C/N. Cependant le rapport des sections efficaces des éléments C et N n'est pas facilement transposable au cas des mesures obtenues en NEXAFS. Nous avons donc pas réalisé, en l'état, de mesures quantitatives sur ces acquisitions.

9.3. Conclusions

Les analyses effectuées de façon couplée par EELS et NEXAFS sur la liaison C-N, nous ont permis d'observer trois types de configuration pour l'azote : graphitique, pyridinique et pyrrolique. Les analyses EELS effectuées sur MWNTs uniques ou sur des faisceaux de SWNTs montrent que l'azote présent dans

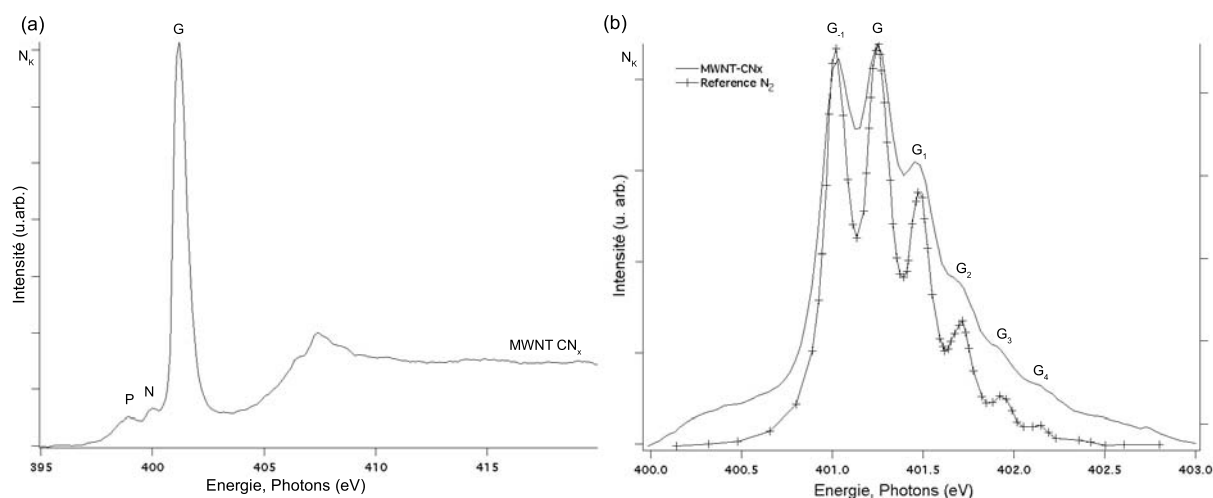


Fig. 9.6.: (a) Signal EXAFS au seuil N_K de nanotubes multifeuillets de type CN_x synthétisés par CVD aérosol. (b) Signal EXAFS obtenu à plus haute résolution en énergie autour de 401 eV qui présente six pics multiples autour du pic G notés G_{-1} , G, G_1 , G_2 , G_3 et G_4 en superposition avec le signal EXAFS de N_2 d'après [184].

les nanotubes est majoritairement en substitution dans le réseau hexagonal, et préférentiellement localisé dans les feuillets internes [127]. Dans le cas des SWNTs nous avons seulement observé un signal de N en configuration graphitique alors que pour les MWNTs, les trois configurations ont été observées. Le signal de l'azote moléculaire est très présent dans les analyses en NEXAFS. Il a également été observé en EELS mais le faible nombre de nanotubes sondés n'est vraisemblablement pas représentatif de l'ensemble de l'échantillon. Par ailleurs, ce signal a été observé à la suite d'une amorphisation des parois internes du tube. On ne peut cependant pas exclure la présence de N_2 dans les tubes. En effet, la forte proportion de N_2 moléculaire observée en NEXAFS, autant sur les SWNTs que sur les MWNTs, peut provenir des nanotubes mais également des sous produits. En effet, bien que les synthèses aient fourni des rendements exceptionnels en nanotubes, la probabilité d'avoir des sous produits (coques, amorphes, plaquettes) n'est pas nulle. On peut néanmoins émettre l'hypothèse qu'une proportion de cet azote moléculaire puisse se trouver sous forme de gaz emprisonné dans le tube ou dans les interstices ou alors, que la molécule de N_2 soit adsorbée. En effet, il a été observé que l'azote N_2 s'adsorbe physiquement sans aucune difficulté dans l'espace interfeuillelet du graphite [192]. Afin de s'assurer de la véracité de ces hypothèses, il sera judicieux à l'avenir d'étudier les sous-produits en EELS, mais également les échantillons irradiés afin d'estimer les dégâts pouvant avoir été occasionnés par la sonde photonique en XAS. Des essais d'irradiation des nanotubes et des sous produits seront également à envisager en EELS afin de déceler si oui ou non, le dégagement de N_2 est provoqué par la sonde ou est naturellement présent dans les échantillons.

10. Modèles phénoménologiques de croissance

Contents

10.1. Cas des MWNTs-CN_x synthétisés par CVD aérosol	155
10.1.1. Bilan des analyses expérimentales	155
10.1.2. Etapes hypothétiques de la croissance	155
10.1.3. Pourquoi observe-t-on des compartiments?	157
10.1.4. Pourquoi un enrichissement des feuillets internes en azote?	157
10.1.5. Effet des précurseurs azotés et de leur teneur en N au sein du mélange injecté	157
10.2. Cas des SWNTs-CN_x synthétisés par vaporisation laser	158
10.2.1. Bilan des analyses expérimentales	158

Objectif et démarche Un aspect fondamental pour clore ce travail d'investigations structurales et chimiques est de présenter un modèle de croissance pour les nanotubes que nous avons synthétisés. Concernant les tubes multifeuillets il nous faut rendre compte des deux caractéristiques fondamentales identifiées sur les tubes :

- morphologie en bambous (compartiments)
- localisation préférentielle de l'azote dans les feuillets internes et les compartiments

Nous nous proposons ici d'exploiter notre étude paramétrique pour discuter les modèles de croissance proposés dans la littérature [181, 127].

10.1. Cas des MWNTs-CN_x synthétisés par CVD aérosol

10.1.1. Bilan des analyses expérimentales

La synthèse par CVD aérosol a permis d'atteindre des teneurs en azote voisines de 20% at. localement pour des synthèses réalisées à la température optimale de 950°C. De plus, il a été observé que l'azote était préférentiellement localisé dans les feuillets internes et les feuillets compartimentalisant les nanotubes et ce quelle que soit la teneur en azote dans les nanotubes. Par ailleurs, une relation étroite entre la teneur en N substituée dans le réseau hexagonal graphitique et la structure cristalline des feuillets a été observée. Ces modifications structurales sont corrélées à des modifications de la liaison chimique. La liaison C-N est de type graphitique dans les feuillets externes et évolue à un type pyrrolique et pyridinique dans les zones de forte concentration en N [127]. Nous avons également dans ce travail montré d'une part, la nécessité d'utiliser de l'hydrogène gazeux pour la formation de nanotubes, et d'autre part, qu'une augmentation de la concentration en sels catalytiques dans la solution injectée améliorerait considérablement le rendement en nanotubes. Il a également été observé que la teneur en azote dans les nanotubes est d'autant plus élevée que le rapport C/N du mélange initial dispersé dans le réacteur est faible.

10.1.2. Etapes hypothétiques de la croissance

Comme nous l'avons présenté dans la partie I, le modèle phénoménologique classique proposé pour la croissance de nanotubes par décomposition catalytique fait intervenir principalement trois phénomènes : décomposition, diffusion et précipitation. En présence d'azote, les étapes de la formation sont moins triviales mais restent articulées sur ces trois phénomènes. La figure 10.1 illustre le mécanisme dont nous présentons les principaux traits comme suit :

- **Étape a** : le carbone et l'azote présents dans la phase gazeuse sous différentes formes sont décomposés à la surface des particules catalytiques métalliques de fer. Ils se dissolvent au sein de la particule et diffusent en surface et éventuellement en volume de celle-ci.
- **Étape b** : une fois le seuil de sursaturation de la particule atteint en carbone, l'étape de précipitation démarre. Le carbone est expulsé à la surface de la particule où il forme les premiers feuillets graphitiques. L'étape de précipitation de l'azote intervient plus tard en raison d'une différence de solubilité dans le fer que l'on explicitera au paragraphe 10.1.4.
- **Étape c et d** : l'étape de la croissance des feuillets a lieu de façon continue pendant la réaction. Les feuillets constituant le nanotube croissent tangentielllement à la surface de la particule et les premiers feuillets formés constituent les feuillets externes du nanotube.
- **Étape e** : une fois le seuil de sursaturation de la particule en azote atteint, celui-ci ségrège à son tour et alimente en liaisons C-N et/ou N-N les feuillets internes et les feuillets compartimentalisant le nanotube, qui se forment après les feuillets externes.
- **Étape f** : la particule catalytique se retrouve épuisée en C et N et sous l'effet de pression accumulée des feuillets internes du nanotube sur la particule, celle-ci est éjectée dans le canal, laissant derrière elle une structure dite de type "bambou".

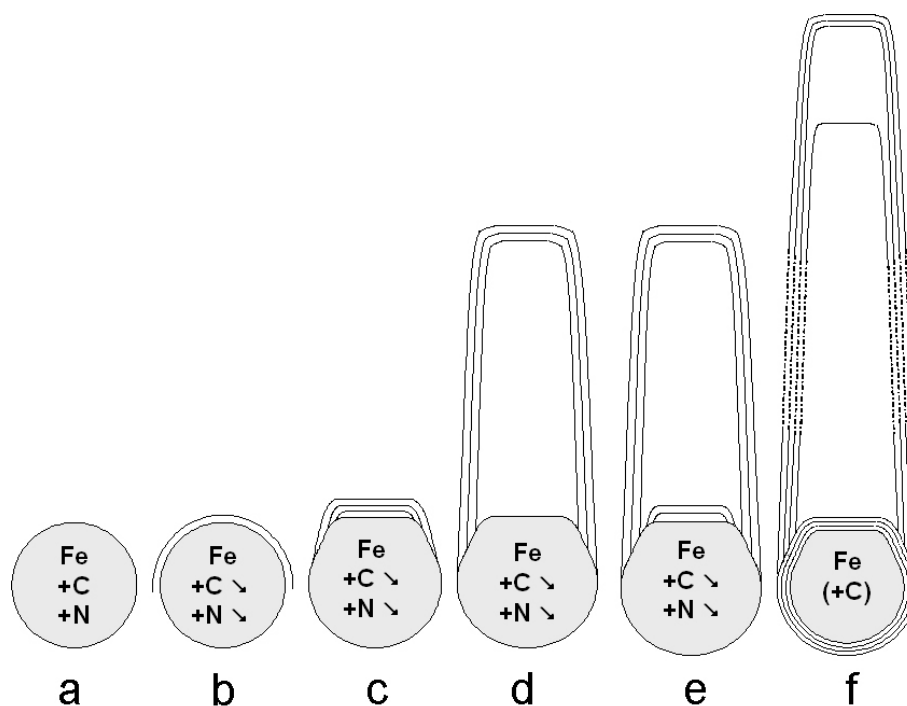


Fig. 10.1.: Schéma du mécanisme de croissance des MWNTs- CN_x initié par des particules métalliques catalytiques de fer [127].

Le processus perdure ainsi jusqu'à l'arrêt de la synthèse. A partir de ce modèle et des analyses expérimentales effectuées dans ce chapitre, nous proposons d'apporter quelques éléments qui tendent à étayer ce modèle.

Système	Solubilité (%at.)
C dans γ -Fe (1150°C)	8,8
C dans γ -Fe (723°C)	3,6
C dans α -Fe (723°C)	0,095
N dans γ -Fe (650°C)	10,3
N dans γ -Fe (590°C)	8,75
N dans α -Fe (590°C)	0,40

Tab. 10.1.: Solubilité du carbone et de l'azote dans le fer alpha et gamma [194].

10.1.3. Pourquoi observe-t-on des compartiments ?

Les compartiments observés dans le cas des nanotubes multifeuillets de type CN_x, engendrant des structures dites de type "bambous", sont rarement observés dans le cas de nanotubes de carbone pur. Il est probable que la présence d'azote favorise la courbure des feuillets formant les compartiments. D'ailleurs, des calculs ab-initio montrent que les énergies de déformation nécessaires pour enrouler un feuillet composé des éléments carbone et azote étaient moins importantes que pour enrouler un feuillet seulement constitué d'atomes de C [193]. En d'autres termes, cela coûterait moins d'énergie au système d'enrouler un feuillet constitué des éléments C et N qu'un feuillet graphitique. De plus, par des calculs semi-empiriques de l'énergie totale, Sjöstrom et coll. montrent que le fait d'incorporer un atome d'azote facilite la présence de pentagones entraînant une courbure du plan [88, 89]. Ces résultats suggèrent fortement que l'incorporation d'azote dans les nanotubes de carbone réduit l'énergie de déformation requise afin de former une structure tubulaire. La diminution de l'énergie de déformation a pour conséquence en retour d'accroître la fréquence de nucléation de feuillets sur la surface courbée de la particule catalytique [57] et de favoriser la formation des compartiments. Par ailleurs, la signature de l'azote en configuration pyrrolique relative à une incorporation de l'atome d'azote dans le feuillet graphitique, entraîne la présence d'un radical et d'une paire d'électrons libres. On a alors dans le réseau hexagonal de graphite, une insertion de pentagones entraînant une courbure locale. La configuration pyridinique est également source de déformation locale du réseau hexagonal. Ces différentes configurations pourraient expliquer la corrugation observée des feuillets.

10.1.4. Pourquoi un enrichissement des feuillets internes en azote ?

Une explication à ce phénomène peut être apportée si l'on se réfère aux processus de diffusion et ségrégation qui interviennent au sein de la particule catalytique. En effet, si l'on considère le coefficient de solubilité de l'azote par rapport au carbone dans le fer, celui du carbone est beaucoup plus faible (cf. tableau 10.1.4). Or lorsque la précipitation du carbone intervient en surface de la particule catalytique, le seuil de saturation en azote n'est pas encore atteint en raison de sa plus grande solubilité dans le fer. Ainsi, les premiers feuillets créés, qui constitueront les feuillets externes du nanotube, sont essentiellement constitués d'atomes de C. La croissance se poursuit par une réduction du diamètre interne du nanotube et donc par la croissance successive de feuillets internes qui se trouvent enrichis en azote lorsque le seuil de saturation en azote est atteint entraînant une ségrégation de l'azote en surface. La question formulée précédemment trouve également ici une cohérence puisque les compartiments et les feuillets internes, étant les zones les plus incurvées du nanotube, sont également les zones où la teneur en N est la plus forte.

10.1.5. Effet des précurseurs azotés et de leur teneur en N au sein du mélange injecté

Trasobares *et coll.* et Wang *et coll.* ont étudié respectivement la décomposition de la mélamine solide (C₃N₃H₆) [17] et de la phtalocyanine (C₃₂N₈H₁₆) [12] par CVD pour la synthèse de MWNTs-CN_x. De leurs analyses, ils concluent que la mélamine et la phtalocyanine se décomposent essentiellement en azote gazeux et en différents composés à base de fragments de CN. Ces résultats montrent que ces molécules

complexes ne sont pas des sources CN optimales à utiliser pour la synthèse de nanotubes de type CN_x dès lors qu'une importante variété d'espèces moléculaires et/ou de radicaux est formée. Il a en effet été montré que la pyrolyse de précurseurs riches en azote conduit à la formation des gaz HCN, NH_3 et CH_4 qui sont les formes thermodynamiques stables. Par ailleurs, si de l'azote gazeux est formé, il y a vraisemblablement une perte en N pour la réaction des nanotubes, puisqu'il est communément admis que N_2 ne participe pas à la formation de nanotubes de type CN_x lors des synthèses par CVD. Cette discussion reflète tout l'intérêt de disposer de précurseurs présentant les meilleures dispositions pour entraîner la formation de nanotubes de type CN_x *in-situ* par CVD aérosol.

Ainsi, la difficulté de relier un atome de carbone à un atome d'azote lors de la CVD et ainsi d'accroître le taux de substitution par l'utilisation d'espèces de types CN, suggère fortement que la préexistence de liaisons C-N lors de la décomposition joue un rôle significatif dans l'incorporation d'un atome d'azote au sein du réseau graphitique. Afin d'éviter la rupture des liaisons C-N, la technique aérosol est largement privilégiée et donne les meilleurs taux de substitution [9, 14]. En effet, elle présente la particularité d'offrir une température d'évaporation relativement faible par rapport à la vitesse de transport ce qui a pour effet de maintenir les liaisons C-N intactes. Un mécanisme de réaction concernant la décomposition des précurseurs organiques utilisés (acétonitrile et THF) est présenté à la figure 10.2. Ainsi, la technique nous permet de bénéficier d'une source N réactive qui sera libérée par la décomposition du radical CN à la surface de la particule catalytique. Des interrogations subsistent néanmoins concernant la façon dont s'effectue cette décomposition. Cependant le mécanisme de croissance proposé implique nécessairement la diffusion en volume de l'azote puisque celui-ci est majoritairement observé dans les feuillets internes des nanotubes.

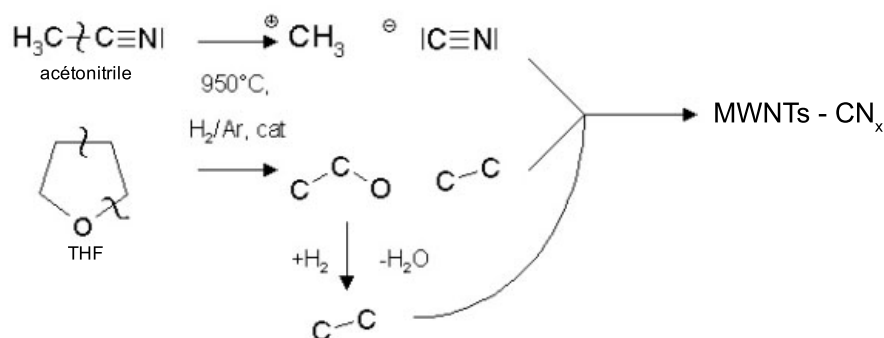


Fig. 10.2.: Schéma des réactions de décomposition de l'acétonitrile et du tétrahydrofurane (THF) lors de la synthèse des nanotubes de type CN_x multifeuillets par CVD aérosol.

Enfin, nous avons montré qu'en diminuant le rapport C/N (de $C/N = 12$ à $C/N = 6$), il est possible d'augmenter le taux de substitution des atomes de carbone par des atomes d'azote. Cependant, la faible population de nanotubes sondés ainsi que le nombre limité de rapport C/N testés ne nous permet pas de déduire une loi d'évolution du taux de substitution en fonction de la concentration en N dans le mélange injecté. Pour cela, l'évolution du taux de substitution devra faire l'objet d'une étude systématique hors du propos de ce travail de thèse.

10.2. Cas des SWNTs- CN_x synthétisés par vaporisation laser

10.2.1. Bilan des analyses expérimentales

La technique de vaporisation laser nous a montré son efficacité dans la synthèse de nanotubes en important rendement et nous a permis pour la première fois, d'obtenir des SWNTs de type CN_x . Faute de temps nous n'avons pas réalisé d'études sur les nanoparticules qui donnent naissance à ces SWNTs. Nous

ne proposerons donc pas de mécanisme de croissance. Par contre, que ce soit par la technique de l'arc électrique [19], ou ici par vaporisation laser, l'incorporation d'atomes de N dans le réseau hexagonal n'est pas facile et est limitée à 1 - 2 % atomique. Finalement, d'après ce que l'on a montré pour le cas des MWNTs, plus la teneur en N est importante, plus on favorise dans la structure tubulaire des liaisons de type pyridinique ou pyrrolique et ainsi des effets de corrugation et de courbure. La question qui subsiste est de savoir s'il y a oui ou non un facteur limitant à la substitution, et qu'elle pourrait être la stabilité d'un seul feuillet avec ce type de configuration. Des calculs sont donc nécessaires pour prédire la stabilité d'une telle structure. Des calculs théoriques effectués par Chris Ewels à Nantes sont actuellement en cours pour préciser les types de défauts susceptibles de se stabiliser au sein des nanotubes de type CN_x (et plus particulièrement sur des complexes VN_x (V : "Vacancy", lacune)) et évaluer leurs influences sur les propriétés mécaniques et électroniques de ces nanotubes [195]. *A posteriori* il sera question de calculer les signatures spectroscopiques associées à ces structures de type CN_x.

Quatrième partie .

**Synthèses et analyses de nanotubes de
type CB_xN_y**

introduction Pour obtenir des nanostructures aux propriétés électroniques modulables, l'enjeu de la partie III a consisté à synthétiser des nanotubes hétéroatomiques de type CN_x afin de modifier la structure de bande de nanotubes de C pur par l'incorporation d'atomes d'azote au sein du réseau. De manière analogue, l'incorporation d'atomes de C au sein du réseau d'un nanotube de BN est susceptible de modifier sa structure électronique [4]. C'est pourquoi cette partie, composée de trois chapitres, est consacrée à la synthèse et à l'analyse de nanotubes de type CB_xN_y . Déjà exploitée pour la synthèse de nanotubes hétéroatomiques la technique de CVD aérosol semble toute indiquée pour la synthèse de nanotubes de type CB_xN_y . C'est pourquoi le chapitre 11 sera consacré à la synthèse de nanotubes multifeuillets par CVD aérosol. Le protocole expérimental sera tout d'abord exposé ainsi que la démarche d'optimisation des paramètres de synthèse mise en oeuvre pour identifier la configuration de synthèse optimale. Les résultats des analyses structurales par MEB et TEM seront présentés, de même que ceux des analyses chimiques. La répartition des différentes espèces sera étudiée en détail. En s'appuyant sur l'ensemble des conclusions tirées de ces analyses un mécanisme de croissance sera proposé.

De même que dans le cas des nanotubes de type CN_x , disposer de nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y permettrait d'aboutir à une meilleure caractérisation et donc à une meilleure compréhension des propriétés électroniques de ces espèces. C'est pourquoi le chapitre 12 sera consacré à la synthèse de nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y . La technique de synthèse retenue sera la vaporisation laser. Le protocole expérimental mis en oeuvre ainsi que les rôles des différents paramètres de synthèse seront détaillés. Les résultats des analyses structurales par MEB, HRTEM et spectroscopie Raman seront exposés. Nous verrons ensuite comment les analyses chimiques par EELS spatialement résolue permettront d'étudier avec une grande précision la répartition spatiale des éléments C, B et N et de proposer une structure de ces tubes, ainsi qu'un mécanisme de formation dont la discussion clôturera ce chapitre.

L'analyse des produits obtenus par vaporisation laser pour la synthèse de SWNTs- CB_xN_y a mis en évidence la possibilité de synthétiser des nanotubes multifeuillets par vaporisation laser. Le chapitre 13 sera donc consacré à l'étude de ces MWNTs par vaporisation laser. L'existence de ce type de structure dans les produits d'une synthèse pourtant réalisée à haute température sera discutée. Puis les MWNTs ainsi obtenus seront analysés structurellement par MEB, HRTEM et spectroscopie Raman, puis chimiquement par EELS. Le mécanisme de croissance mis en oeuvre sera enfin discuté.

Des essais d'élaboration de nanotubes de type CB_xN_y par arc électrique et traitement thermo-chimique ont également été réalisés. Ces synthèses ont fourni des nanotubes mais ne seront pas présentées dans le cadre des résultats. Les analyses chimiques de ces nanotubes n'ont pu être menées faute de temps et de la limitation à l'accès au STEM. Cependant, les paramètres des synthèses ainsi que les analyses structurales de ces échantillons seront consignées en annexe et nécessiteront à l'avenir une étude de leur composition chimique.

11. Nanotubes multifeuillets de type CB_xN_y synthétisés par CVD aérosol

Contents

11.1. Protocole expérimental	165
11.1.1. Paramètres expérimentaux	165
11.2. Influence des paramètres de synthèse	166
11.3. Analyses structurales	166
11.4. Analyses chimiques	168
11.4.1. Nature des éléments chimiques présents	168
11.4.2. Répartition spatiale des éléments	170
11.4.3. Nature des liaisons : analyse des structures fines	173
11.4.4. Analyse des particules	176
11.5. Modèle phénoménologique de croissance	179
11.5.1. Bilan des analyses expérimentales	179
11.5.2. Etapes hypothétiques de la croissance	179

Objectif et démarche Ce chapitre est consacré à la première voie de synthèse que nous avons explorée pour produire des tubes de type CB_xN_y , qui est la CVD aérosol, précédemment mise en oeuvre pour la synthèse de nanotubes de type C-N (cf. partie III). Le choix de cette technique se justifie pour les mêmes raisons évoquées dans le cas des MWNTs- CN_x : sa facilité d'utilisation et sa mise en oeuvre à grande échelle, son faible coût et sa versatilité.

11.1. Protocole expérimental

11.1.1. Paramètres expérimentaux

Le choix du catalyseur et des précurseurs réactifs ainsi que leur description sont présentés dans la partie II. Les expériences menées dans cette partie sont de nature préliminaire et ont pour objectif de pouvoir disposer des éléments C, B et N dans le réseau hexagonal du nanotube. Le travail s'est donc concentré sur la détermination de paramètres optimaux : température de synthèse, choix des précurseurs, ratios C/N et C/B et concentrations en sels catalytiques. Ces expériences ouvrent la voie à de nombreuses études *a posteriori* en ce qui concerne l'optimisation du réacteur CVD aérosol en terme de qualité de production de nanotubes de type CB_xN_y . Dans cette optique, nous avons principalement étudié les paramètres suivants :

- **la température de synthèse** : la consigne de température du four où est injectée la solution mère a été modifiée. Bien que les expériences présentées précédemment pour la synthèse de MWNTs- CN_x montrent que la température optimale en qualité de synthèse et de substitution est de 950°C , nous avons vérifié que cette optimisation s'appliquait également au cas des MWNTs- CB_xN_y .
- **la concentration en sels catalytiques** : le sel catalytique mis en solution dans la solution mère est un sel d'acétylacétonate de fer. Le catalyseur a comme fonction première d'initier la croissance des nanotubes. Nous avons cherché alors à augmenter le rendement en nanotubes en augmentant la concentration du catalyseur et donc de particules catalytiques au sein du réacteur. La concentration de celui-ci a été modifiée et varie de 3 à 33 mM.

- **le choix d'un mélange et la concentration nominale des précurseurs** : trois précurseurs organiques composent les mélanges injectés par l'aérosol : l'acétonitrile, le tétrahydrofurane et le complexe borane-pyridine. Leurs rapports ainsi que les mélanges de précurseurs ont été modifiés dans la solution mère. Le but de cette opération étant de voir si oui ou non le rapport C/N et C/B de la solution injectée influait sur la formation de nanotubes.

Les conditions retenues pour la synthèse de nanotubes de type CB_xN_y sont présentées en détail dans le tableau 12.2.

11.2. Influence des paramètres de synthèse

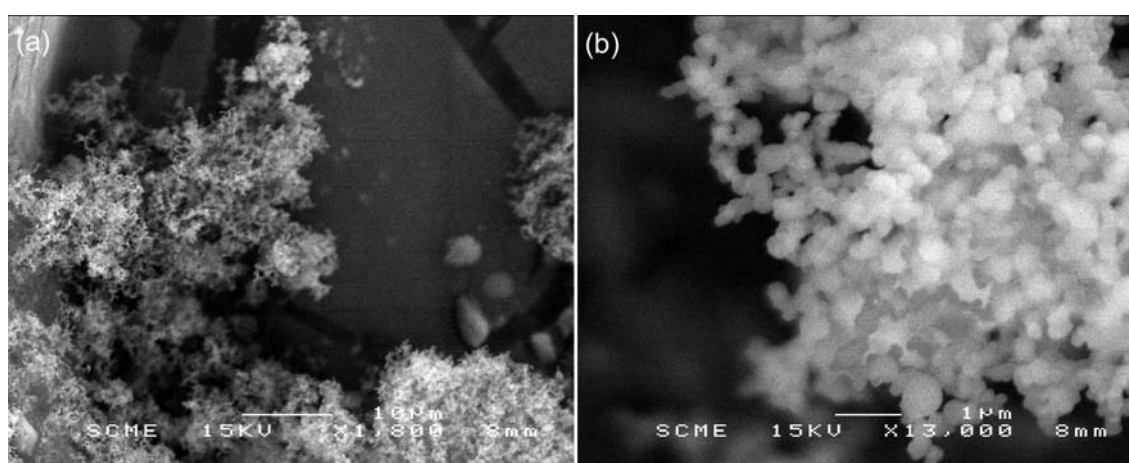


Fig. 11.1.: Images MEB représentatives des échantillons ne contenant que des sous-produits de synthèse et des nanoparticules synthétisés par CVD aérosol (échantillons MB004-MB005).

Pour le cas des nanotubes de type CN_x multifeuillets (cf. partie III), nous avons montré que la température optimale était de 950 °C. Nous avons vérifié que cette optimisation s'appliquait également au cas des MWNTs de type CB_xN_y (échantillon MB003/MB004). L'influence de la concentration en sel catalytique équivalent aux CN_x ($Fe(acac)_3$) a également été testée (échantillon MB004/MB005). Les expériences n'ont pas été concluantes : comme le montre la figure 11.1, les échantillons issus de ces synthèses ne sont constitués que de nanoparticules. Nous avons alors choisi de moduler la concentration des précurseurs dans la solution à injecter, afin de faire varier de façon indépendante la taille des particules catalytiques et les rapports B/C et C/N. Des huit échantillons synthétisés, trois seulement ont été retenus et analysés. Il s'agit des échantillons MB008, 9 et 10. Ces trois échantillons sont les seuls à présenter à l'échelle macroscopique des structures tubulaires qui se rapprochent des nanotubes. Pour l'échantillon MB008 nous avons cherché à reproduire la synthèse de MWNTs- CN_x en ajoutant dans la solution injectée un apport boré par le complexe borane-pyridinique. L'échantillon MB009 a été synthétisé dans des conditions stœchiométriques telles que B/N=1 en n'utilisant que le mélange THF et le complexe borane-pyridine. Enfin l'échantillon MB010 avait comme particularité de présenter une concentration en sel métallique de l'ordre de 30 mM (diamètre des particules ~ 20 nm) et un rapport C/N=3 et B/N=0.25, du même ordre de grandeur que les synthèses réalisées avec succès pour les MWNTs- CN_x .

11.3. Analyses structurales

Une première analyse macroscopique par MEB permet de diagnostiquer dans les échantillons la présence de structures tubulaires dans les échantillons MB008, 9 et 10. Les images de la figure 11.2 sont repré-

Echantillon	Stoechiométrie théorique	V _{sol}	m (g) précurseurs	m (g) catalyseur Fe(acac) ₃	P° et débit Argon	P° et débit Hydrogène	T°C Four	Durée (min)
MB003	C ₇ N ₂ B	25 ml	Acétonitrile : 6.667 g Cplx B.Pyr. : 16.367 g	0.25 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	900°C	90 min
MB004	C ₇ N ₂ B	25 ml	Acétonitrile : 6.667 g Cplx B.Pyr. : 16.367 g	0.25 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	950°C	120 min
MB005	C ₇ N ₂ B	50 ml	Acétonitrile : 13.400 g Cplx B.Pyr. : 30.310 g	0.025 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	950°C	240 min
MB006	C ₁₁ N ₂ B	25 ml	Acétonitrile : 4.200g THF : 7.680 g Cplx B.Pyr. : 30.342 g	0.25 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	950°C	120 min
MB007	C ₁₁ N ₄ B	25 ml	Acétonitrile : 11.942 g Cplx B.Pyr. : 9 g	0.25 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	950°C	120 min
MB008	C ₆₀ N ₁₀ B	25 ml	Acétonitrile : 7.189 g THF : 12.598 g Cplx B.Pyr. : 1.690 g	0.25 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	950°C	60 min
MB009	C ₁₀₅ N ₅ B ₅	25 ml	THF : 16.944 g Cplx B.Pyr. : 5.477 g	0.025 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	950°C	60 min
MB010	C ₁₁ N ₄ B	25 ml	Acétonitrile : 25 g Cplx B.Pyr. : 18 g	0.25 g	0.8 bar 0.56 l/min	0.8 bar 1 l/min	950°C	120 min

Tab. 11.1.: Conditions et paramètres de synthèse pour l'obtention de nanotubes de type CB_xN_y par CVD aérosol.

tatives de la qualité des échantillons. On observe pour le cas de l'échantillon MB010 (figure 11.2(a)) la présence, en quantité importante, de structures tubulaires possédant une grande dispersion en diamètre. La longueur de ces structures est supérieure ou égale au micron. On ne note pas ou très peu, de sous-produits de synthèses contrairement aux échantillons MB009 (figure 11.2(b)) et MB008 (figure 11.2(b)) dont la densité de sous-produits est supérieure à celle des tubes.

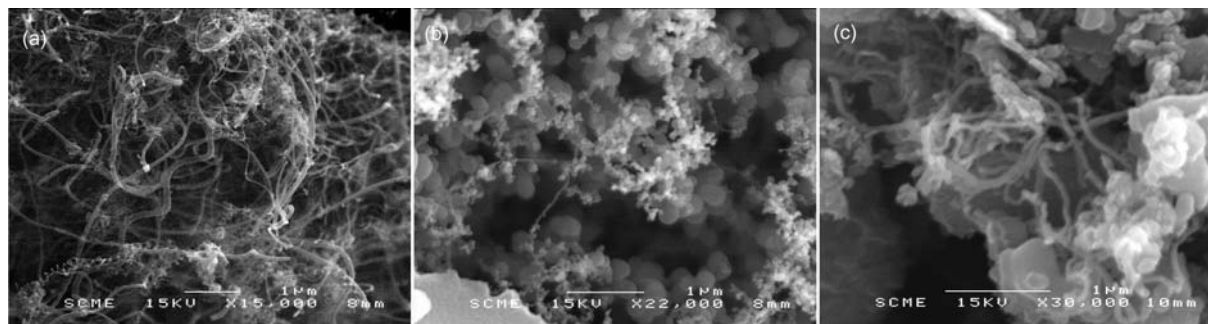


Fig. 11.2.: Images MEB représentatives des échantillons (a) MB010 (b) MB009 et (c) MB008 synthétisés par CVD aérosol.

Une analyse de leur structure a été réalisée par microscopie électronique en transmission à haute résolution. L'analyse de l'échantillon MB010 par HRTEM a permis d'affirmer que les structures tubulaires présentes dans l'échantillon étaient bien des nanotubes multifeuillets. Comme le montre la figure 11.3, ces nanotubes sont principalement des structures de type bambou de différentes formes avec des compartiments de longueurs différentes. Ils possèdent également un nombre plus ou moins important de feuillets compartimentant les nanotubes et un nombre très variable de feuillets formant les compartiments et les parois des nanotubes. Une statistique réalisée sur une cinquantaine de nanotubes individuels indique des diamètres interne et externe moyen respectivement de l'ordre de 29 ± 14 nm et 49 ± 16 nm. Le nombre moyen de feuillets composant les nanotubes est estimé à 31 ± 12 . Ces importantes valeurs de l'écart-type attestent de la forte dispersion en diamètre des nanotubes dans l'échantillon.

L'échantillon MB009 présente également, comme le montre la figure 11.4, des nanotubes multifeuillets de type bambou. Ces nanotubes contrairement au cas précédent sont relativement courts. Ils présentent des longueurs inférieures ou égales au micron. On observe également dans cet échantillon une quantité non négligeable de nanoparticules de fer et de particules piégées dans le canal interne du nanotube ou à son extrémité.

Enfin, l'échantillon MB008 présente, comme le montre la figure 11.5, des nanofibres et non pas des nanotubes. Il s'agit là des structures filamentaires pleines, qui en raison de leur mode de croissance anisotrope, présentent fréquemment une symétrie de révolution par rapport à leur axe de croissance [196].

11.4. Analyses chimiques

11.4.1. Nature des éléments chimiques présents

Les analyses chimiques présentées seront exclusivement consacrées à la synthèse ayant produit des nanotubes multifeuillets avec un bon rendement et de qualité structurellement supérieure aux autres échantillons. Il s'agit de l'échantillon MB010. La composition chimique de ces nanotubes a été déterminée par spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Une première inspection globale de la composition chimique des nanotubes a été réalisée avec le microscope JEOL 4000FX du LEM fonctionnant à 200 kV en utilisant une sonde de 250 nm et une dispersion en énergie de 0.3 eV/canal. Les analyses ont

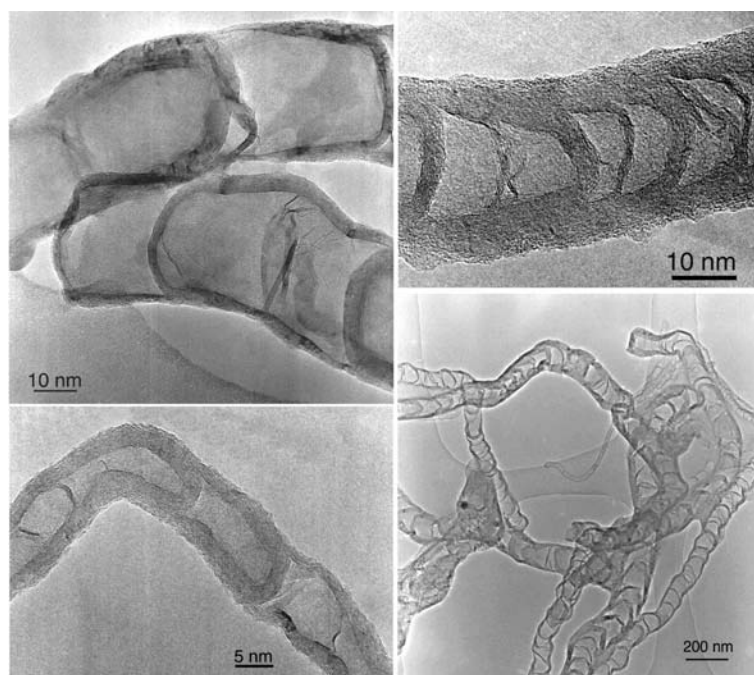


Fig. 11.3.: Images TEM représentatives de l'échantillon MB010 synthétisés par CVD aérosol.

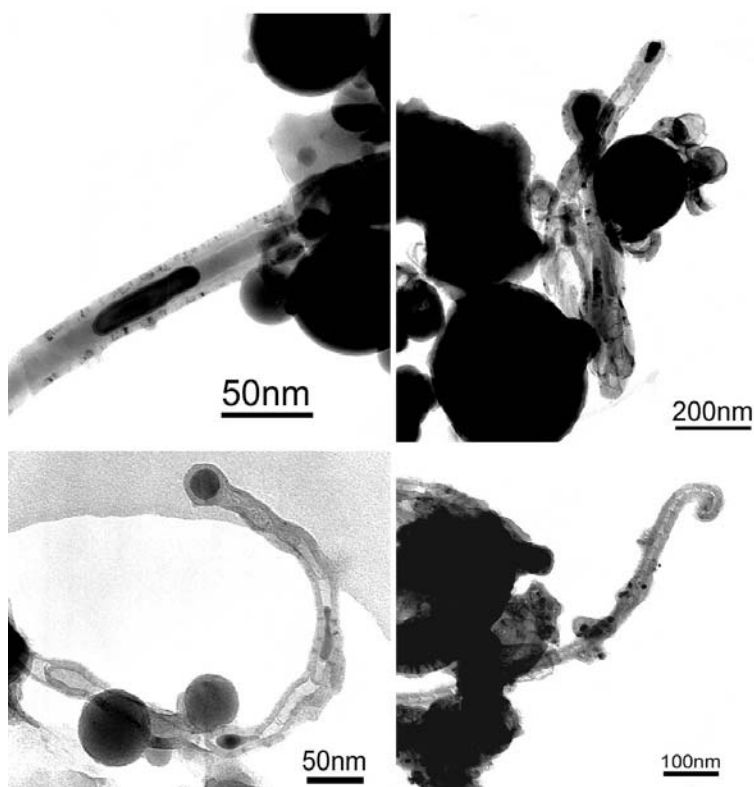


Fig. 11.4.: Images TEM représentatives de l'échantillon MB009 synthétisé par CVD aérosol.

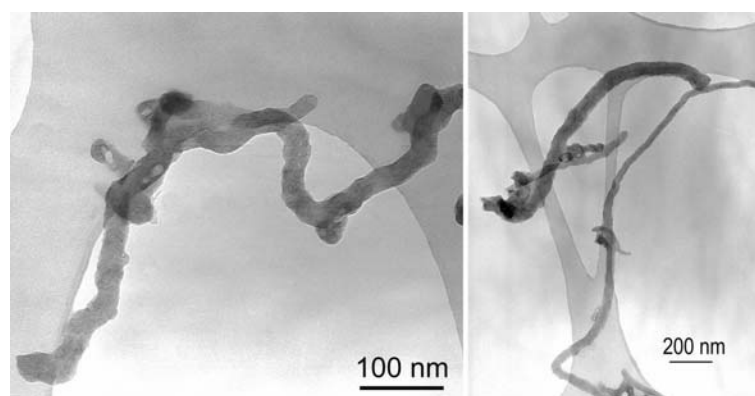


Fig. 11.5.: Images TEM représentatives de l'échantillon MB008 synthétisé par CVD aérosol.

été effectuées sur plus d'une cinquantaine de nanotubes. Ces conditions d'analyse permettent d'observer simultanément le signal relatif aux trois éléments B, C et N comme le montre la figure 11.6 : seuils d'absorption K pour les éléments bore à 188 eV, carbone à 284 eV et azote à 401 eV. Une quantification élémentaire des spectres EELS ainsi enregistrés nous permet d'estimer la teneur en bore et en azote. Cette quantification a été réalisée selon la méthode conventionnelle proposée par Egerton (cf. partie II) en intégrant les signaux sur une fenêtre de 50 eV après soustraction du fond continu. La concentration ainsi déterminée pour le bore est comprise entre 2-9 % at. et 4 % at. en moyenne. Pour l'azote, elle est comprise entre 2-17 % at. et 12% at. en moyenne.

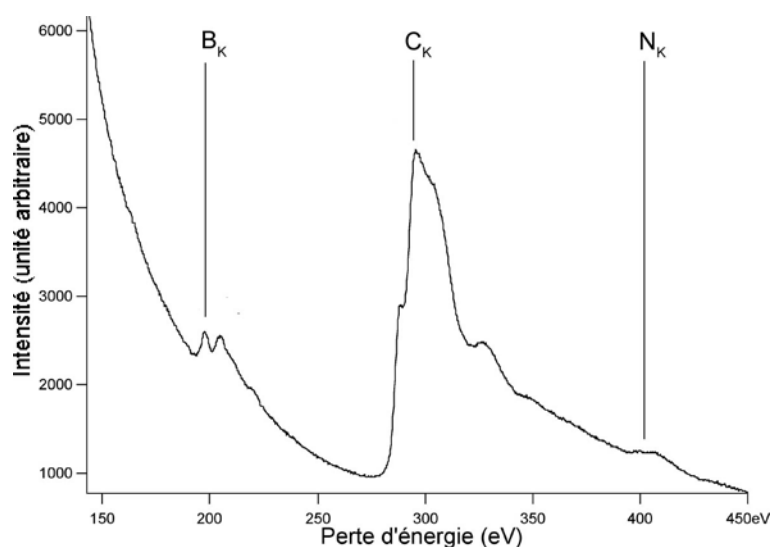


Fig. 11.6.: Spectre EELS obtenu sur un MWNTs de type CB_xN_y isolé avec un temps d'acquisition de 200 s sur une zone de 250 nm et une dispersion e énergie de 0.3 eV/canal. La concentration en bore et en azote dans ce nanotube est respectivement de 5.4 ± 0.8 % at. et 9 ± 1 % at.

11.4.2. Répartition spatiale des éléments

La question qui subsiste est de comprendre comment ces éléments chimiques C, B et N coexistent dans ces structures tubulaires. L'utilisation des modes spectres-lignes et spectres-images du STEM permet d'apporter quelques éléments de réponse quant à localisation de ces éléments dans les feuillets composant

les nanotubes.

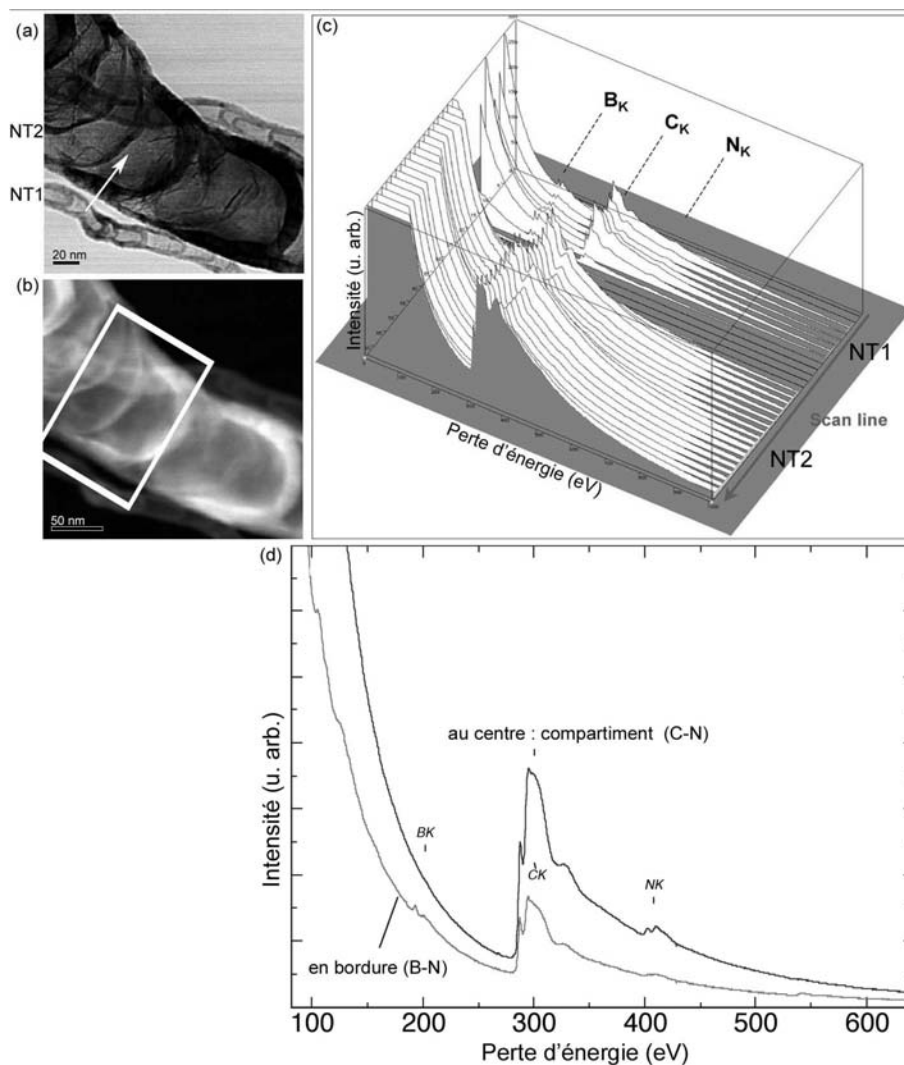


Fig. 11.7.: (a) Image en champ clair et (b) en champ sombre de nanotubes multifeuillets de différents diamètres. La flèche représente la ligne sondée allant du tube 1 (NT1) au tube 2 (NT2) et le rectangle représente les dimensions du spectre-image enregistré. (c) Représentation tridimensionnelle du spectre-ligne acquis sur la ligne sondée. Pour chaque position de la sonde, un spectre EELS est enregistré permettant d'analyser l'évolution de seuils d'absorption K des éléments B, C et N dans les deux nanotubes. (d) Somme des spectres EELS en bordure et au niveau des feuillets internes et des feuillets compartimentant le tube.

Approche par spectre-ligne L'analyse a été effectuée sur l'ensemble formé par les nanotubes de la figure 11.7 notés NT1 et NT2. Le spectre-ligne est enregistré perpendiculairement à l'axe des nanotubes, comme indiqué par la flèche sur l'image en champ clair 11.7(a). Une image en champ sombre a été acquise en parallèle (figure 11.7(b)). Le spectre-ligne commence sur les feuillets externes du NT1 et se prolonge dans la direction du NT2. Une représentation tri-dimensionnelle de l'évolution des signaux des éléments C, B et N sur la ligne de balayage de la sonde est donnée sur la figure 11.7(c). On peut voir à partir de cette représentation en 3D la présence des seuils B_K , C_K et N_K dans les feuillets externes du NT1. La sonde intercepte ensuite le vide entre NT1 et NT2, ce qui se traduit par une absence de signal,

jusqu'à réapparition d'un signal EELS au niveau du NT2. On note à partir des spectres EELS du NT2 la présence des éléments C, B et N dans les feuillets externes du nanotube puis une diminution du signal du bore et de l'azote au fur et à mesure que l'on se rapproche des feuillets internes du nanotube. La figure 11.7(c) représente les spectres EELS sommés au niveau des feuillets externes et des feuillets internes et compartimentant le tube. Cette figure nous permet également de mieux distinguer la répartition des éléments B, C et N au niveau des feuillets externes et C et N au niveau des feuillets internes et des compartiments.

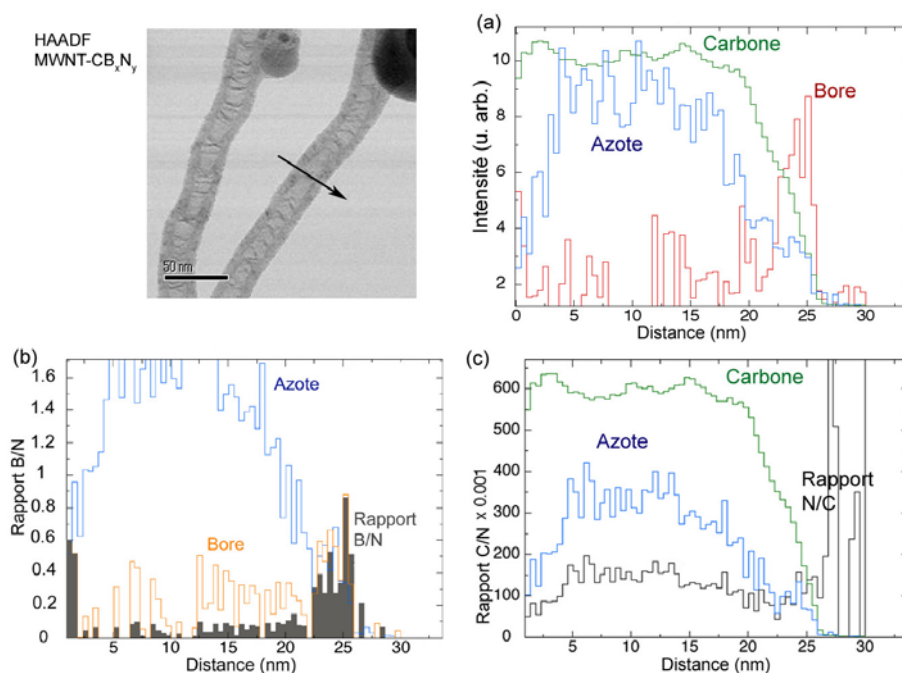


Fig. 11.8.: (a) Profils des concentrations des éléments C, B et N et des rapports (b) B/N et (c) C/N obtenus à partir d'un spectre-ligne de 64 spectres EELS enregistré perpendiculairement à l'axe d'un MWNT- CB_xN_y et traversant un compartiment (cf. HAADF).

La figure 11.8 présente les profils des concentrations du carbone, du bore et de l'azote qui ont été obtenus à partir d'un spectre-ligne de 64 spectres EELS enregistré perpendiculairement à l'axe d'un MWNTs- CB_xN_y de ~ 35 nm de diamètre externe et traversant un compartiment. Le profil du carbone a une forme en "aile de papillon" typique d'une structure tubulaire. Le profil du bore est complètement différent : celui-ci est à peu près absent de la partie interne et se concentre uniquement sur les feuillets externes, et ce alors que le signal du carbone chute. Le profil de la figure 11.8(b) montre clairement quant à lui, la corrélation du bore avec l'azote sur une distance de seulement quelques nanomètres au niveau des feuillets externes. Pour ces feuillets, le rapport B/N est très proche de 1 sur une distance de 3.6 nm soit ~ 10 feuillets. Enfin, le profil de l'azote montre une localisation préférentielle dans la partie interne du tube, comme dans le cas des MWNTs- CN_x . Le profil de la figure 11.8(c) montre que le compartiment large de 20 nm environ possède un rapport N/C voisin de 0.15 et que celui-ci augmente en bordure du nanotube en raison de la présence de BN sur une distance de 3.6 nm.

Approche par spectre-image L'analyse de la distribution spatiale des éléments a été affinée en réalisant des cartographies chimiques des éléments bore (B) et azote (N) à partir d'un spectre-image (cf. figure 11.9(a)). Le spectre-image a été enregistré sur une zone de 125×62 nm² du NT2 présenté par un rectangle blanc sur la figure 11.7(b). Ce balayage à deux dimensions a permis de collecter 64×32 spectres de pertes d'énergie avec un temps d'acquisition de 300 ms par pas de 1.8 nm avec une taille de sonde de l'ordre du nanomètre. Bien que la carte chimique de l'azote soit bruitée, les cartographies chimiques des éléments B

et N montrent une concentration plus forte de ces éléments en périphérie du nanotube. Cette tendance est également retrouvée dans les nanotubes de plus faible diamètre à proximité du NT2. Elle ne sous-entend pas que ces éléments ne soient pas répartis de façon homogène sur ces feuillets externes. En effet, la densité d'atomes sondée par le faisceau électronique est plus importante lorsque la sonde est parallèle aux feuillets du nanotube que lorsque la sonde arrive perpendiculairement aux feuillets du nanotube. Ceci est d'autant plus vrai lorsque le nanotube est de type multifeuillets. Cependant le profil des concentrations des éléments C, B et N présentés précédemment (cf. figure 11.8) a montré que le bore est corrélé à l'azote dans les feuillets externes et que les feuillets internes et les feuillets compartimentant le tube sont riches en C et N.

On note également sur la carte chimique de l'azote une zone au centre du nanotube plus intense, vraisemblablement au niveau d'un compartiment. Celle-ci sera discutée dans le paragraphe qui suit sur l'analyse des structures fines. On observe enfin une zone sombre au niveau de la carte chimique du bore dans le nanotube. Celle-ci est induite par une forte épaisseur de la zone en raison de la présence en superposition d'un nanotube de plus faible diamètre.

Les spectres de perte d'énergie I et II de la figure 11.9 sont respectivement les spectres sommés des pixels les plus intenses en bordure du nanotube et les pixels les moins intenses sur les feuillets internes du nanotube. Une quantification élémentaire nous donne en terme de concentration respectivement pour les feuillets externes et internes des teneurs en BN $\geq 10\%$ at. et $\leq 4\%$ at.

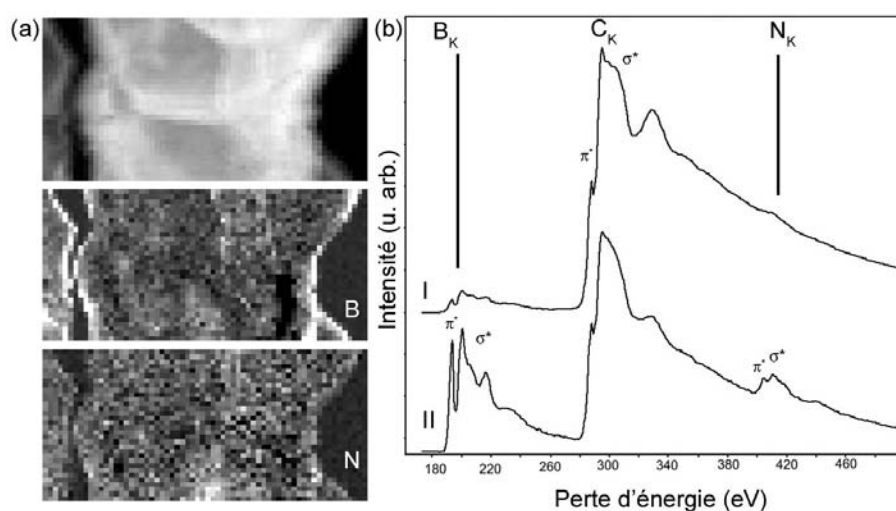


Fig. 11.9.: (a) Spectre-image de $125 \times 62 \text{ nm}^2$ acquis sur le MWNT de la figure 11.7. Le balayage à 2D a permis de collecter 64×32 spectres avec un temps d'acquisition de 300 ms par spectre. Les cartes chimiques du bore (B) et de l'azote (N) sont également données. (b) Spectres EELS caractéristiques des feuillets I (internes) et II (externes) du nanotube.

11.4.3. Nature des liaisons : analyse des structures fines

Les analyses résolues spatialement nous ont permis de constater la présence des éléments C, B et N dans les nanotubes et leur répartition. Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux structures fines des seuils d'absorption des éléments C, B et N, dans le but d'obtenir des informations sur la nature des liaisons qu'ils forment. La faible teneur en B et N dans certaines zones des nanotubes rend cette analyse parfois difficile. Les acquisitions ont été réalisées avec une résolution en énergie de 0.5 eV. La figure 11.10 compare les structures fines au niveau des seuils B_K et N_K pour différentes zones dans le nanotube (notées n à p). Celles-ci présentent de légères différences. Les structures fines notées m correspondent à des structures fines de références acquises sur des feuillets de BN hexagonal. Les différences les plus notables sont observées au niveau de la bande σ^* de l'azote, le seuil B_K n'étant que faiblement perturbé.

Les différences au niveau du seuil C_K sont encore plus faibles et ne seront pas discutées. L'ensemble des structures fines des figures 11.10(a,b) montre aux basses énergies un pic plus ou moins intense et étroit correspondant à la transition $1s \rightarrow \pi^*$ situé respectivement autour de 188 et 401 eV pour le bore et l'azote. La large bande à plus haute énergie est attribuée à la transition $1s \rightarrow \sigma^*$.

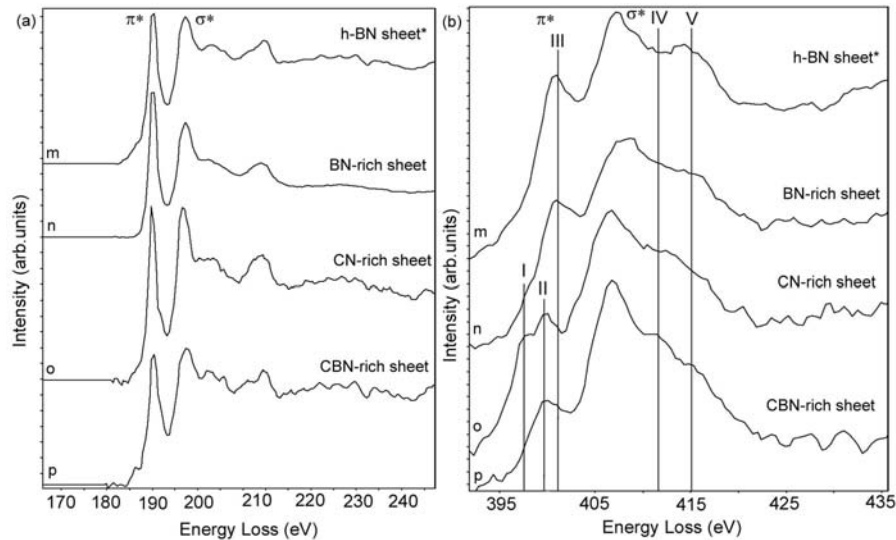


Fig. 11.10.: Structures fines au niveau du seuil K du (a) bore et (b) de l'azote. Les seuils B_K et N_K de feuilles de nitrure de bore hexagonal sont des spectres de références (signalés par une astérisque). Les seuils qui suivent sont caractéristiques de zones sur le nanotube plus ou moins riches en B et N.

Notre examen s'est focalisé sur le seuillage de zones du nanotube présentant différents rapports B/N. On distinguera typiquement trois zones :

- une zone riche en B et N, située en bordure du nanotube sur les feuillets externes, avec un rapport B/N proche de 1 et une concentration atomique en B et N de l'ordre de 10 % at. (figure 11.10(b,(n))).
- une zone où la concentration en azote prédomine par rapport à celle du bore ($B/N \sim 0.1-0.3$), située vraisemblablement sur les compartiments (figure 11.10(b,(o))).
- une zone représentant les feuillets internes du nanotube où la teneur en B et N est plus faible en comparaison des feuillets externes (3-4 % at.) (figure 11.10(b,(p))).

L'analyse de ces structures fines du bore comme de l'azote a été réalisée en veillant à calibrer parfaitement le spectre-image en énergie afin d'éviter tout décalage parasite induit par l'instrumentation.

Si l'on s'intéresse au seuil K du bore, il n'y a pas ou peu d'influence de la teneur des éléments C, B et N sur l'allure de la structure fine. Celle-ci reste très semblable à l'allure de la structure fine observée pour des feuilles de BN hexagonal. Aucun décalage en énergie du seuil π^* n'est visible et la forme reste caractéristique d'un atome de bore entouré d'atomes d'azote en configuration de type sp^2 . Dans les zones riches en BN située en bordure du nanotube, un effet d'anisotropie est observé sur les états de conduction π^* et σ^* (figure 11.10(a,(n))). En effet, en bordure du nanotube, les orbitales π^* des atomes de bore sont largement parallèles au vecteur moyen de diffusion \vec{q} du faisceau d'électrons alors que les orbitales σ^* lui sont très largement perpendiculaires. Le rapport π^*/σ^* est donc supérieur au bord du nanotube par rapport au centre. Ainsi, l'environnement chimique des atomes de bore dans les nanotubes reste très similaire à un environnement de type sp^2 avec comme premiers voisins des atomes d'azote. Cette analyse est cohérente avec le fait que le signal du bore est toujours observé corrélé au signal d'azote.

Les différences les plus subtiles sont observées au niveau du seuil K de l'azote. En fonction des zones sur le nanotube, on observe différents types de contribution autant au niveau des états de conduction

π^* que σ^* . L'analyse de ces structures fines indique une légère variation en énergie de la position et de la forme des pics π^* et σ^* . Pour les feuillets externes du nanotube (figure 11.10(a,(n))) le pic π^* apparaît à 402 eV (position numérotée III) et est parfaitement équivalent en énergie au pic π^* de la structure fine du BN-hexagonal de référence. De plus, au niveau du σ^* , on observe une corrélation à la position numérotée V. On peut donc identifier de façon assez sûre que le pic à 402 eV dans les feuillets externes du nanotube est la signature d'un environnement sp^2 de l'azote avec du bore. Cette signature comme celle du bore atteste de l'existence de domaines BN dans le réseau hexagonal des feuillets externes des tubes.

Les structures fines notées p et o diffèrent de façon assez remarquable de la structure notée n. Il s'agit de la réponse des feuillets internes et compartimentant le nanotube. Un décalage du pic π^* est clairement mis en évidence sur le seuil de l'azote. On note deux pics numérotés I et II respectivement à 399.5 et 401 eV et une plus faible contribution à 402 eV. Cette dernière est observée en raison de la superposition incohérente de l'environnement chimique des atomes d'azote des feuillets externes avec les compartiments du nanotube. Par contre, les pics I et II, seraient d'après la littérature et d'après les résultats de la partie III, la signature d'un azote en configuration pyrrolique (~ 399.5 eV) et graphitique (401 eV). Cette dernière est clairement répertoriée dans la littérature comme la signature d'un atome d'azote lié à trois atomes de carbone de type sp^2 , soit de l'azote en configuration graphitique. C'est également ce type d'environnement qui a été attendu et observé dans les nanotubes de type CN_x où les atomes d'azote sont substitués aux atomes de carbone (cf. chapitre 7 de la partie III).

L'origine du pic à 399.5 eV est moins évidente. Dans la littérature, cette contribution peut-être attribuée à la présence de la triple liaison $C\equiv N$ [197, 188]. Une autre possibilité est la présence d'atomes d'azote liés à deux atomes de carbone de type sp^2 et d'un atome de carbone sp^3 , plus communément appelé azote en configuration pyrrolique. Les images HRTEM montrent que les nanotubes exhibent une structure majoritairement graphitique. Il est donc peu vraisemblable que la signature de l'azote à 399.5 eV soit dû à la présence du groupe $C\equiv N$. De plus, cette contribution a été observée dans les zones les plus riches en azote et les plus fortement courbées. Or, la présence d'azote en configuration pyrrolique dans le feuillet graphitique entraîne la présence d'un radical et d'une paire d'électrons libres, et l'insertion dans le réseau hexagonal de graphite de pentagones, source de courbure locale.

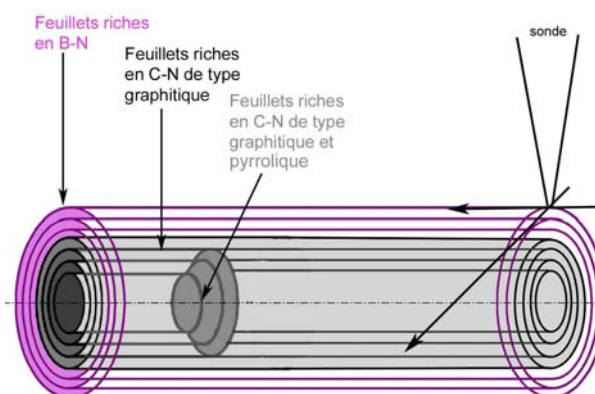


Fig. 11.11.: Schéma représentant la structure d'un nanotube multifeuillets compartimenté hétéroatomiques de type CB_xN_y synthétisé par CVD aérosol.

En conclusion, la distribution des trois éléments a été étudiée à partir de l'enregistrement de spectres-lignes et de spectres-images dans un STEM. Il a ainsi été mis en évidence un effet de ségrégation radiale entre les feuillets internes et externes des nanotubes (cf. figure 11.11). Les premiers sont composés de carbone et d'azote tandis que les seconds sont fortement enrichis en bore et en azote. Cet effet est corroboré par l'examen des structures fines qui indique que la structure fine du seuil K du bore est similaire à celle observée pour les nanotubes de nitrure de bore pur. Les feuillets externes seraient vraisemblablement

constitués de domaines juxtaposés de carbone et de BN en substitution sur le réseau graphitique. Les feuillets internes quant à eux possèdent, lors de l'examen de la structure fine du seuil K de l'azote, une structure proche de celles des nanotubes de type CN_x multifeuillets étudiés dans la thèse de M. Castignolles [127] et au chapitre 7 de la partie III.

11.4.4. Analyse des particules

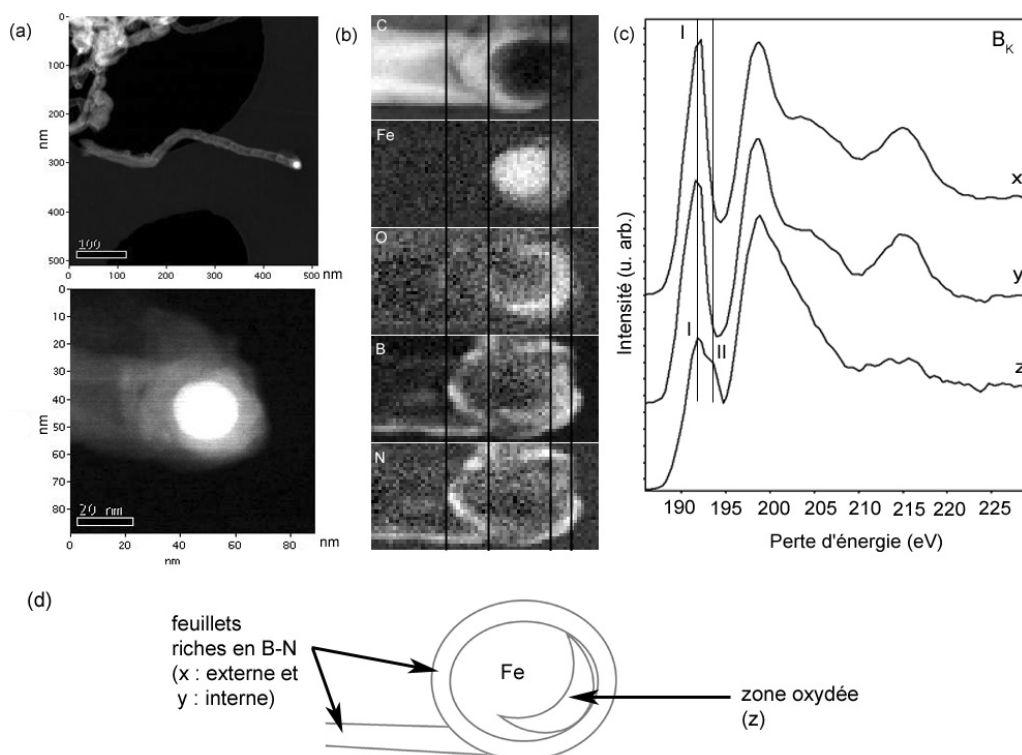


Fig. 11.12.: (a) Images HAADF à faible grandissement du nanotube multifeuillets et à plus fort grandissement de la nanoparticule encapsulée ayant servi à la croissance. L'approche spectre-image a été réalisée sur cette zone. (b) Cartographies chimiques des éléments C, Fe, O, B et N obtenues à partir du spectre-image de 64×32 pixels avec un temps d'acquisition de 100 ms. Les traits noirs sont des guides visuels. (c) Structures fines du seuil K du bore représentatives des feuillets externes (x), des feuillets internes (y) et des zones oxydées (z). (d) Modèle structurale de la zone analysée.

Une étude approfondie de l'environnement chimique des éléments situés à proximité des nanoparticules ayant initié la croissance des nanotubes a été menée. Cette analyse a été réalisée dans le but de rendre compte de la formation de ces structures tubulaires hétéroatomiques où une forte ségrégation entre des domaines de BN et C a été observée. La figure 11.12(a) présente une image HAADF à faible grandissement (zone de 500×500 nm) d'un nanotube multifeuillets présent dans l'échantillon, et une image à plus fort grandissement (zone 90×90 nm), de l'extrémité du nanotube où une particule catalytique, ayant servi à la croissance, est encapsulée. Le nanotube analysé possède un diamètre externe de l'ordre de 45 nm et une épaisseur de parois de l'ordre de 10 nm soit ~ 30 feuillets. La particule catalytique possède un diamètre de l'ordre de 27 nm. Un spectre-image de 64×32 pixels a été enregistré sur l'extrémité du nanotube avec un temps d'acquisition par spectre EELS de 100 ms. La sonde avance par pas de 1.5 nm sur le nanotube. La taille de la sonde est de l'ordre du nanomètre. La dispersion en énergie est de 0.5 eV sur une plage en énergie de 100 à 760 eV. Les cartographies chimiques de la figure 11.12(b) obtenues à partir du spectre-image reflètent la distribution spatiale des éléments C, B et N et également Fe et

O. On note par analogie avec les analyses précédentes une localisation préférentielle et de façon corrélée du B et de N dans les parois externes du nanotubes (3-4 pixels soit 4-6 feuillets) et dans les feuillets encapsulant la particule. Une quantification chimique élémentaire des zones les plus riches en B et N dans le nanotube donnent respectivement des teneurs en B et N de 15 ± 2 % at. et 17 ± 2 % atomique. La particule, encapsulée au bout du nanotube, est constituée de Fe, O et B avec un rapport Fe/O compris entre 1.3 et 1.6. L'oxygène est présent à la surface de la particule et son signal est corrélé à celui du bore. La figure 11.12(d) montre un schéma de la structure de la zone déduite de ces analyses.

L'analyse des structures fines du seuil K du bore apporte une précision quant à la structure observée. La figure 11.12(c) décrit respectivement pour les spectres x, y et z la signature des feuillets externes, internes et la zone où le signal du bore est corrélé avec celui de l'oxygène en surface de la particule. Les structures fines des feuillets internes et externes du nanotube et également des feuillets encapsulant la particule restent très semblables à la signature caractéristique du h-BN où le bore est entouré d'atomes d'azote en hybridation sp^2 . On note également en parfaite cohérence avec les analyses effectuées précédemment, un effet d'anisotropie sur le rapport π^*/σ^* qui est plus grand lorsque la sonde électronique interagit avec les atomes des feuillets en bordure du nanotube (figure 11.12(c,x)). L'analyse de la structure fine du bore oxydé en surface de la particule est donnée sur la figure 11.12(c,z). L'allure générale se distingue des structures x et y et plus particulièrement au niveau du σ^* où une forte perte de la structuration est observée. On note également une différence au niveau du pic π^* . Il est en effet possible de voir la somme de deux pics numérotés I et II : l'un à 191.8 eV provenant vraisemblablement des feuillets de h-BN qui encapsulent la particule et un autre à 194 eV probablement dû au bore oxydé en surface de la particule.

Les seuils K de l'oxygène et les seuils $L_{2,3}$ du Fer ont été comparés aux spectres de référence des oxydes de fer et de bore représentés sur la figure 11.13. Pour des métaux de transition tel que le fer, les transitions électroniques peuvent se produire vers des états liés vides donnant lieu à des structures fines bien définies très intenses appelées lignes blanches. Ainsi on observe deux pics notés L_2 et L_3 à 721 et 708 eV. Ces pics correspondent respectivement aux transitions $2p^{3/2} \rightarrow 3d^{3/2}$ et $2p^{1/2} \rightarrow 3d^{5/2}$.

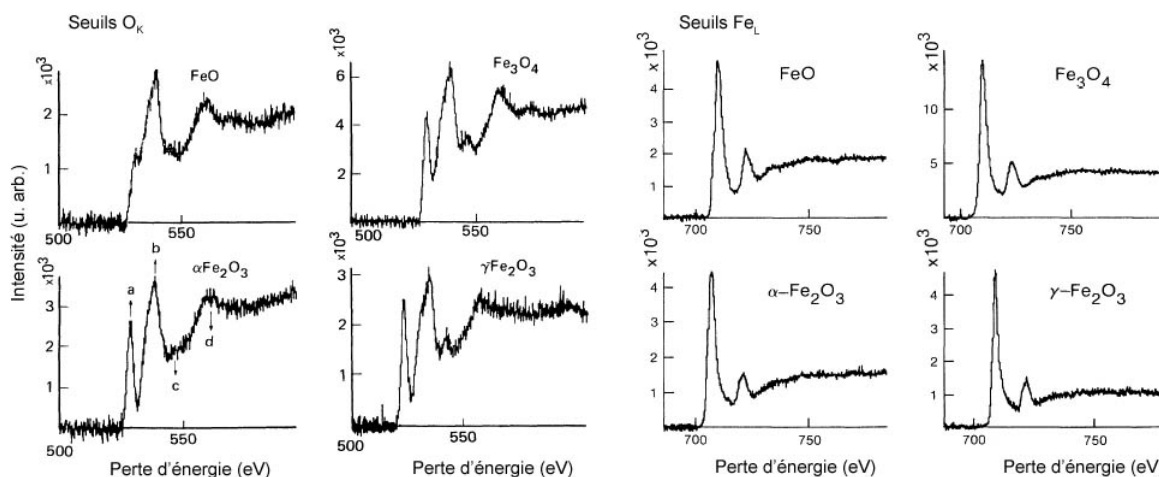


Fig. 11.13.: Seuils K de l'oxygène et L du fer pour les composés FeO, Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$ et $\gamma-Fe_2O_3$ [198]

Un seuillage a été réalisé dans la zone centrale de la nanoparticule. On y note une contribution en h-BN et en carbone graphitique provenant des feuillets encapsulant la particule et une faible contribution de l'oxygène par rapport au fer. Un seuillage au niveau de la zone riche en oxygène, qui forme un croissant à la surface de la particule, permet de distinguer deux contributions en oxygène, l'une provenant de l'oxyde de bore, la seconde d'un composé de type oxyde de fer. En effet, si l'on compare l'allure de la structure fine du seuil K de l'oxygène avec les seuils de référence des oxydes de fer de la figure 11.13, celui-ci est très similaire au composé FeO malgré la superposition incohérente du seuil K de l'oxygène provenant de

l'oxyde de bore. Par ailleurs, l'analyse des seuils $L_{2,3}$ du fer présentée sur la figure 11.14 permet de mesurer une différence en énergie de l'ordre de 12.9 eV entre les seuils L_2 et L_3 . Par ailleurs, une estimation du rapport L_3/L_2 selon la relation 11.1 permet de se rendre compte de la valence du fer lorsqu'il est entouré d'atomes d'oxygène.

$$\frac{I(L_3)}{I(L_2)} = \frac{\int_{L_3-w/2}^{L_3+w/2} I(E) dE}{\int_{L_2-w/2}^{L_2+w/2} I(E) dE} \quad (11.1)$$

où L_3 et L_2 sont les maximas des fonctions lorentziennes associées aux pics, et w la fenêtre d'intégration.

Au préalable, une soustraction du fond continu a été effectuée selon le modèle en Ae^{-r} pour l'avant seuil. Par ailleurs, dans sa traversée de la nanoparticule et en raison de son épaisseur, les électrons peuvent subir plusieurs diffusions inélastiques. Ces effets dits de diffusions multiples ont une influence non négligeable et peuvent affecter de manière significative la forme des seuils d'absorption. Afin de s'affranchir de ces effets de diffusions multiples sur les rapport L_3/L_2 , l'après-seuil est éliminé par la fonction de la double arc-tangente :

$$f(E) = \frac{h_1}{\pi} [\arctan(\pi(E - E_1)) + \frac{\pi}{2}] + \frac{h_2}{2} [\arctan(\pi(E - E_2)) + \frac{\pi}{2}] \quad (11.2)$$

où h_1 et h_2 sont les hauteurs respectives des deux fonctions arc-tangentes qui représentent les minimas des pré-seuils L_3 et L_2 . E_1 et E_2 sont les positions en énergie des seuils L_3 et L_2 et E est la perte d'énergie. Après soustraction de la fonction double arc-tangente, on définit deux lorentziennes dont le rapport est calculé selon l'équation 11.1.

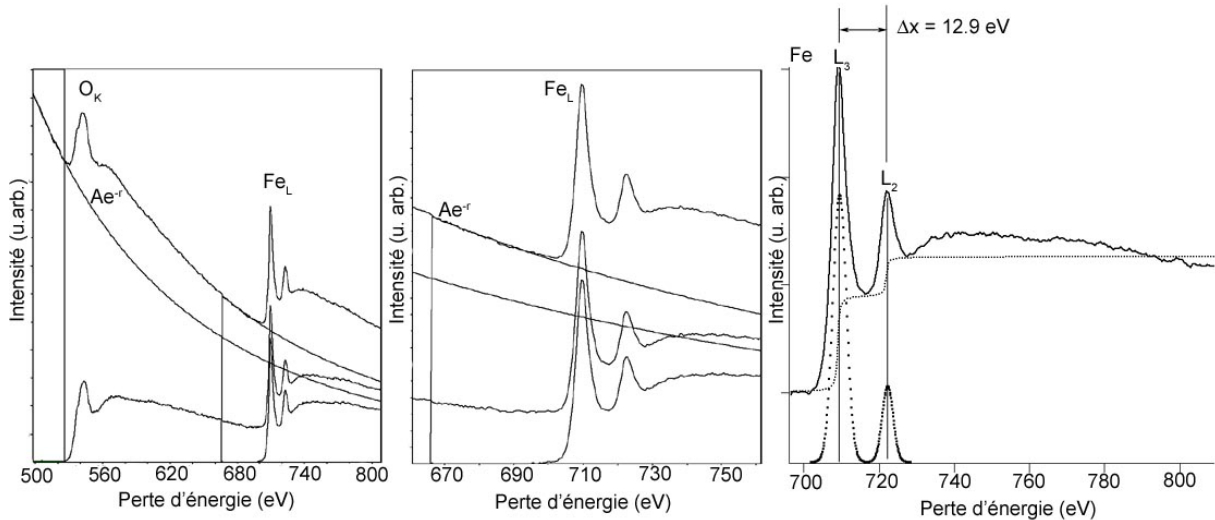


Fig. 11.14.: Spectres EELS du seuil K de l'oxygène et L du fer enregistré sur une nanoparticule encapsulée au bout du MWNT. Une soustraction du fond continu du pré-seuil et du post-seuil a été réalisée pour les deux seuils et un ajustement par des lorentziennes a été effectué pour calculer le rapport des lignes blanches du fer.

Les rapports des intégrales des lorentziennes ainsi obtenus pour une même fenêtre en énergie donnent respectivement pour la zone riche en fer et la zone riche en oxygène des rapports de l'ordre de 3.2 et 4.5. D'après la littérature (cf. tableau 11.2), ces valeurs sont voisines des mesures effectuées pour le fer et l'oxyde de fer de type FeO. En conclusion, on peut supposer que la nanoparticule ayant initié la croissance du nanotube a un cœur constitué d'atomes de fer et est partiellement oxydée en surface. La quantification élémentaire en surface ne donne pas un rapport $Fe/O = 1$ en raison de la contribution de l'oxyde de bore également présent en surface de la particule.

Système Fe-O		
	$I(L_3)/I(L_2)$	$\Delta E = E_{L_2} - E_{L_3}$
Fe	3.8 ± 0.3	13.2 ± 0.2
FeO	4.6 ± 0.3	12.9 ± 0.2
Fe ₃ O ₄	5.2 ± 0.3	13.2 ± 0.2
γ -Fe ₂ O ₃	5.8 ± 0.3	13.2 ± 0.2
α -Fe ₂ O ₃	6.5 ± 0.3	13.1 ± 0.2

Tab. 11.2.: Rapport des intensités relatives et différences de positions des lignes blanches L_2 et L_3 du seuil L du fer pour différents composés [198].

11.5. Modèle phénoménologique de croissance

11.5.1. Bilan des analyses expérimentales

Outre la possibilité de produire des MWNTs-CN_x (cf. partie III), la technique CVD aérosol a montré son potentiel pour la synthèse de MWNTs de type CB_xN_y. Les nanotubes obtenus possèdent une morphologie de type bambou et un diamètre externe moyen de 49 ± 16 nm. Les analyses chimiques résolues spatialement ont permis de déterminer la nature des éléments chimiques présents et leur distribution dans les feuillets. Il a été mesuré en moyenne des teneurs en N et B respectivement de 12 % at. et 4 % at. dans les MWNTs. Nous avons également montré que les feuillets externes des tubes sont constitués de domaines riches en BN alors que les feuillets internes et les feuillets compartimentant les tubes sont essentiellement constitués de liaisons C-N. L'étude des nanoparticules ayant initié la croissance des tubes a montré que celles-ci sont constituées de fer et sont partiellement oxydées en surface et recouvertes par un oxyde de bore.

11.5.2. Etapes hypothétiques de la croissance

Le mécanisme de croissance que nous proposons et les principales étapes de germination-croissance des nanotubes sont voisines de celles présentées précédemment pour le cas des MWNTs-CN_x (cf. partie III). La cinétique chimique est la même et les paramètres thermodynamiques sont conservés à la seule différence que dans ce cas précis, un précurseur organique apportant une espèce borée a été ajouté.

Si l'on considère l'activité catalytique de la particule de fer en fonction de la solubilité des éléments C, B et N (cf. tableau 11.5.2), un modèle simple peut être proposé. Ce modèle s'appuie sur un phénomène générique en physique qu'est le phénomène de diffusion et qui est en général intimement lié à la thermodynamique. Les éléments C, B et N présents dans la phase gazeuse sous différentes formes sont adsorbés et décomposés à la surface des particules catalytiques métalliques (semi-liquides) de fer. Ils dissolvent au sein de la particule et diffusent en surface et éventuellement en volume de celle-ci. Les différentes solubilités de ces éléments font qu'ils ne diffuseront pas de la même façon dans la particule. En effet, le carbone sera le premier à entrer dans la particule et diffusera en volume de celle-ci, alors que le bore sera confiné à la surface en raison de sa très faible solubilité dans le fer. L'azote quant à lui aura un comportement intermédiaire entre le bore et le carbone. Le bore étant majoritairement présent en surface de la particule, il réagit directement avec le gaz azoté environnant pour former des liaisons B-N comme dans le cas des nanotubes de BN. Une fois le seuil de saturation de la particule atteint en carbone, l'étape de précipitation démarre. Le carbone est expulsé à la surface de la particule où il forme des liaisons graphitiques. Une compétition reste cependant présente entre le C et le B puisque ces premiers feuillets (feuillets externes du tube) sont à la fois constitués de domaines de BN et de domaines de C. L'étape de précipitation de l'azote intervient plus tard en raison de sa plus grande solubilité dans le fer. Une fois le seuil de saturation de la particule en azote atteint, celui-ci ségrège à son tour et alimente en liaisons C-N et/ou N-N les feuillets internes et les feuillets compartimentalisant le nanotube, qui se forment après les feuillets externes. Le processus perdure ainsi jusqu'à l'arrêt de la synthèse.

Systeme	Solubilité (%at.)
C dans γ -Fe (1150°C)	8,8
C dans γ -Fe (723°C)	3,6
C dans α -Fe (723°C)	0,095
N dans γ -Fe (650°C)	10,3
N dans γ -Fe (590°C)	8,75
N dans α -Fe (590°C)	0,40
B dans γ -Fe (1000°C)	0,003

Tab. 11.3.: Solubilité du carbone et de l'azote dans le fer alpha et gamma [194] et du bore dans le fer gamma [199].

12. Nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y synthétisés par vaporisation laser

Contents

12.1. Choix des réactifs	181
12.2. Influence des paramètres de synthèse	182
12.2.1. Pression en azote	182
12.2.2. Polarisation	184
12.2.3. Composition des cibles	184
12.3. Cible constituée de C :B à 95 :5%	185
12.3.1. Analyses structurales et qualité de l'échantillon	185
12.4. Analyses chimiques	188
12.4.1. Distribution spatiale des éléments C, B et N	188
12.4.2. Etude des structures fines des éléments B et N	192
12.4.3. Origine de la différence de contraste en HAADF	194
12.4.4. Comportement séquentiel des domaines de BN	194
12.4.5. Quel est le type d'arrangement de ces domaines ?	196
12.4.6. Mécanisme de croissance proposé	199
12.5. Conclusions	202

Objectif et démarche Comme nous l'avons déjà montré pour le cas des nanotubes de type CN_x , la structure des nanotubes dite multifeuillets (MWNTs) rend l'interprétation des mesures des propriétés électroniques et/ou de transport difficile. L'objectif de ce chapitre est donc de parvenir à synthétiser des nanotubes de type monofeuillet (SWNTs) à base de C, N et B. Pour cela, une méthode haute température favorisant un meilleur rendement est privilégiée. Le protocole d'élaboration s'inspire également du savoir faire du DMSC de l'ONERA, développé jusqu'à présent pour la synthèse de nanotubes de carbone pur et de nitrure de bore. La question centrale est de savoir s'il est possible de synthétiser des nanotubes où les trois éléments vont se répartir de façon homogène sur le réseau ou, si le phénomène de ségrégation C-BN observé dans les MWNTs va se produire et sous quelle forme.

12.1. Choix des réactifs

Concernant la synthèse des nanotubes de type CB_xN_y , l'apport en espèce azotée a été maintenu dans le réacteur par le gaz N_2 à pression variable et à un débit fixe. L'apport en espèces borées sous forme gazeuse est plus délicat car toxique. L'approvisionnement se fait donc via la vaporisation de la cible constituée d'un mélange de graphite et de bore pur. Ces cibles ont été préférées à des cibles faites d'un mélange de poudre de nitrure de bore et de graphite, pour lesquelles des essais préliminaires n'ont pas été concluants [19]. En effet, aucune détection des éléments B et N n'a été décelée dans les nanotubes, de même qu'aucune formation de liaisons BN dans la synthèse n'a été observée.

Au mélange graphite/bore est ajouté un mélange de catalyseur identique à celui utilisé pour les nanotubes de carbone, à savoir le mélange nickel-cobalt selon les proportions 2 :2 % at. La technique de préparation des cibles est revue en détail dans la partie II. Le tableau 12.1 détaille les pourcentages atomiques et massiques des éléments constituant les cibles vaporisées dans cette étude. La principale différence réside dans le rapport carbone/bore. Ce dernier a été modulé dans le but d'étudier l'influence du bore lors de la synthèse et ce selon les rapports C/B de 95/5, 90/10 et 70/30.

C/B		95/5			
Eléments	Pourcentage atomique	Pourcentage massique	Masse (g)		
C	91.2	79.2	Graphite	7.498	
B	4.8	3.75	Résine	1	
Ni	2	8.49	B	0.375	
Co	2	8.56	Ni	0.849	
			Co	0.853	
C/B		90/10			
C	86.4	75.4	Graphite	7.112	
B	9.6	7.54	Résine	1	
Ni	2	8.53	B	0.754	
Co	2	8.56	Ni	0.853	
			Co	0.856	
C/B		70/30			
C	67.2	59.6	Graphite	5.537	
B	28.2	23	Résine	1	
Ni	2	8.67	B	2.3	
Co	2	8.71	Ni	0.867	
			Co	0.871	

Tab. 12.1.: Tableau contenant les pourcentages atomiques et massiques des cibles fabriquées selon les rapports C/B : 95/5, 90/10 et 70/30.

Bien que le mélange Ni/Y offre de meilleurs rendements de synthèse, le mélange Ni/Co a été choisi dans le cadre de cette étude. L'idée était de pouvoir corréler ces études avec des études théoriques sur le processus de germination-croissance des nanotubes hétéroatomiques. Ces études considèrent des catalyseurs Ni/Co pour lesquels les potentiels chimiques et la structure électronique sont bien plus connus que ceux de l'yttrium.

12.2. Influence des paramètres de synthèse

Les paramètres de synthèse que nous avons fait évoluer pour l'obtention de nanotubes CB_xN_y sont principalement la pression en azote (de 100 à 1000 mbar) et la composition des cibles. Nous avons également étudié l'influence d'un champ électrique appliqué entre la cible et la plaque de tantale où est collectée une partie de l'échantillon. Les courbes de température et puissance du laser sont enregistrées systématiquement en fonction de la durée de la synthèse. Les différents tests ont été réalisés dans des conditions de fonctionnement relativement stables et les produits sont récupérés au niveau de la plaque de tantale et dans le filtre.

Le tableau 12.2 récapitule l'ensemble des paramètres utilisés.

12.2.1. Pression en azote

Pour une même composition de cible (C :B :Ni :Co à 86.4 :9.6 :2 :2 % at.), quatre valeurs de pression en azote ont été étudiées : 100, 300, 666 et 1000 mbar avec un débit constant de 50 mL/s et donc avec une vitesse des gaz variable. Les produits de synthèse récupérés possèdent un aspect équivalent à de la suie. Les produits de synthèse sont analysés de façon préliminaire par MEB pour avoir une estimation directe et rapide de la densité et de la pureté des nanotubes sur des zones de quelques μm^2 .

Les observations montrent que seules les synthèses réalisées à 300 mbar produisent des nanotubes. Comme le montrent les images MEB de la figure 12.1, le rendement en nanotubes est assez faible comparé à celui que l'on peut obtenir pour des nanotubes de carbone. Les tubes observables ont une longueur qui

Ech.	Type	CIBILE		GAZ	P°(mbar)	T(V)	T(°C)	Durée (s)	m _{vaporisée} (g)
		C : B : Ni : Co	% at.						
T 209	CBN (90 :10)	C : B : Ni : Co	à 86.4 : 9.6 : 2 : 2	N ₂	300	0	3230	120	0.1188
T 210	CBN (90 :10)	C : B : Ni : Co	à 86.4 : 9.6 : 2 : 2	N ₂	300	+ 40	3230	120	0.1234
T 211	CBN (90 :10)	C : B : Ni : Co	à 86.4 : 9.6 : 2 : 2	N ₂	666	0	3230	120	0.0843
T 212	CBN (90 :10)	C : B : Ni : Co	à 86.4 : 9.6 : 2 : 2	N ₂	666	+ 40	3230	100	0.107
T 213	CBN (90 :10)	C : B : Ni : Co	à 86.4 : 9.6 : 2 : 2	N ₂	1000	0	3230	120	0.047
T 214	CBN (90 :10)	C : B : Ni : Co	à 86.4 : 9.6 : 2 : 2	N ₂	1000	+ 40	3230	120	0.052
T 215	CBN (90 :10)	C : B : Ni : Co	à 86.4 : 9.6 : 2 : 2	N ₂	100	0	3230	30	0.0802
T 216	CBN (90 :10)	C : B : Ni : Co	à 86.4 : 9.6 : 2 : 2	N ₂	100	+ 40	3230	20	0.0593
T 217	CBN (90 :10)	C : B : Ni : Co	à 86.4 : 9.6 : 2 : 2	N ₂	100	+ 40	3230	30	0.0993
T 218	CBN (95 :5)	C : B : Ni : Co	à 91.2 : 4.8 : 2 : 2	N ₂	300	0	3230	85	0.1209
T 219	CBN (95 :5)	C : B : Ni : Co	à 91.2 : 4.8 : 2 : 2	N ₂	300	+ 40	3230	120	0.1577
T 220	CBN (70 :30)	C : B : Ni : Co	à 67.2 : 28.2 : 2 : 2	N ₂	300	0	3230	30	0.0698

Tab. 12.2.: Conditions et paramètres de synthèse pour l'obtention de nanotubes de type CB_xN_y par vaporisation laser

excède le micron. Les analyses complémentaires par HRTEM indiquent que les nanotubes présents sont majoritairement de type monofeuillets et organisés en faisceau, et qu'une faible fraction est de type multifeuillets. Ces nanotubes multifeuillets sont essentiellement observés dans les échantillons récupérés au niveau de la plaque de tantale. On en observe également dans les échantillons au niveau du filtre mais en moins importante quantité. La figure 12.2(b) illustre les produits de synthèse contenant des SWNTs organisés en faisceau et en faible rendement, et la figure 12.2(a) illustre les produits de synthèse ne contenant que des sous-produits : nanoparticules, coques, plaques et matériau amorphe.

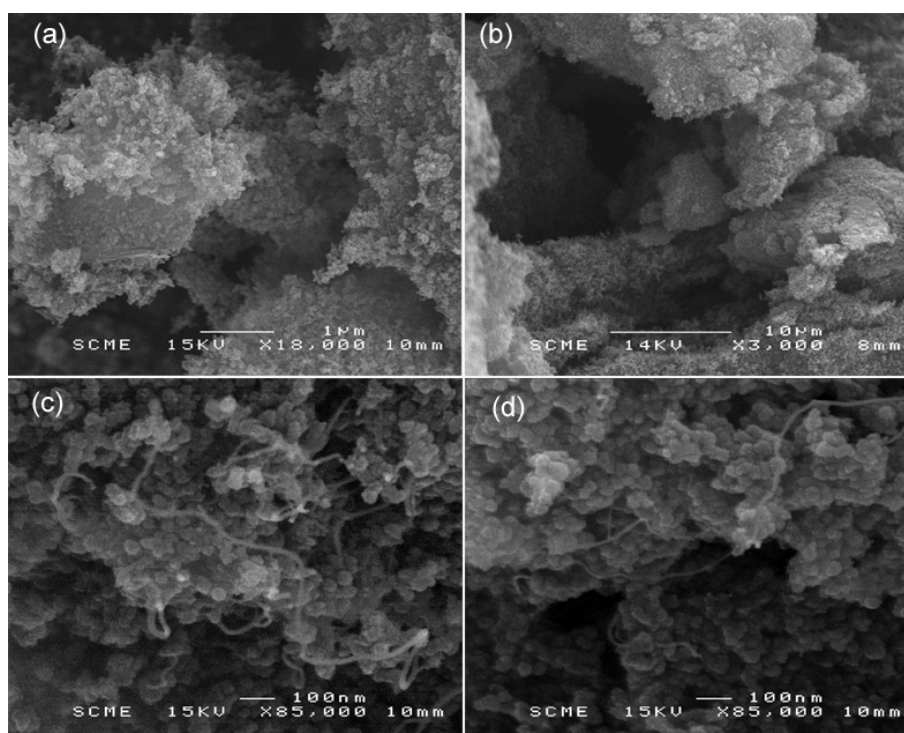


Fig. 12.1.: Images MEB à deux grossissements de deux types d'échantillons obtenus avec une pression de 300 mbar et avec (a,c) et (b,d) sans polarisation. Les conditions de synthèses sont identiques avec des cibles de type C :B :Ni :Co à 86.4 :9.6 :2 :2 % at.

12.2.2. Polarisation

Contrairement au cas des cibles de type Ni/Y/C vaporisées pour l'obtention de nanotubes de type CN_x , on n'observe aucune influence de la polarisation sur la qualité macroscopique et microscopique des produits de synthèse. La figure 12.1 compare deux types d'échantillons, à deux grossissements équivalents, obtenus avec (a,c) et sans polarisation (b,d). Ce peu d'influence est vraisemblablement dû au fait que très peu de nanotubes sont formés dans tous les cas.

12.2.3. Composition des cibles

L'effet de la teneur en bore dans la composition de la cible a été étudiée pour les paramètres de synthèse suivants : $P(N_2) = 300$ mbar, débit $(N_2) = 50$ ml.s⁻¹, température de vaporisation de 3230°C. Il s'est avéré que seules les expériences réalisées avec les cibles contenant des rapports C/B de 90/10% et 95/5% , ont produit des nanotubes monofeuillets. L'influence de la teneur de bore vaporisé sur la concentration finale des SWNTs n'a pu être étudié faute de temps et pourra faire l'objet des perspectives d'étude de ce travail. Nous présenterons de façon détaillée dans cette étude les résultats obtenus sur les échantillons synthétisés par vaporisation laser de la cible à C/B : 95/5 % autant d'un point de vue structural que chimique.

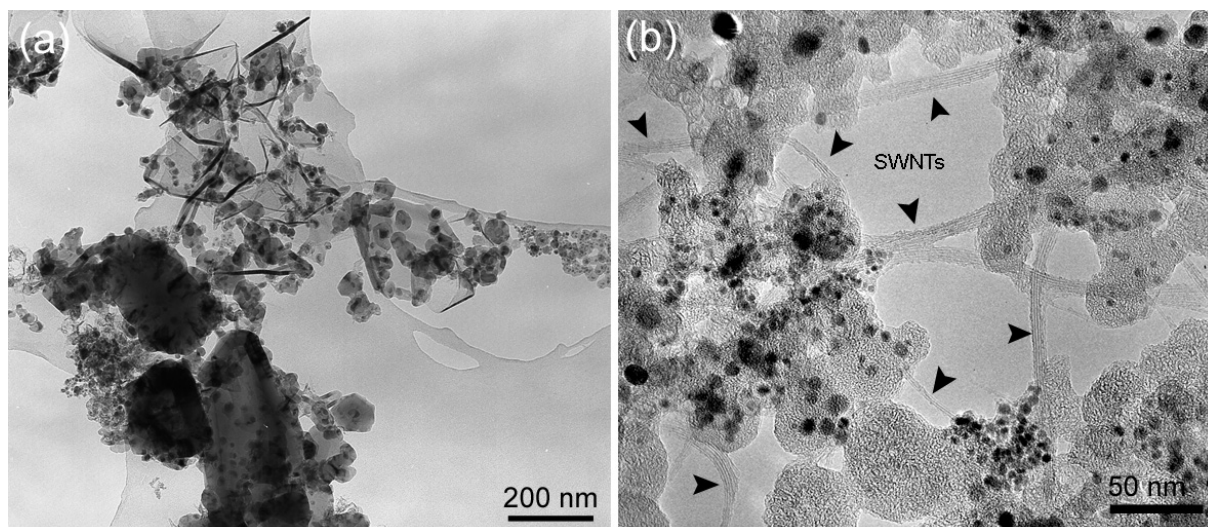


Fig. 12.2.: Images TEM représentatives des échantillons ne contenant (a) que des sous-produits de synthèse et (b) des nanotubes monofeuillet (SWNTs) organisés en faisceau (signalés par les flèches) obtenus avec une pression de 300 mbar de la vaporisation laser de cible de composition : C :B :Ni :Co à 86.4 :9.6 :2 :2 % at..

12.3. Cible constituée de C :B à 95 :5%

Les analyses que nous présentons par la suite ont été réalisées sur les échantillons obtenus via la synthèse par vaporisation laser d'une cible de C/B/Ni/Co à 91.2/4.8/2/2 en pourcentage atomique dans les conditions suivantes : pression de 300 mbar, débit de N₂ de 50 ml.s⁻¹. La température à la surface de la cible pendant toute la durée de la synthèse (~ 130 s) est voisine de 3230°C. Une tension de polarisation de + 40 V a été appliquée entre la cathode (cible) et l'anode (plaque de tantale). Lors de la synthèse, 158 mg de cible ont été vaporisés, soit 31 % de la cible. Les évolutions de la puissance du laser et de la température frontale de la cible lors de la synthèse sont représentées sur la figure 12.3, ainsi que l'évolution du courant enregistré entre l'anode et la cathode. L'asservissement de la température à la surface de la cible est un avantage en comparaison des réacteurs où la puissance laser est constante. Nous pouvons ainsi contrôler précisément et avoir un suivi des conditions de vaporisation des cibles.

12.3.1. Analyses structurales et qualité de l'échantillon

Les observations effectuées par microscopie électronique montrent la présence de différents types de nanostructures dans l'échantillon. Une première analyse macroscopique de la qualité de l'échantillon a été réalisée par MEB. Les images de la figure 12.4 prises à grandissement croissant (i à l) montrent la présence de sous-produits de synthèse (coques, nanoparticules, suie ...) en quantité importante par rapport au taux de nanotubes contenus dans l'échantillon.

Les analyses plus précises par microscopie électronique en transmission à haute résolution (cf. figure 12.5) montrent que ces nanotubes sont des nanotubes monofeuillet organisés en faisceaux ou bien isolés. Ces nanotubes sont également accompagnés de nanotubes multifeuillets dont les caractéristiques géométriques et chimiques sont développées ultérieurement.

Les images HRTEM montrent que l'état de surface des nanotubes est relativement propre. Les nanotubes en faisceau présentent des franges de réseau bien nettes caractéristiques d'une bonne compacité de l'organisation. Par ailleurs, aucune nanostructure ou agrégat n'est observée piégée à l'intérieur des nanotubes. On observe également la présence de cages de diamètre relativement important par rapport à la molécule de fullène mais du même ordre de grandeur que le diamètre des nanoparticules compris

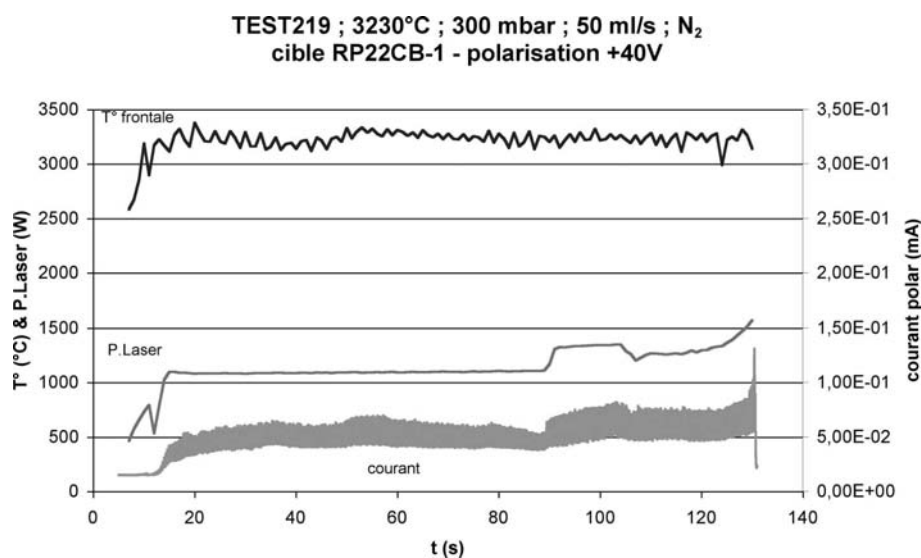


Fig. 12.3.: Evolution de la puissance du laser et de la température frontale de la cible lors de la synthèse, ainsi que l'évolution du courant enregistré entre l'anode (plaque de tantale) et la cathode (cible). La cible vaporisée était une cible de composition en C/B : 95/5 % vaporisée via le réacteur laser continu CO₂ en configuration injecteur.

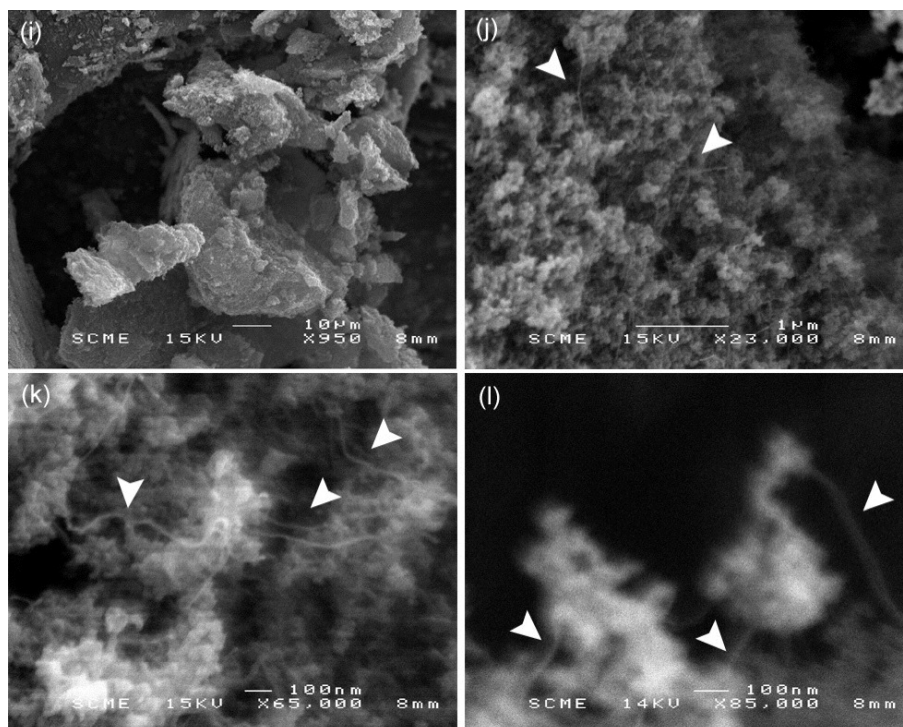


Fig. 12.4.: Images MEB à grossissements croissants de nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y (éch. T219P) synthétisés par vaporisation laser.

entre 10 et 40 nm en moyenne. Ces structures de forme plus ou moins sphériques sont des particules polyédriques multicouches de structures organisées et pouvant contenir en leur coeur des nanoparticules. Des phases amorphes (carbone et BN) sont également présentes en quantité non négligeable dans l'échantillon.

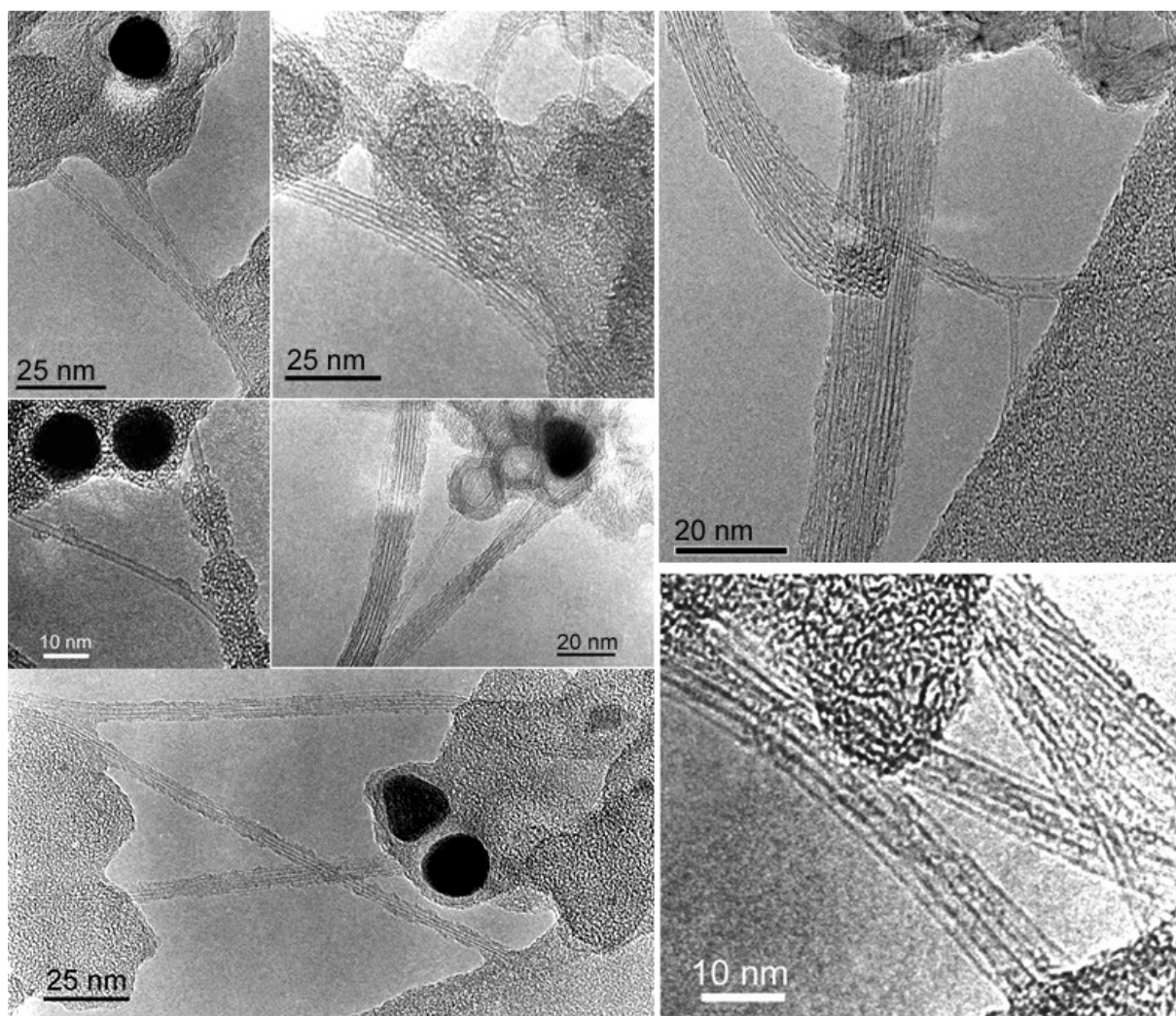


Fig. 12.5.: Images TEM à différents grossissements de nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y (éch. T219P) synthétisés par vaporisation laser.

Les analyses à une échelle macroscopique par spectroscopie Raman mettent en évidence la présence des nanotubes monofeuillet caractérisée par les modes à basses fréquences (modes RBM) dont la fréquence est inversement proportionnelle au diamètre des nanotubes selon la relation présentée dans la partie II [154]. On note également le caractère désordonné du graphite et/ou du h-BN attribué à la présence de la bande D située autour de 1350 cm^{-1} caractéristique d'un désordre structural 12.6(d). La dépendance du spectre Raman avec l'énergie excitatrice est mise en évidence par le changement important du profil des modes tangentiels (TM) dans le domaine $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (figure 12.6(b,d)). Pour des longueurs d'onde excitatrices respectivement de 514.5 nm (2.41 eV) et 647.1 nm (1.92 eV), et pour des diamètres voisins de 1.5 nm , le diagramme de Kataura prévoit une amplification de la réponse des tubes semi-conducteurs (profil symétrique) et métalliques (profil large et asymétrique).

Enfin, une étude statistique des diamètres a été effectuée par microscopie électronique et corrélée à la

distribution des modes RBM en spectroscopie Raman. La statistique réalisée sur des clichés de TEM à haute résolution et à la défocalisation de Scherzer sur une population de plus de 50 nanotubes permet d'estimer que le diamètre moyen des nanotubes est égal à 1.35 nm avec un écart type de 0.17 nm. Les fréquences de respiration des modes RBM aux deux longueurs d'onde utilisées (cf. figures 12.6(a,c)) donnent une valeur du diamètre moyen de l'ordre de 1.34 nm avec un écart type de 0.31 nm.

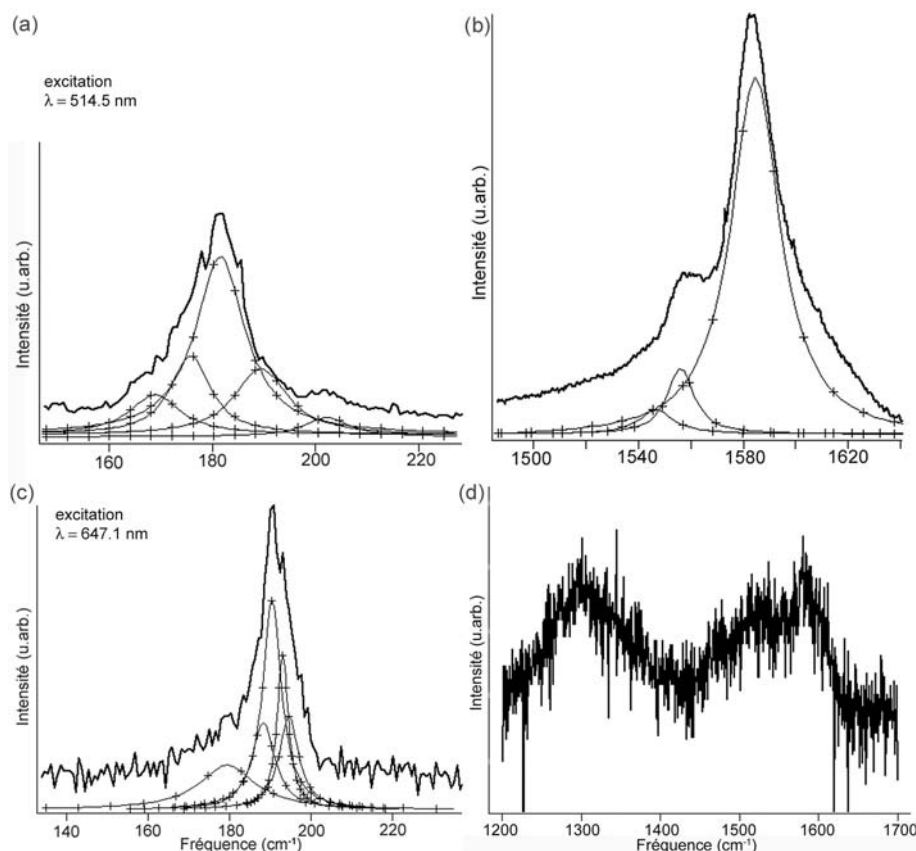


Fig. 12.6.: Spectres Raman acquis sur diverses zones de l'échantillon T219 synthétisés par vaporisation laser à deux longueurs d'excitation différentes : 514.5 nm ((a) : RBM et (b) : TM) et 647.1 nm ((c) : RBM et (d) : TM).

12.4. Analyses chimiques

12.4.1. Distribution spatiale des éléments C, B et N

Les analyses que nous présentons dans ce chapitre sont représentatives de l'échantillon sus-nommé. Elles ont été réalisées sur un grand nombre de faisceaux de nanotubes ayant été préalablement dispersés et déposés de façon aléatoire sur la grille de microscopie. Le premier exemple que nous discutons dans ce paragraphe correspond au faisceau de nanotubes monofeuillet dont l'image en champ clair est donnée sur la figure 12.7(a).

La zone sondée du faisceau est indiquée par le carré marqué sur l'image de dimensions $25 \times 25 \text{ nm}^2$. Un spectre-image de 32×32 pixels a été enregistré sur cette zone avec une taille de sonde de l'ordre du nanomètre. Chaque spectre EELS est enregistré avec un temps d'acquisition de 100 ms par pas de 8 \AA avec une dispersion en énergie de 0.5 eV. De ce spectre-image nous avons distingué trois sous-zones

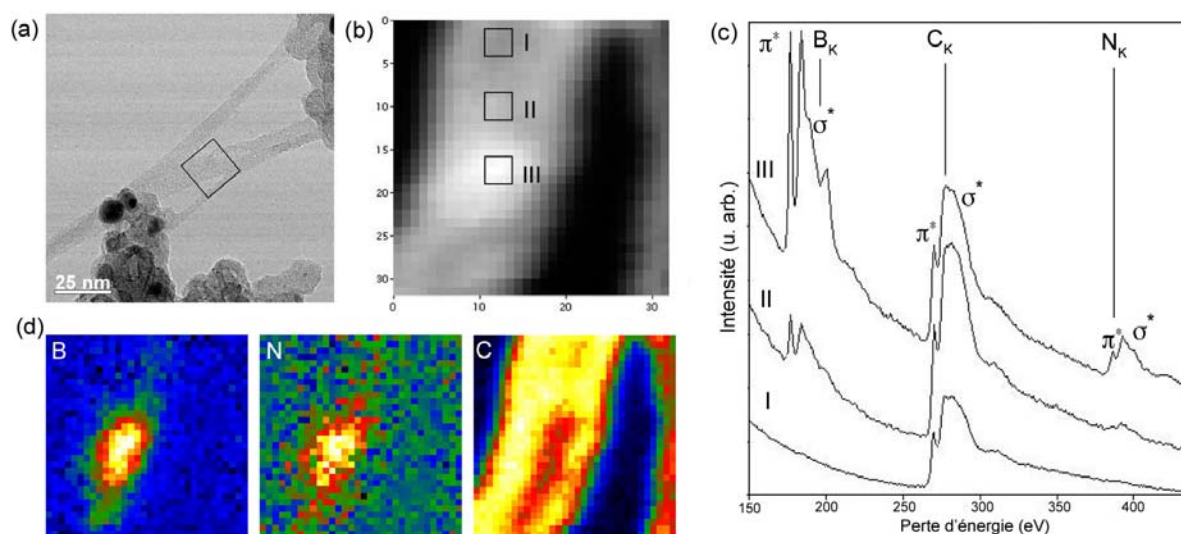


Fig. 12.7.: (a) Image en champ clair de faisceaux de SWNTs synthétisés par vaporisation laser de cibles C :B :Ni :Co. Le carré représente la zone analysée par EELS. (b) Spectre-image (Spim) de 32×32 pixels obtenu sur la zone carré de $25 \times 25 \text{ nm}^2$ avec un temps d'acquisition par spectre de 100 ms et un pas de 0.8 nm. (c) Représente les spectres EELS associés aux zones I, II et III du Spim. Chaque spectre EELS correspond à une zone de 6 nm^2 et à la somme de 9 spectres EELS. (d) Cartes chimiques des éléments B, N et C. Les zones d'intensités intenses affichent une concentration en B et N de l'ordre de 20 % at.

notées I, II et III dont les spectres EELS correspondants sont représentés sur la figure 12.7(c). Chaque spectre est la somme de 9 spectres EELS d'une zone de 4 nm^2 du faisceau de nanotubes.

En considérant successivement les zones I, II et II, on distingue pour le spectre I, la présence du seul seuil K du carbone situé à 294 eV puis l'apparition simultanée sur le spectre II des seuils K du bore (188 eV) et de l'azote (401 eV) qui deviennent prépondérants sur le spectre III. Les trois seuils K des éléments C, B et N présentent les pics caractéristiques d'un état d'hybridation sp^2 , soit le pic π^* correspondant aux transitions des électrons 1s vers la bande π^* , et le pic σ^* correspondant aux transitions $1s \rightarrow \sigma^*$. Ces caractéristiques pour le cas du carbone atteste de son état graphitique. Pour le bore et l'azote, la signature est très similaire à ce qui avait été obtenu sur des nanotubes de nitrure de bore [167] et sur du BN hexagonal, suggérant fortement la substitution du carbone par des atomes de B et N dans le réseau hexagonal graphitique. Malgré la présence d'atomes de B et N dans la structure au niveau des sous-zones II et III, la signature sp^2 du seuil K du carbone n'est pas modifiée. Une quantification élémentaire de la zone III nous donne un rapport $B/C = 22 \pm 2.7 \%$ at. et $N/C = 21 \pm 2.5 \%$ at.

L'analyse de la distribution spatiale des éléments à été affinée en réalisant les cartographies chimiques que nous présentons sur la figure 12.7(d). Ces cartes chimiques d'intensités relatives sont obtenues suivant la méthode décrite dans la partie II. Elles montrent la forte corrélation entre le bore et l'azote dans le faisceau de nanotubes au niveau de la zone III et une déplétion dans le signal du carbone dans la zone où B et N sont fortement corrélés. On retrouve ce phénomène lorsque l'on effectue un spectre-ligne le long d'une section du faisceau de nanotubes (cf. figure 12.8(a)). Les profils des concentrations normalisées du carbone, du bore et de l'azote sont présentés sur la figure 12.8(b). Ils montrent la présence de façon fortement corrélée du bore et de l'azote sur une distance de $\sim 10 \text{ nm}$ et une chute du signal du carbone de l'ordre de 40 %.

Cette ségrégation entre le bore et l'azote a été observée sur tous les faisceaux analysés lorsque ces derniers présentaient une teneur en bore et en azote supérieure à la limite de détection du STEM. Le faisceau de nanotubes que nous avons présenté précédemment représente néanmoins un cas particulier.

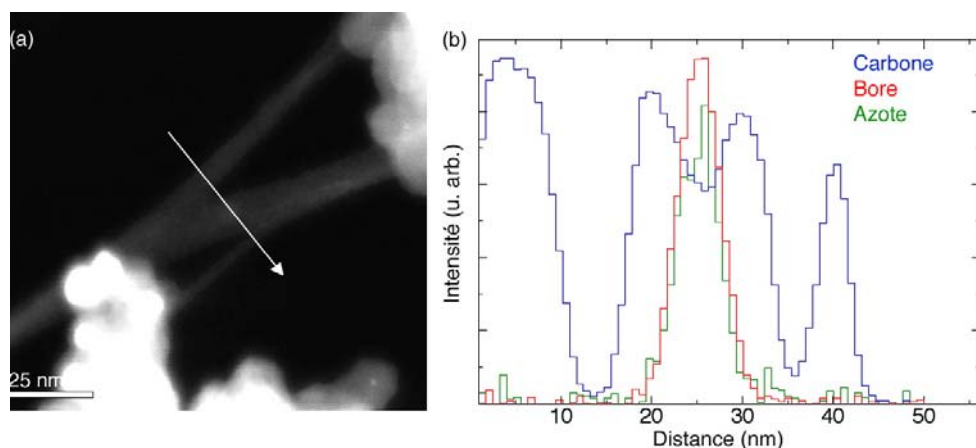


Fig. 12.8.: (a) Image en champ sombre (HAADF) de faisceaux de SWNTs synthétisés par vaporisation laser de cibles C :B :Ni :Co. La flèche représente la coupe analysée par EELS. (b) Profil des concentrations normalisés du carbone, bore et azote le long de la coupe représentée par la flèche sur l'image HAADF.

La teneur en bore et en azote en substitution est la plus forte que nous avons observée. En moyenne dans l'échantillon, la teneur en B et N n'excède pas les 10 % at. localement. La faible teneur en B et N ne nous a pas permis d'effectuer des analyses chimiques sur des nanotubes individuels. Cette difficulté d'obtenir une réponse physique cohérente par rapport au bruit a été contournée en analysant les plus petits faisceaux possibles dans l'échantillon.

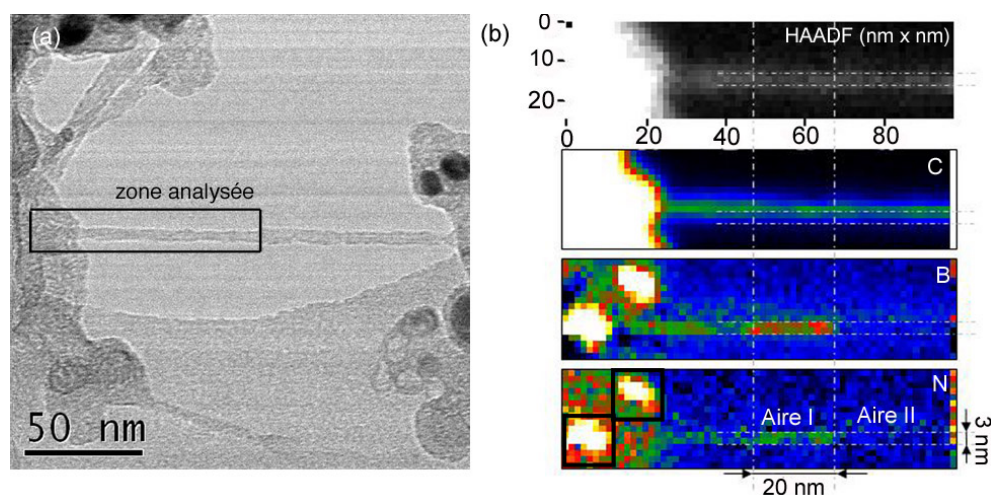


Fig. 12.9.: (a) Image en champ clair d'un faisceau de nanotubes de 4-5 nm de diamètre et concernant au maximum 8 tubes. Le rectangle indique la zone analysée en mode spectre-image en EELS. (b) Image HAADF de la région analysée ($98 \times 24 \text{ nm}^2$) et cartes chimiques des éléments C, B et N. Les zones indexées aire I et aire II ont chacune une surface de $20 \times 3 \text{ nm}^2$.

Une analyse détaillée a été réalisée sur un faisceau de nanotubes de 4-5 nm de diamètre (cf. figure 12.9(a)). On estime le nombre de nanotubes présents dans le faisceau à huit maximum. Cette estimation repose sur la statistique du diamètre moyen des nanotubes ($1.35 \pm 0.17 \text{ nm}$) réalisée par HRTEM et spectroscopie Raman présentée précédemment. Le spectre-image a été enregistré sur une zone du faisceau

de $94 \times 24 \text{ nm}^2$ repéré par le rectangle sur la figure 12.9(a). Pour chacune des 1044 positions de la sonde dans la zone analysée on enregistre en parallèle le signal en champ sombre annulaire (figure 12.9(b)) et les trois seuils K du carbone, du bore et de l'azote. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 200 ms. Une première indication de la distribution des éléments C, B et N dans le faisceau est apportée par les cartes chimiques extraites des spectres EELS et représentées sur la figure 12.9(b) pour le carbone, bore et l'azote. On note d'après ces cartes chimiques que les signaux du bore et de l'azote sont parfaitement corrélés bien que la carte chimique de l'azote soit beaucoup plus bruitée que celle du bore et du carbone en raison de la faible section efficace d'ionisation 1s de l'azote.

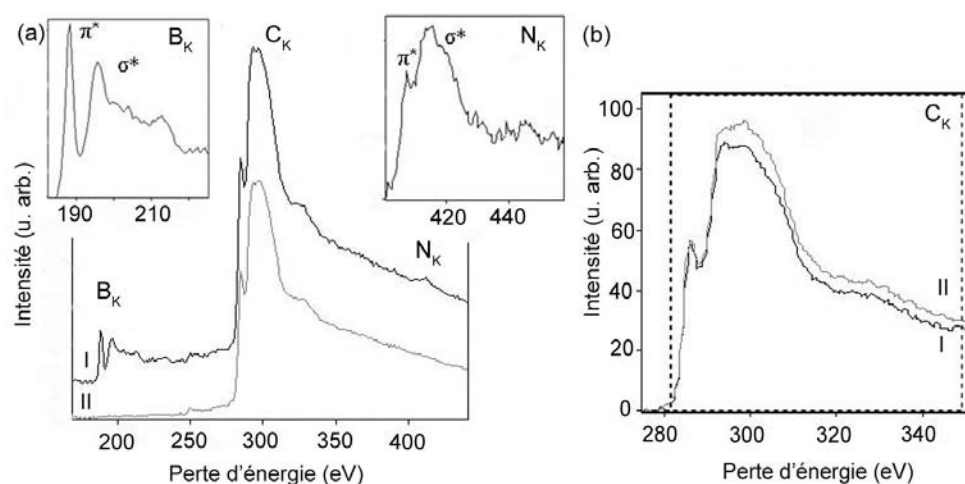


Fig. 12.10.: (a) Les spectres EELS I et II sont définis comme la somme de 30 spectres des zones I et II respectivement. Structures fines des seuils K du bore et de l'azote en encart. (b) Seuils K du carbone soustraits du fond continu pour les zones I et II.

On s'intéresse alors à deux zones du faisceau indexées aire I et aire II. Ces zones de dimensions identiques ($20 \times 3 \text{ nm}^2$) correspondent à un ensemble de 30 spectres. D'après les spectres EELS de la figure 12.10(a), la zone du faisceau indexée aire II ne contient que du carbone alors que celle indexée aire I, contient les trois éléments C, B et N. Les dimensions des zones I et II étant identiques, les spectres I et II sont quantitativement comparables. Une quantification élémentaire nous donne une concentration atomique en bore et en azote d'environ 10 % at. localement et 5 % at. en moyenne dans la zone I. Cette faible teneur en B et N sur la zone I ne nous permet pas de distinguer clairement une déplétion dans la carte chimique du carbone. Par ailleurs, cette teneur en B et N est inhomogène à l'échelle du nm^2 . Pour confirmer la substitution des éléments C par des atomes de B et N nous avons étudié plus finement le signal au niveau du seuil K du carbone. La comparaison des intensités des seuils d'absorption du carbone entre les zones I et II montre une déplétion en carbone de l'ordre de 10 % at. Par ailleurs, aucune variation en intensité dans le signal du seuil K du carbone n'est observée lorsqu'on analyse par la même méthode la zone du faisceau (exempt de B et N) située juste au dessus et ayant les mêmes dimensions que les aires I et II.

Ces observations nous permettent de conclure quant à la substitution dans l'aire I de $\sim 10 \%$ d'atomes de carbone, par des atomes de B et N formant des entités BN incluses dans le réseau hexagonal graphitique.

Au terme de ces analyses, il apparaît que le phénomène de ségrégation entre des domaines de carbone pur et de nitrure de bore existent dans les faisceaux constitués de nanotubes. La question est de savoir comment ces domaines sont distribués dans ces structures et quel peut être l'environnement chimique des atomes ainsi substitués dans la matrice hexagonale? Une réponse peut être apportée en étudiant précisément les structures fines au niveau des seuils d'absorption K des éléments C, B et N. Cette étude fait l'objet du paragraphe qui suit.

12.4.2. Etude des structures fines des éléments B et N

Une analyse précise des structures fines proches des seuils d'absorption K des éléments B, C et N apporte des informations sur la structure de ces nanodomains et de leur interface avec le réseau hexagonal graphitique. D'une part, quelle que soit la zone étudiée sur les faisceaux des nanotubes, la structure fine des seuils C_K est très similaire à la structure fine observée pour des faisceaux de nanotubes de carbone pur [200]. De plus, les signatures π^* et σ^* observées, sont caractéristiques d'un état d'hybridation sp^2 . D'autre part, la structure des domaines au nitrure de bore peut être étudiée par l'analyse des structures fines au niveau du seuil K du bore qui sont extrêmement sensibles à l'environnement chimique et structural des atomes de bore sondés [167]. La figure 12.11(a) présente les structures fines de référence des seuils K du bore enregistrées sur du BN hexagonal, de l'oxyde de bore (B_2O_3), du carbure de bore (B_4C) et du bore pur. Les structures fines manifestent des différences significatives qui nous permettent de discriminer de façon assez précise les différents environnements du bore dans l'échantillon. Les positions en énergie des pics π^* et σ^* pour ces différents composés sont données dans la partie II.

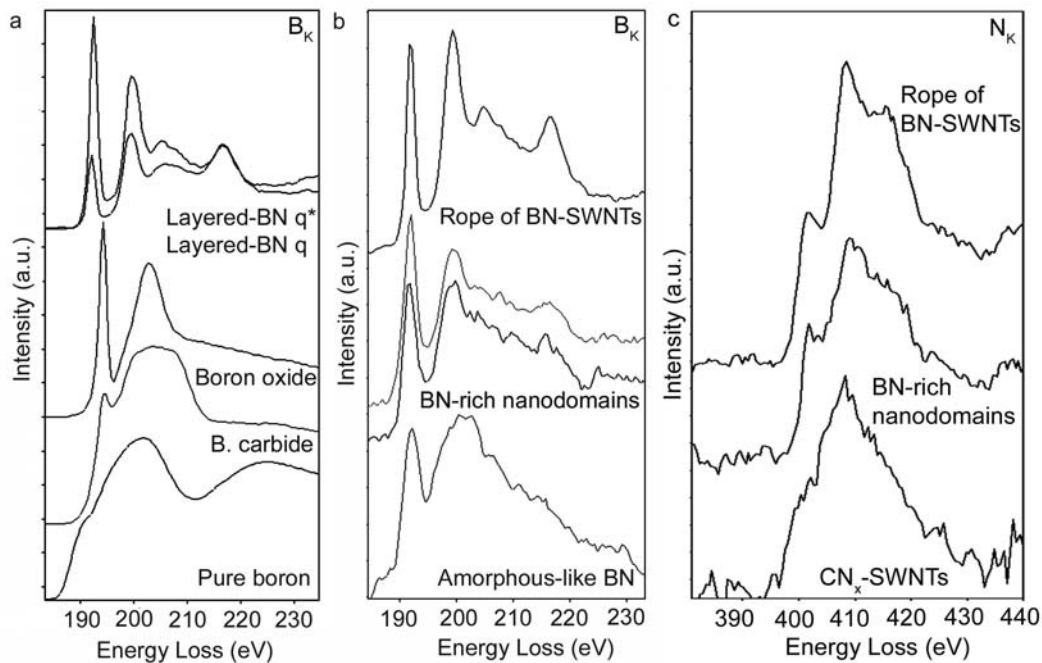


Fig. 12.11.: Structures fines des seuils K du bore (a) selon différents états chimiques et orientations (q : faisceau \parallel feuillets, q' : faisceau \perp feuillets) pour des composés de références et (b) provenant d'analyses expérimentales sur des faisceaux de nanotubes de nitrure de bore (BN-SWNTs*) [167], des faisceaux de nanotubes de l'échantillon T219 étudié dans cette partie et du BN amorphe. (c) Structures fines des seuils K de l'azote provenant d'analyses expérimentales sur des faisceaux de nanotubes de nitrure de bore (BN-SWNTs*) [167], des faisceaux de nanotubes de l'échantillon T219 étudié dans cette partie et des nanotubes mono-feuille de type CN_x présentés dans la partie précédente.

Les figures 12.11(b) et (c) montrent respectivement à titre comparatif, les structures fines du seuil K du bore et de l'azote enregistrées sur des nanostructures à base de nitrure de bore synthétisées par vaporisation laser à l'ONERA. La structure fine dans la partie supérieure pour le cas du bore 12.11(b) correspond au signal enregistré sur un faisceau de nanotubes de nitrure de bore mono-feuille obtenu lors de la thèse de R. Arenal [167]. Puis de haut en bas, on repère le signal des nanodomains de BN des faisceaux de nanotubes mono-feuille de type C-B-N (aire I de la figure 12.9(b)) et le signal de zones BN amorphe présentes dans le même échantillon (zones indiquées par les carrés de la figure 12.9(b)). Dans le cas de l'azote, on distingue de haut en bas la signature du seuil K de l'azote obtenue sur des nanostructures de type h-BN en fonction de l'orientation du faisceau, puis le signal enregistré sur un

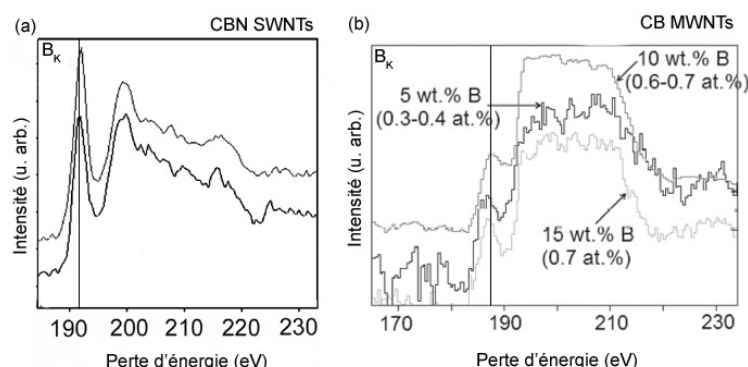


Fig. 12.12.: Structures fines des seuils K du bore (a) des faisceaux de nanotubes de l'échantillon T219 étudié dans cette partie. (b) Structures fines des seuils K du bore obtenus sur différents MWNTs de type CB_{γ} synthétisés par Vieira et coll. par arc électrique à partir d'anode contenant 5, 10 et 15 % de bore. Les dopages en bore sont inférieurs à 1% at. [201].

faisceau de nanotubes de nitrure de bore monofeuillet, et enfin, le signal des nanodomains de BN de nos nanotubes. Ces signaux possèdent la particularité commune de présenter une transition $1s \rightarrow \pi^*$ et une série de transitions $1s \rightarrow \sigma^*$ caractéristiques de liaisons de type sp^2 du BN hexagonal (cf. figure 12.11(a)). La structure fine au voisinage du seuil K de l'azote est également caractéristique d'un atome d'azote en substitution et non gazeux (cf. partie II) et en hybridation sp^2 . Nous observons également la forte similarité entre la structure fine B_K des nanodomains avec celle des nanotubes au nitrure de bore. Malgré l'existence nécessaire de liaisons C-B dans la structure des nanotubes monofeuillet à la jonction des nanodomains de type BN, il n'y a pas ou très peu d'influence sur la structure fine du bore qui reste très semblable à du h-BN. A titre comparatif, nous présentons sur la figure 12.12 les structures fines du seuil K du bore obtenues sur les faisceaux de nanotubes de l'échantillon T219 (SWNTs-CBN) étudié dans cette partie et la structure fine du seuil K du bore obtenue très récemment par Vieira et coll. sur des nanotubes multifeuillets de type CB_{γ} [201]. Les structures fines de la figure 12.12(b), enregistrées avec un STEM, suggèrent la présence de bore en hybridation sp^2 dans le réseau graphitique de par leur similarité avec les signatures spectroscopiques obtenues sur des films minces de type BC_3 [202]. Alors que le bore est supposé être extrêmement sensible à l'environnement qui l'entoure, il devrait être affecté par les liaisons de type C-B. Or il ne l'est pas de façon détectable et conserve un caractère fortement BN en hybridation sp^2 . Par conséquent, la signature du bore dans nos domaines riches en BN se distingue de celle de BC. Il y a donc une tendance très nette à la ségrégation qui est dominante malgré la faible population d'atomes de B et N sondés.

Néanmoins quelques différences sont observées dans l'allure des structures fines du seuil K du bore dans nos faisceaux que nous allons discuter. Premièrement, le rapport des intensités π^*/σ^* varie en fonction de la position de la sonde sur les faisceaux des nanotubes de type C-B-N. Ce phénomène a été étudié par différents auteurs aussi bien théoriquement qu'expérimentalement [203, 204, 168]. Une illustration de ce phénomène est présentée sur la figure 12.11(a) pour du BN hexagonal. Les rapports π^*/σ^* varient selon que les feuillets sont parallèles ou perpendiculaires au faisceau d'électrons. Cette variation observée le long des faisceaux peut être due à un effet d'anisotropie relié à une distribution aléatoire des domaines de nitrure de bore le long de la circonférence des nanotubes. Cet effet d'anisotropie est fortement atténué pour le signal B_K dans les nanotubes de nitrure de bore monofeuillet en raison de la taille de sonde utilisée (de l'ordre du nanomètre) qui moyenne toutes les orientations possibles du feuillet de h-BN qui forme le nanotube.

La seconde différence observée entre la structure fine du seuil B_K des nanodomains BN et des faisceaux de nanotubes de BN est au niveau du pic σ^* . D'une part, celui-ci est moins intense et moins piqué que celui observé pour des faisceaux de nanotubes de BN. D'autre part on observe une perte de la structuration des pics σ^* . Par ailleurs, cette perte de la structuration est également plus fortement observée au niveau du seuil N_K . Ces effets peuvent être attribués à de fins changements au niveau de la structure électronique due

à la présence de liaisons C-B et C-N à l'interface domaines BN/ réseau C. Le fait de voir que la structure fine de l'azote est plus perturbée que celle du bore implique une plus grande contribution de liaisons C-N par rapport aux liaisons C-B dans les interfaces. Ainsi, la jonction BN/C serait majoritairement composée de liaisons C-N. Cette tendance préférentielle d'avoir des liaisons C-N est cohérente avec la capacité de l'azote à s'incorporer plus facilement que le bore dans un réseau hexagonal graphitique et à l'énergie de liaisons C-N (2.83 eV) plus grande que C-B (2.59 eV).

Enfin, les structures fines des seuils B_K des nanodomains de BN en substitution se distinguent clairement de celles des zones BN amorphes tel qu'observé sur la figure 12.11(b). Ces dernières présentent un pic π^* fortement réduit et une perte totale de la structuration au niveau du pic σ^* . Une telle réponse n'a jamais été observée sur les faisceaux des nanotubes de type C-B-N, excluant par conséquent une quelconque contamination des nanotubes monofeuillet par une structure BN amorphe ou même d'agrégats borés accrochés en surface ou en intercalation dans les faisceaux des nanotubes.

12.4.3. Origine de la différence de contraste en HAADF

Des différences de contraste sont visibles dans les images en champ sombre annulaire (cf. figure 12.13(a), zones I et II). En règle générale, les contrastes d'une image HAADF sont fortement dépendants du numéro Z atomique moyen des éléments rencontrés par le faisceau d'électrons incident ou de l'épaisseur de la zone sondée ¹. Dans notre cas, si l'on raisonne en terme de Z, il est peu probable que les éléments B et N, très proches du carbone, agissent de façon aussi significative sur l'intensité du contraste. On peut donc supposer un effet d'épaisseur à moins qu'il n'y ait d'autres éléments en surface des faisceaux de nanotubes.

L'image HAADF de la figure 12.13(a) représente les faisceaux de nanotubes que nous avons précédemment étudiés. Une différence de contraste est observée sur ces faisceaux que nous signalons par les zones I et II. Au voisinage de ces contrastes le signal des éléments B et N est également observé. Cette différence de contraste peut donc être le résultat de la présence d'une entité BN en dépôt sur les faisceaux provoquant ce contraste alors dit d'épaisseur. Néanmoins, les analyses effectuées précédemment attestent de la substitution du C par des domaines de nitrure de bore. Une analyse plus étendue en énergie de 60 à 760 eV permet de distinguer respectivement à 99 et 532 eV les seuils d'absorption $L_{2,3}$ et K du silicium et de l'oxygène également présent dans les faisceaux des nanotubes. La figure 12.13(b, d) représente les cartes chimiques des éléments Si, O et B dans les zones I et II du faisceau. En raison de la faible section efficace de l'oxygène et de sa faible teneur, comme pour l'azote, la carte chimique de l'oxygène est bien moins résolue. Néanmoins, ces cartes chimiques montrent la corrélation entre le silicium et l'oxygène pour les deux zones I et II. On distingue également au voisinage de celles-ci la réponse du bore. Cependant, si l'on superpose le signal du bore à l'image HAADF (cf. image 12.13(HAADF+B)) pour la zone II, on observe clairement que le contraste de l'image HAADF est occasionné non pas par la présence de B (et donc implicitement de BN) mais les éléments Si et O. Ce même phénomène est observé lorsque l'on effectue un spectre-ligne sur la diagonale de la zone I. Le profil des concentrations des éléments C, B, N et Si et O est représenté sur la figure 12.13(d). Il montre la corrélation des éléments Si et O en bordure de la zone où sont présents les éléments B et N. En conclusion, la différence de contraste observée occasionnellement et de façon irrégulière sur les faisceaux de nanotubes serait induite par un composé de type oxyde de silicium localisé en surface des faisceaux de nanotubes. Cette impureté peut provenir du tube de quartz utilisé lors des synthèses par vaporisation laser.

12.4.4. Comportement séquentiel des domaines de BN

Outre le caractère ségréatif du bore et de l'azote sous forme de domaines de nitrure de bore de type sp^2 , un autre phénomène a été observé dans les faisceaux de nanotubes. Ces domaines ont la particularité d'être présents ponctuellement à différents endroits le long d'un même faisceau de nanotubes. Un exemple typique est illustré sur la figure 12.14. La zone analysée correspond à un faisceau de nanotubes de 50 nm de long et 12 nm de large. Chaque spectre de pertes d'énergie du spectre-image a été acquis avec une taille de sonde de l'ordre du nanomètre avec un pas de 8 Å et un temps d'acquisition de 300 ms. La carte chimique du bore, plus représentative que celle de l'azote en raison du signal bruité, de la zone du

¹Voir le paragraphe "Les modes d'acquisition" de la partie II

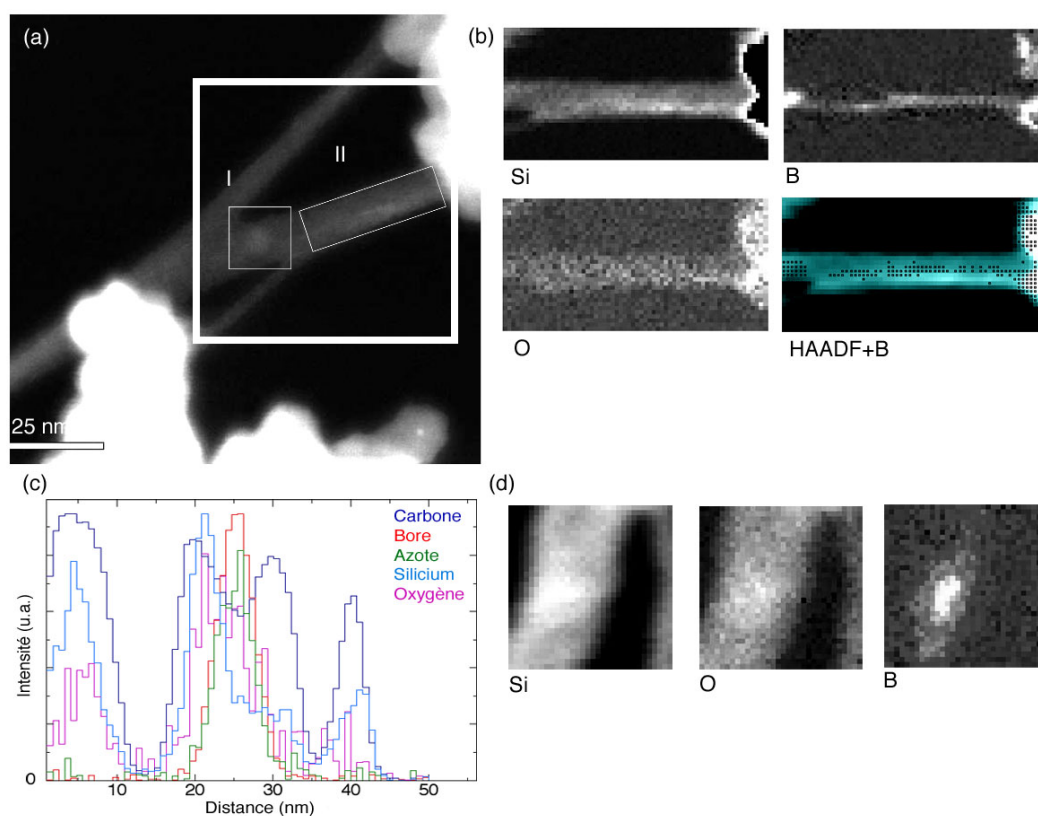


Fig. 12.13.: (a) Image HAADF de faisceaux de nanotubes présentant dans les zones I et II des différences de contraste en intensité. (b) et (d) sont respectivement les cartes chimiques des zones II et I du silicium, oxygène et bore. La carte HAADF + B de (b) est la superposition de la présence du bore (points noirs) sur la carte HAADF en couleur de la zone II. (c) représente le profil des concentrations des éléments C, B N et Si, O à travers la coupe en diagonale de la zone I (coin supérieur gauche à coin inférieur droit).

faisceau sondée est présentée sur la figure 12.14(b). On note la présence séquentielle de zones riches en bore. Ces zones sont associées sur l'image HAADF à des rectangles de $3 \times 9 \text{ nm}^2$ notés I, II, III, IV et V. Les spectres EELS de la figure 12.14(c) représentent, pour chaque zone, la somme de 44 spectres associés aux rectangles. Pour les zones I, III et V on note la présence des éléments C, B et N et dans les zones II et IV, seulement la présence de C. Une quantification élémentaire indique qu'une faible fraction des atomes de carbone a été substituée par des atomes de bore et d'azote. Ce comportement de substitution séquentielle concerne plusieurs nanotubes d'un même faisceau. De plus, la substitution dans ce cas est limitée à une zone beaucoup plus restreinte comparée au faisceau analysé précédemment (figure 12.9). Nous estimons ici la concentration en B et N de l'ordre de 3-4 % at. localement et inférieure à 2 % at. en moyenne, sachant que la limite de détection du bore avec le STEM est de 0.1-0.2 % at.

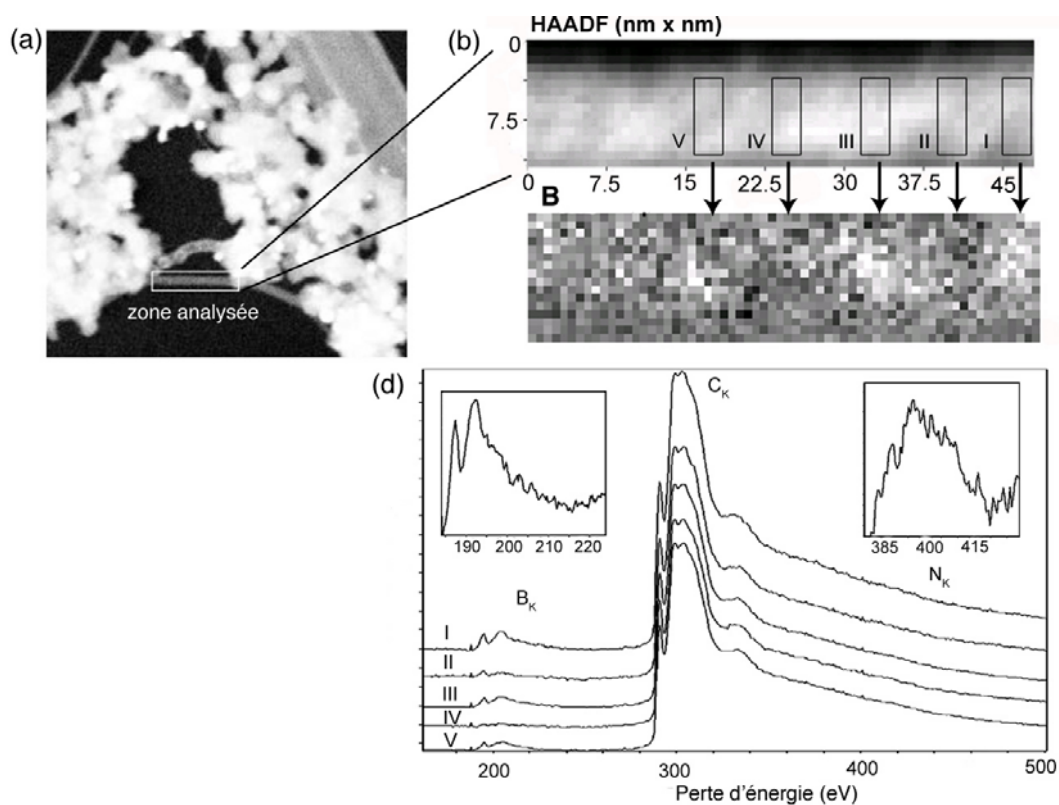


Fig. 12.14.: (a) Image HAADF d'un faisceau de nanotubes de type CB_xN_y synthétisés par vaporisation laser. Le rectangle montre la zone analysée ($50 \times 12 \text{ nm}^2$ en STEM). (b) Spectre-image de 64×16 pixels de la zone analysée avec un temps d'acquisition pour chaque spectre EELS de 300 ms, et carte chimique du bore. (c) Spectres EELS associés aux zones I, II, III, IV et V. Chaque spectre est la somme de 44 spectres d'une zone de $3 \times 9 \text{ nm}^2$ dans le faisceau. La concentration en B et N dans les zones I, III et V n'excède pas les 4 % at. localement.

12.4.5. Quel est le type d'arrangement de ces domaines ?

Nous proposons dans ce paragraphe de décrire un modèle d'arrangement de ces domaines dans un faisceau de nanotubes. On se réfère à l'analyse du faisceau de la figure 12.9(a) et à l'analyse effectuée sur les structures fines du bore et de l'azote des domaines riches en nitrure de bore et d'hybridation sp^2 (figure 12.11). Considérons l'aire I de la figure 12.9(b) où ces domaines ont été détectés. Ses dimensions sont de l'ordre de 3 nm de large (soit ~ 2 pixels) et 20 nm de long. L'analyse quantitative de la concentration en éléments C, B et N dans cette zone nous indique que seulement 10 % at. d'atomes de carbone ont été substitués par des atomes de bore (5 % at.) et d'azote (5 % at.). Si l'on considère que le nombre de

nanotubes présents dans le faisceau est inférieur à huit, le nombre de nanotubes projetés et analysés par le faisceau électronique dans l'aire I ne devrait pas excéder deux nanotubes dans le meilleur des cas. Si l'on émet l'hypothèse que la substitution n'a lieu que sur un des deux tubes, alors elle concerne 20 % des atomes de carbone dans la surface de 60 nm². Si l'on se réfère aux calculs semi-empiriques de motifs qui prennent en compte une ségrégation C/BN, deux configurations sont les plus stables énergétiquement [62]. Ces configurations sont représentées sur la figure 12.15 et ont la particularité de maximiser le nombre de liaisons C-C et B-N qui sont énergétiquement plus stables. La première configuration correspond à des bandes de nitrure de bore hexagonal entourant sous forme d'hélice les nanotubes. La deuxième est sous forme d'îlots de BN hexagonal.

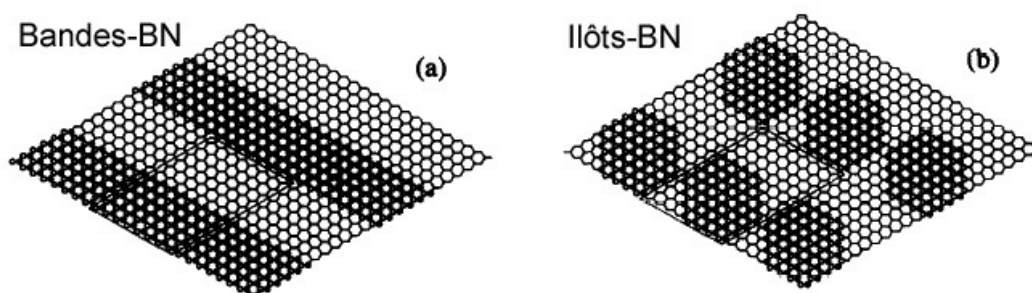


Fig. 12.15.: Configurations énergétiquement stables d'inclusions de BN dans un réseau hexagonal graphitique : bandes et îlots de BN [62].

A partir de ces hypothèses, on peut estimer le nombre d'atomes substitués dans les nanotubes détectés par la sonde. Compte tenu de la faible teneur en éléments B et N détectée et de la géométrie du système étudié, le nombre d'atomes de B et N en substitution dans le réseau hexagonal doit être relativement faible. En effet, si l'on considère que la sonde possède un diamètre équivalent ou proche du diamètre du nanotube, l'empreinte de celle-ci est telle que nous la représentons sur la figure 12.16(a). On peut alors déterminer la surface du nanotube recouverte par la sonde. Dans ce modèle, le nanotube est en configuration zig-zag et le rayon de la sonde (R_S) ainsi que du nanotube (R_T) sont des variables pouvant être modifiées.

La surface analysée par la sonde (S) est telle que l'on peut la décomposer en éléments de surface infinitésimaux (dS) tel celui représentée sur la figure 12.16(b) et d'expression :

$$S = 8 \int_0^{\pi/2} dS d\theta \quad (12.1)$$

où θ représente la longitude.

On considère un point M de coordonnées (x,y,z) sur la surface de l'empreinte de la sonde dont l'équation paramétrique dans un repère cartésien (cf. figure 12.16(c)) est telle que :

$$\begin{cases} x = R_S \sin \theta \\ y = \sqrt{R_T^2 - R_S^2 \sin^2 \theta} \\ z = R_S \cos \theta \end{cases}$$

On en déduit l'expression des dérivées correspondantes :

$$\begin{cases} dx = R_S \cos \theta d\theta \\ dy = (R_T^2 - R_S^2 \sin^2 \theta)^{-1/2} (-R_S^2 \sin \theta \cos \theta) d\theta \\ dz = -R_S \sin \theta d\theta \end{cases}$$

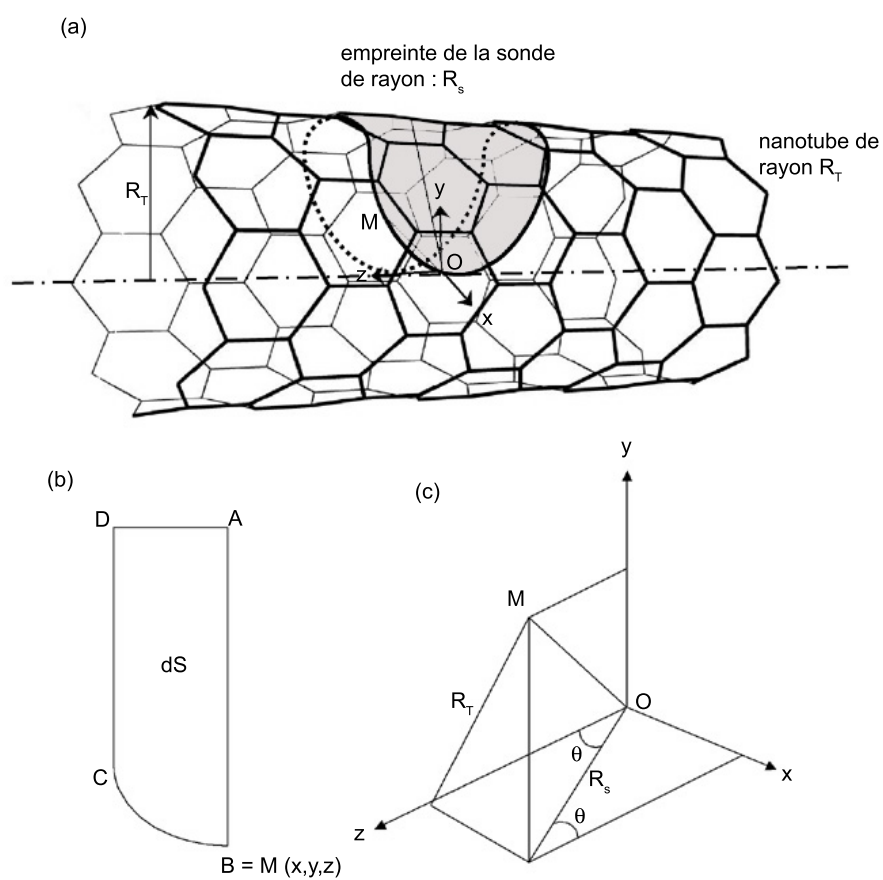


Fig. 12.16.: (a) Schéma représentant un nanotube monofeuillet de type zig-zag et l'empreinte de la sonde électronique à sa surface. (b) Représentation de l'élément de surface infinitésimal (dS) considéré et (c) sa description géométrique dans un repère cartésien.

La surface dS peut alors être calculée sachant que :

$$dS = \left(\frac{AB + DC}{2} \right) \times AD \quad (12.2)$$

où AB, DC et AD sont les normes des vecteurs correspondants :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{AB} &: (x, y - R_T, 0) \\ \overrightarrow{DC} &: (x + dx, y + dy - R_T, 0) \\ \overrightarrow{AD} &: (0, 0, d_z) \end{aligned} \quad (12.3)$$

Ainsi on en déduit la surface totale analysée par la sonde en fonction de son diamètre et de celui du nanotube. Sachant que sur une surface de 1 nm^2 pour une configuration de type zig-zag, on compte ~ 36 atomes, il est alors dénombré pour un nanotube et une taille de sonde de 1 nm de diamètre, 226 atomes. On se réfère à la quantification chimique décrite précédemment où dans une zone de 60 nm^2 la teneur en B est de 5 % at. et N est de 5 % at. en moyenne, teneur qui peut être atteinte dans une zone de 1 nm^2 détectée par une position de la sonde. Si l'on suppose qu'un seul nanotube possède cette teneur, on en déduit que seulement 11 atomes de B et 11 atomes de N répondent au minimum à l'excitation, ce qui explique le faible signal détecté. Ainsi, en fonction des deux configurations présentées précédemment, les domaines peuvent être constitués au minimum (pour un nanotube) d'une chaîne zig-zag constituée de 5 hexagones ou d'un îlot constitué de 6 hexagones.

12.4.6. Mécanisme de croissance proposé

Les résultats présentés précédemment nous permettent de proposer le modèle de structure présenté sur la figure 12.17. Le modèle est constitué de nanotubes monofeuillet arrangés en faisceau et présentant une alternance de domaines riches en BN, en substitution dans le réseau hexagonal, et de domaines de carbone pur. Ce paragraphe a pour but de proposer un mécanisme tenant compte de la présence de ces nano-domaines au sein d'une telle structure et de l'aspect séquentiel des domaines le long de l'axe d'un faisceau de nanotubes. Le modèle que nous proposons se réfère aux modèles phénoménologiques de croissance des nanotubes de carbone et de nitrure de bore monofeuillet synthétisés par voie laser (cf. partie I).

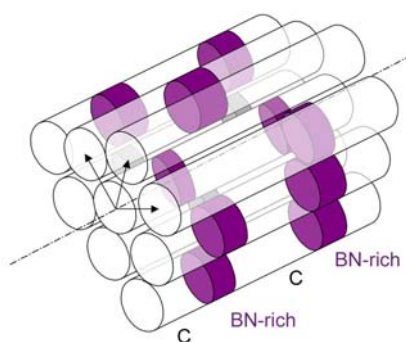


Fig. 12.17.: *Modèle d'un faisceau de nanotubes monofeuillet présentant des domaines riches en BN.*

Comme pour les nanotubes de carbone, la première phase du processus de vaporisation de la cible implique la formation de nanoparticules catalytiques liquides : nickel/cobalt (figure 12.18(a)). D'après les diagrammes de phase Métal/Carbone (M/C) et Métal/Bore (M/B) (cf. figures en annexe) le bore

et le carbone sont fortement solubles dans le nickel et le cobalt liquides à haute température [205]. Par conséquent, bien qu'il ne soit présent qu'en assez faible quantité comparé au carbone, le bore est préférentiellement incorporé dans les gouttelettes métalliques plutôt que de se condenser et former des particules de bore. Nous n'avons d'ailleurs pas observé de particules de bore dans les échantillons. La diminution de la température induite par le déplacement des particules dans le gradient de température entraîne la réduction de la limite de solubilité du carbone et du bore dans le mélange métallique et leur sursaturation dans les nanoparticules. Une fois sursaturées, les éléments C et B ségrègent en surface de la nanoparticule via un phénomène de diffusion. Cette ségrégation en surface des nanoparticules se justifie du fait de la faible énergie de surface du bore et du carbone par rapport à celle des métaux de transition (cf. tableau 12.3). Par ailleurs, la pression de vapeur à l'équilibre autour d'une particule sphérique augmente avec la courbure de la particule (effet Kelvin), accentuant la formation d'agrégats à la surface de l'alliage Ni/Co.

	Energie de surface ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	Température $^{\circ}\text{C}$
Graphite	150	1500
Bore	1060	2077
Nickel (liquide)	1500	1500
Cobalt (liquide)	1500	1500

Tab. 12.3.: Energies de surface des éléments C et B comparées aux métaux de transitions Ni et Co [205, 58] .

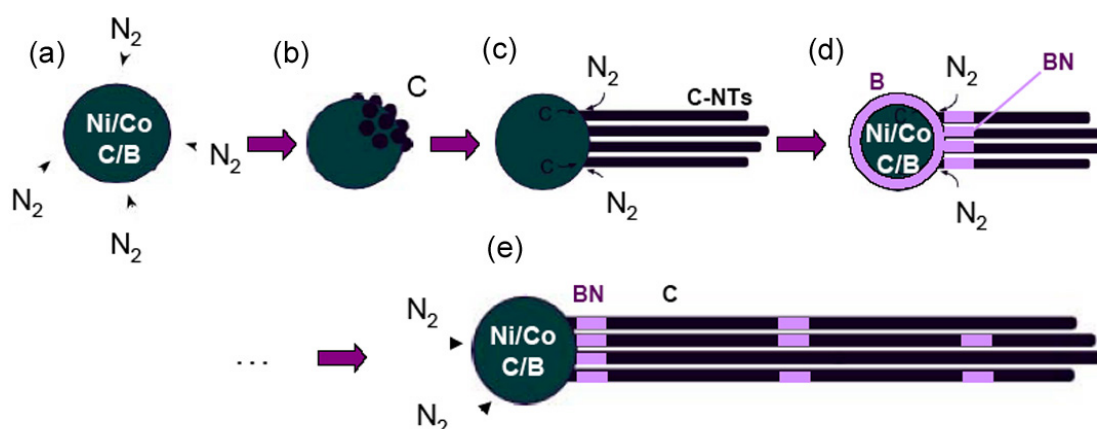


Fig. 12.18.: Scénario dérivé des mécanismes de croissance des NTs-C et NTs-BN pour les nanotubes monofeuillet de type C-BN.

Le carbone est supposé ségréger le premier pour deux raisons. D'une part, il est fortement concentré dans le milieu réactif et présente une plus faible solubilité dans le Ni et Co comparé au bore. D'autre part, le diagramme de phase ternaire B-C-N indique que si la concentration en carbone est importante sous une pression en azote suffisante, alors la première phase qui apparaît lors du refroidissement d'un tel système en équilibre est le graphite [206, 207]. Cela est une conséquence directe du fait que la composition considérée dans notre étude est du côté de l'eutectique riche en carbone dans le diagramme de phase C-BN. Une fois expulsé, le carbone cristallise à la surface de la nanoparticule entraînant la formation de germes de nanotubes tels qu'observés pour des nanotubes de C pur (cf. figure 12.18(b)).

La croissance se poursuit à travers l'approvisionnement en atomes de carbone à la base du nanotube et à la formation de liaisons C-C, plus stables énergétiquement que des liaisons C-N (figure 12.18(c)). Ce mécanisme est assuré jusqu'à ce que le bore ségrége en surface de la particule (figure 12.18(d)). Ce phénomène s'appuie sur les analyses chimiques réalisées par STEM sur des nanoparticules de Ni/Co ayant

initié la croissance de nanotubes. Une représentation de ce phénomène est illustrée sur la figure 12.19(a). Les observations ont mis en évidence la présence de précipités de bore sous la forme d'oxyde recouvrant partiellement la surface des particules Ni/Co (figure 12.19(b)). Cette forme oxydée du bore en surface est probablement due à l'oxydation du bore en fin de synthèse, lors de la mise à l'air du réacteur.

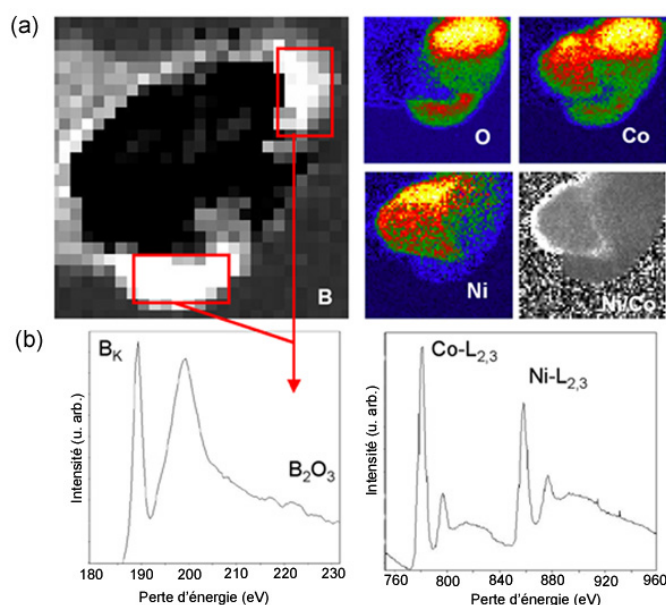


Fig. 12.19.: (a) Cartes chimiques des éléments bore (B), oxygène (O), nickel (Ni), cobalt (Co) et Ni/Co obtenues à partir d'un spectre-image de 64×64 pixels acquis sur une nanoparticule de $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ayant initié la croissance de nanotubes de type CB_xN_y par vaporisation laser. (b) Spectres EELS des seuils K du bore et des seuils L_{2,3} des métaux de transitions Ni et Co constituant la nanoparticule.

Une fois en surface de la particule, le bore est fortement réactif. En raison de la plus grande stabilité énergétique des liaisons B-N que B-C, le bore va immédiatement réagir avec l'azote gazeux au lieu de s'incorporer directement dans le réseau graphitique. Cette réaction induit l'incorporation d'atomes d'azote dans les sites actifs à l'interface particule/NTs, et à la formation d'un réseau hexagonal de type BN (figure 12.18(e)). Le grand accord ($\sim 3\%$ d'écart) des paramètres de maille d'un réseau hexagonal composés d'atomes de carbone et d'une alternance d'atomes de bore et azote facilite la substitution et la présence de jonctions de type C/BN. Une fois que le bore en surface de la particule est épuisé, le processus est réitéré avec l'approvisionnement des nanotubes en atomes de carbone. Les nanodomains BN se forment à chaque apparition du bore en surface de la particule et permet ainsi d'expliquer le caractère séquentiel des domaines observé le long d'un faisceau de nanotubes.

Bien que les calculs théoriques de Nozaki et Itoh aient prédit la stabilité d'une phase ternaire BC_2N , le phénomène de ségrégation C-BN est attendu d'après le diagramme de phase ternaire C-B-N (cf. Annexe A) [62]. La présence séquentielle des domaines de BN le long des faisceaux de nanotubes est très voisine des microstructures de type eutectique orienté où la séparation en domaines de chaque phase solide est observée au front de solidification de la phase liquide à la température d'un plateau eutectique. Le diagramme de phase théorique C-BN (cf. Annexe A) apporte de fortes preuves d'une telle solidification eutectique de la phase liquide/gazeuse en une phase graphite et une phase BN hexagonale [206]. Les propriétés de ce diagramme de phase ont déjà permis d'expliquer les morphologies de croissance de nanotubes multifeuillets hétéroatomiques synthétisés par voie haute température (arc électrique). Les nanotubes ainsi synthétisés présentent une alternance de feuillets de carbone pur et de nitrure de bore selon la séquence C/BN/C [20]. Dans ce cas particulier, la ségrégation induite par la transformation eutectique en domaine C et BN n'est pas longitudinale mais radiale et fait intervenir un front de solidification

planaire.

12.5. Conclusions

Cette étude montre la faisabilité de pouvoir synthétiser de façon directe des nanotubes de type CB_xN_y monofeuillet. La synthèse a eu lieu à très haute température par vaporisation laser CO_2 d'une cible de composition C :B :Ni/Co. Les analyses chimiques résolues spatialement ont permis de mettre en évidence la ségrégation des éléments C et B+N en nanodomains dispersés de façon séquentielle le long des faisceaux. Les nanodomains de BN possèdent des dimensions qui n'excèdent pas les quelques nm^2 et substituent moins de 10 % at. localement et 5 % at. en moyenne d'atomes de carbone sur un même faisceau. Le modèle de nanotubes à motifs C/C-BN est prédit pour être la conséquence directe d'une ségrégation de phase existante à l'équilibre entre le graphite et le h-BN. Les observations appuient un mécanisme de croissance régi par la solidification d'une phase catalytique liquide comme pour le modèle V-L-S des NTs-C monofeuillet. Les séquences de domaines de type BN alternant avec de longs segments de liaisons C-C le long de l'axe de croissance des nanotubes est probablement le résultat d'une séparation de phase au front de solidification.

13. Nanotubes multifeuillets de type CB_xN_y synthétisés par vaporisation laser

Contents

13.1. Influence de la composition de la cible vaporisée	203
13.1.1. Analyses structurales	203
13.1.2. Analyses chimiques des cibles C :B à 95 :5%	204
13.1.3. Analyses chimiques des cibles C :B à 70 :30%	206
13.2. Discussion concernant la croissance des MWNTs - laser	215

Objectif et démarche Dans le chapitre précédent nous avons démontré la possibilité de synthétiser des nanotubes monofeuillet de type C-B-N à l'aide de la technique de vaporisation laser. L'étude des sous-produits des synthèses a également révélé la présence de nanotubes multifeuillets principalement dans les échantillons récupérés au niveau de la plaque de tantale. L'objectif de ce chapitre est d'étudier leur structure et leur composition ainsi que les conditions de leur formation.

13.1. Influence de la composition de la cible vaporisée

Une description détaillée de la composition des cibles vaporisées ainsi que des conditions de synthèses sont répertoriées dans les tableaux 12.1 et 12.2 du chapitre 12 de cette même partie.

13.1.1. Analyses structurales

Cibles C :B à 95 :5 % et 90 :10 % Les nanotubes multifeuillets provenant de la vaporisation des cibles 95 :5 et 90 :10 présentent de nombreuses similitudes. Ils sont de type bambou et présentent un large diamètre interne qui souligne le faible nombre de nanotubes concentriques. Des images représentatives des nanotubes présents dans ces échantillons est donnée sur la figure 13.1. Les nanoparticules ayant initié la croissance se retrouvent pour la plupart encapsulées au bout des nanotubes et possèdent un diamètre moyen compris entre 20 et 100 nm. Une étude statistique a été réalisée sur l'échantillon provenant de la vaporisation de la cible C :B à 95 :5 %. La statistique concerne plus de 70 nanotubes. Les diamètres internes et externes valent respectivement en moyenne 18 ± 7 nm et 26 ± 11 nm, pour en moyenne 14 feuillets. Il existe également quelques rares cas où les nanotubes exhibent des diamètres externes compris entre 50 et 100 nm.

Cible C :B à 70 :30 % Les nanotubes obtenus à partir de la vaporisation de la cible C :B à 70 :30 % présentent une morphologie totalement différente. Les analyses structurales par TEM montrent que ces nanotubes sont relativement courts (de l'ordre de la centaine de nanomètres au maximum) et ne présentent aucun compartiment (cf. figure 13.2, tubes signalés par les flèches noires). Ils exhibent en majorité des nanoparticules piégées à une de leur extrémité et leur diamètre externe avoisine 14 nm. Les nanotubes semblent avoir émergé de ces particules. Les observations montrent en effet, que la croissance des nanotubes est perpendiculaire à la surface des particules et que le diamètre des nanotubes est inférieur à celui des particules, contrairement aux MWNTs issus des cibles à 95 :5 et 90 :10 où le diamètre de la particule conditionne le diamètre interne du tube. Cette observation avait déjà été faite par R. Arenal pour des nanotubes de BN multifeuillets [167]. On note également sur les images TEM de la figure 13.2,

la présence dans les échantillons d'une quantité non négligeable de nanoparticules seules ou encapsulées, des coques et la présence de plaquettes.

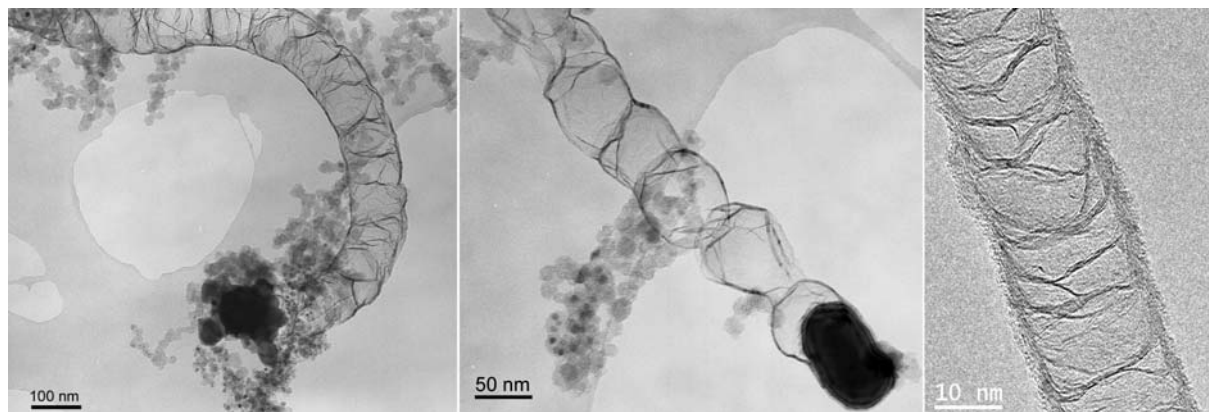


Fig. 13.1.: Images TEM représentatives de la qualité de l'échantillon synthétisé par vaporisation laser d'une cible C :B à 95/5 % et 90 :10%.

13.1.2. Analyses chimiques des cibles C :B à 95 :5%

La figure 13.3(a) présente l'image d'un nanotube multifeuillets de type bambou caractéristique de l'échantillon, sur lequel ont été réalisées les analyses chimiques que nous présentons par la suite. Le MWNT possède un diamètre externe de 37 ± 1.5 nm et un diamètre interne de 21 ± 1.5 nm. Le spectre-image enregistré a consisté à balayer une zone du MWNTs avec une sonde de l'ordre du nanomètre, avançant par pas de 0.8 nm et avec un temps d'acquisition par spectre de 300 ms. La somme des spectres EELS enregistrés sur cette zone montrent la présence des éléments B, C, N, dont les seuils d'absorption sont respectivement situés autour de 188 eV, 284 eV, 401 eV. Les cartographies chimiques de la figure 13.5 obtenues à partir du spectre-image, suivant la méthode décrite dans la partie II, reflètent la distribution spatiale de ces éléments. Contrairement au cas des MWNTs de type CB_xN_y synthétisés par CVD aérosol (cf. chapitre 11), ces cartes chimiques ne montrent pas de localisation préférentielle des éléments dans les feuillets externes du tube. Il apparaît plutôt une répartition homogène de C, B et N sur l'ensemble des feuillets constituant le nanotube. Une quantification élémentaire réalisée sur ce tube donne un rapport N/ B voisin de 2 et un pourcentage atomique de B et N compris respectivement entre 5-9 % at. et 10-13 % at. en moyenne.

La figure 13.4(a) représente l'évolution à trois dimensions des spectres EELS enregistrés perpendiculairement à l'axe du nanotube suivant le mode spectre-ligne. Cette représentation à 3D nous permet de nous rendre compte de la distribution des éléments et de l'évolution des structures fines à travers les feuillets constituant le nanotube. Il apparaît une tendance générale des seuils C_K à conserver un état d'hybridation sp^2 caractérisé par la présence du pic intense π^* à 285 eV et de la structuration au niveau de la bande σ^* (cf. figures 13.3(b) et 13.4(a)). Les structures fines au voisinage du seuil attestent également de l'état d'hybridation sp^2 des atomes de B et N, soit les transitions $1s \rightarrow \pi^*$ et $1s \rightarrow \sigma^*$. Ces signatures sont très similaires à ce qui avait été obtenu sur des nanotubes de nitrure de bore [167] et sur du BN hexagonal, suggérant fortement la substitution du carbone par des atomes de B et N dans le réseau hexagonal graphitique.

Une analyse fine du seuil K de N a été menée par comparaison avec l'étude réalisée dans le cas des MWNTs- CB_xN_y synthétisés par CVD aérosol. Dans le chapitre 11 (figure 11.10) nous avons vu que la position du pic π^* et la structuration de la bande σ^* étaient très sensibles à l'environnement chimique de N. Dans le cas des MWNTs- CB_xN_y synthétisés par vaporisation laser, la signature est très proche de la

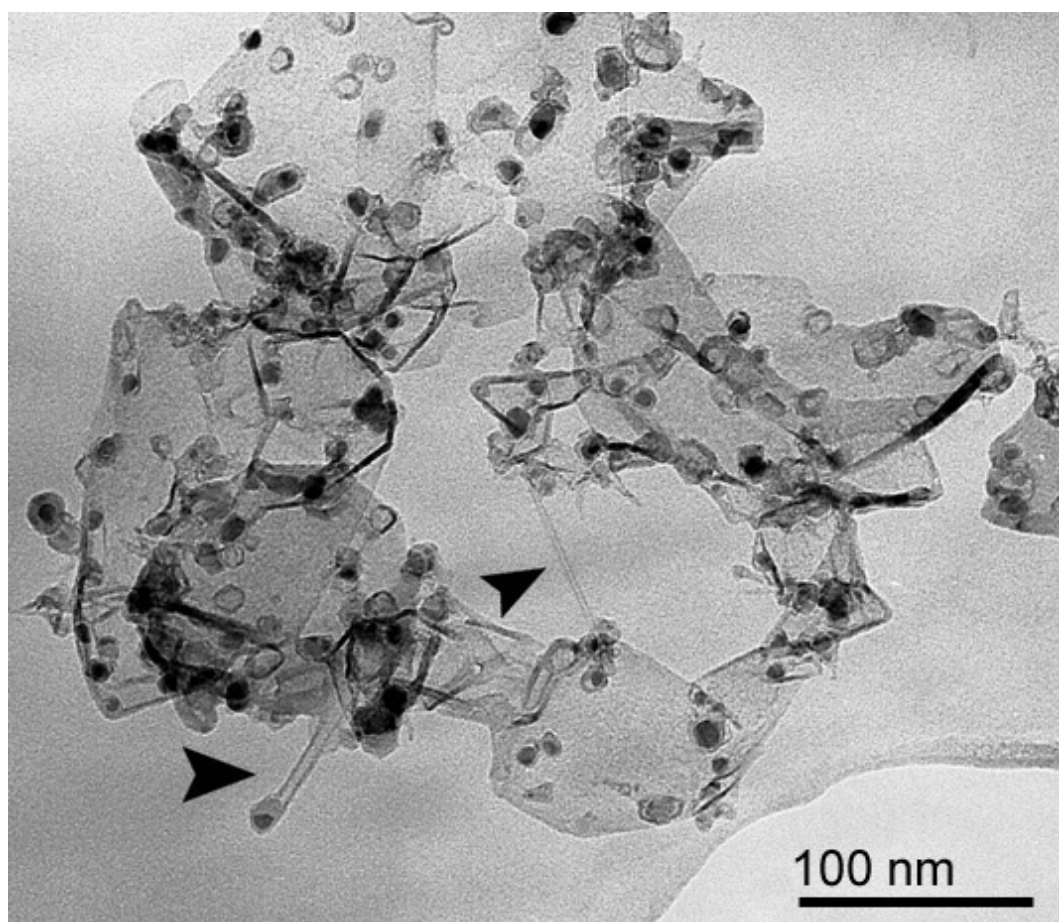


Fig. 13.2.: *Images TEM représentatives de la qualité de l'échantillon synthétisé par vaporisation laser d'une cible C :B à 70 :30%.*

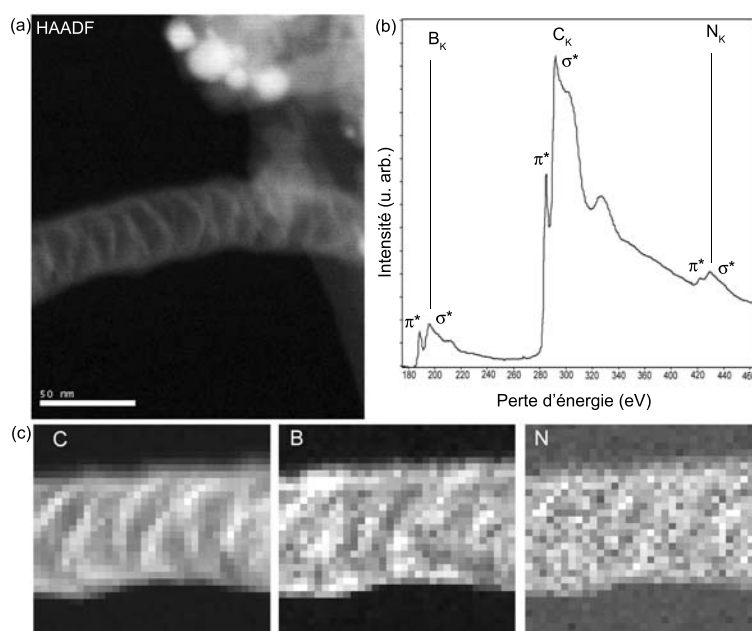


Fig. 13.3.: (a) Image HAADF d'un MWNT sur lequel ont été réalisées les analyses en STEM. (b) Spectre EELS correspondant à la somme des spectre EELS acquis pour chaque position de la sonde du spectre-image effectué sur le tube. (c) Cartes chimiques des éléments C, B et N obtenues à partir du spectre-image.

signature observée pour des feuillets riches en liaisons C-N graphitique comme l'atteste la position du pic π^* à 401 eV et la perte de la structuration de la bande σ^* (position V de la figure 11.10(b)). On note cependant la contribution de l'azote en hybridation sp^2 avec le bore comme en atteste la présence du pic à 402 eV. La quantification élémentaire apporte une teneur en N en moyenne deux fois plus élevée que celle des atomes de bore dans le MWNT entraînant ainsi une forte contribution d'une signature de type C-N. Par conséquent, les signatures des structures fines des seuils K du bore et de l'azote attestent de la présence de liaisons B-N.

En conclusion, les analyses chimiques effectuées localement avec une sonde nanométrique ont montré que ces MWNTs étaient de type CB_xN_y . De plus, les feuillets sont constitués de petits domaines de BN hexagonal en substitution dans le réseau hexagonal graphitique. Nous n'observons aucune localisation préférentielle de ces domaines qui sont distribués de façon homogène sur l'ensemble des feuillets constituant le nanotube. Les structures fines du bore sont très peu affectées par rapport à du BN pur contrairement à celle de l'azote. En effet, le rapport moyenné de $N/B = 2$ sur l'ensemble du tube et l'allure du seuil K de N indiquent que les domaines de BN se forment en favorisant les liaisons C-N aux interfaces et que très probablement une fraction de l'azote se trouve en substitution dans le réseau du carbone.

13.1.3. Analyses chimiques des cibles C :B à 70 :30%

13.1.3.1. Cas des plaquettes et coques

La figure 13.5 présente les images HAADF à grandissement croissant d'une zone de l'échantillon. Cette zone de $90 \times 90 \text{ nm}^2$ a fait l'objet d'une analyse chimique par EELS en mode spectre-image. Une collection de 4096 spectres EELS ont été enregistrés sur le spectre-image. La taille de la sonde est de l'ordre du nanomètre et avance par pas de 1.4 nm avec un temps d'acquisition par spectre de 100 ms et une dispersion en énergie de 0.5 eV. Les spectres EELS enregistrés sur cette zone montrent la présence des éléments B, C, N et Co, dont les seuils d'absorption sont respectivement situés à 188 eV, 284 eV, 401 eV et 779 eV. Les cartographies chimiques de la figure 13.5 obtenues à partir du spectre-image reflètent la distribution

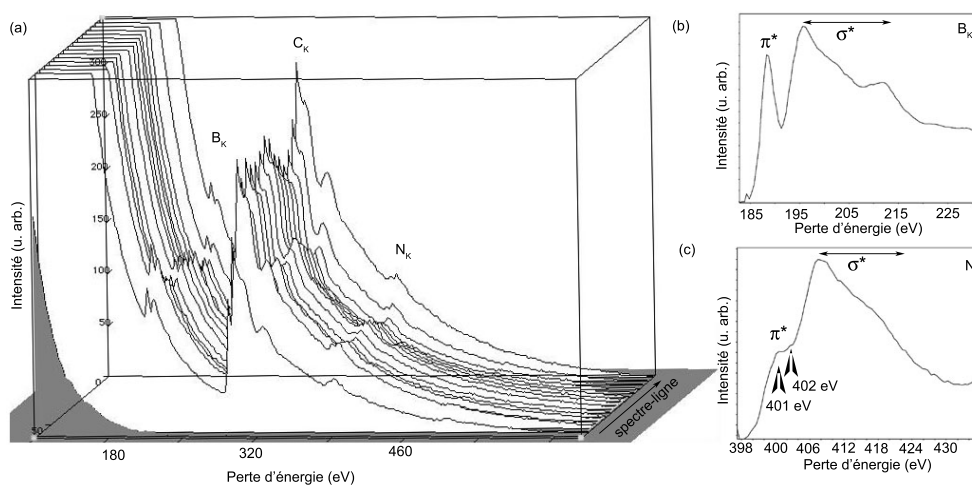


Fig. 13.4.: (a) Représentation 3D de l'évolution des spectres EELS enregistrés perpendiculairement à l'axe du nanotube de la figure 13.3(a). (b) et (c) sont respectivement les structures fines au niveau du seuil K de B et N.

spatiale de ces éléments. La plage en énergie varie de 160 à 820 eV, ce qui nous a limité dans la détection du signal du silicium et du nickel dont les premiers seuils d'absorption L₃ sont respectivement situés autour de 99 eV et 855 eV.

Une analyse des cartes chimiques et de l'image HAADF de la zone considérée montre d'une part que les nanoparticules, présentant un fort contraste en HAADF, sont vraisemblablement des nanoparticules contenant du cobalt. D'autre part, ces nanoparticules de quelques nanomètres de diamètre semblent également contenir du bore en plus grande quantité comme l'atteste la carte chimique du B. On notera également la présence de façon corrélée du carbone et de l'azote dans les zones entourant les particules et également au niveau de la plaquette. La présence d'oxygène est également détectée en faible quantité et est répartie de façon inhomogène dans l'échantillon. Cette présence d'oxygène est peu surprenante. Elle peut provenir de l'oxydation des particules métalliques, ou de la présence d'oxyde de silicium ou de bore, sachant que le bore est fortement oxophile.

Une analyse plus locale de la signature des éléments présents en différentes zones du spectre-image a été réalisée. Notre analyse s'est essentiellement concentrée sur la signature des seuils K du bore, carbone et de l'azote. Les zones d'intérêt sont numérotées de I à IV sur la figure 13.6(a). Elles correspondent pour la plupart à des zones où le signal du bore a été enregistré comme le montre la carte chimique du bore de la figure 13.5. Les spectres EELS représentatifs de ces zones sont présentés sur la figure 13.6(b). On note pour les zones I et II, la présence simultanée des éléments C, B et N avec une plus forte proportion de B et N dans la zone II. Dans les zones III et IV, apparaissent seulement les seuils d'absorption K du bore et du carbone avec une plus forte teneur en B dans la zone IV. Les trois seuils K des éléments C, B et N présentent les pics caractéristiques d'un état d'hybridation sp², soit le pic π* correspondant aux transitions des électrons 1s vers la bande π*, et le pic σ* correspondant aux transitions 1s → σ*. Ces transitions, pour le cas du carbone, attestent de son état graphitique. Pour l'azote, sa faible concentration associée à la faible valeur de sa section efficace d'ionisation, rend l'acquisition de structures fines avec un bon rapport signal sur bruit difficile. Pour ce qui est du signal du bore, on note une différence non négligeable au niveau de la forme du seuil d'absorption. Cette différence entre les zones I, II et les zones III, IV peut nous renseigner sur la conformation chimique du bore dans les zones en question.

Nous avons donc entrepris une étude détaillée des structures fines sur les signaux d'absorption du bore qui sont extrêmement sensibles à l'environnement chimique et structural des atomes de bore sondés. La figure 13.7(a) présente les structures fines de référence des seuils K du bore enregistrées sur du BN

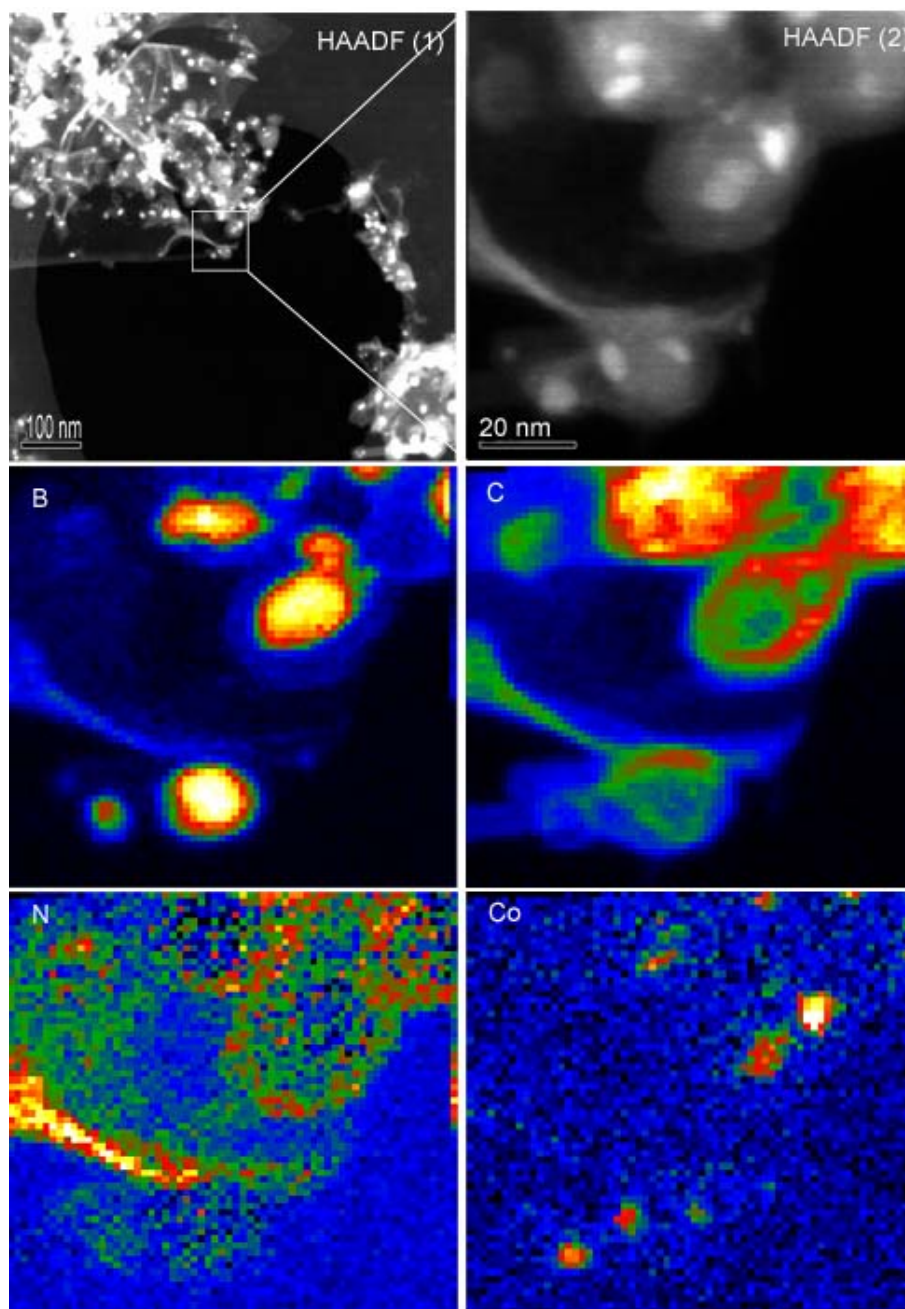


Fig. 13.5.: *En niveaux de gris : Images HAADF de la zone sondée dans l'échantillon. Elle correspond à une zone de $90 \times 90 \text{ nm}^2$. Une collection de 4096 spectres de pertes d'énergie ont été enregistrés sur cette zone avec un temps d'acquisition par spectre de 100 ms. En couleur : sont représentées les cartes chimiques correspondant aux éléments B (bore), C (carbone), N (azote) et Co (cobalt) obtenues à partir du spectre-image.*

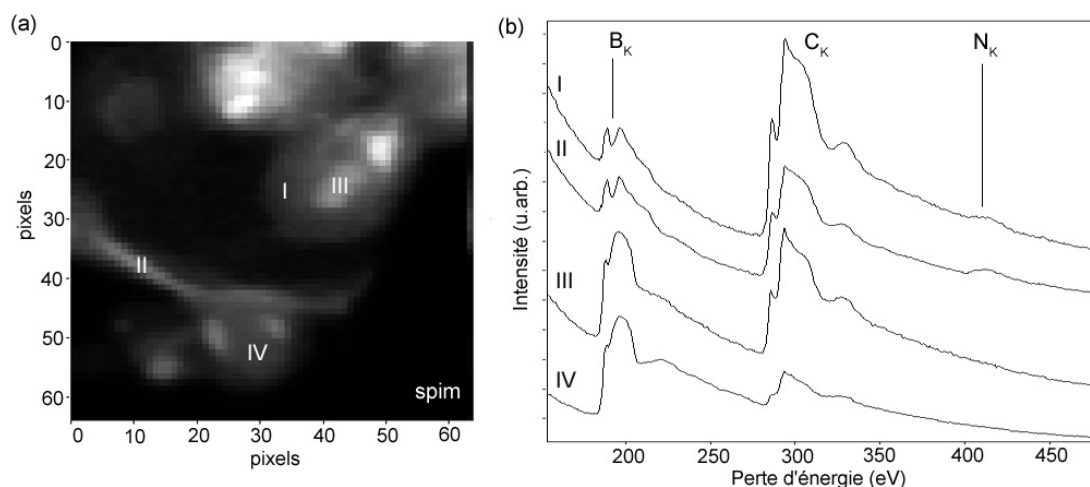


Fig. 13.6.: (a) Spectre-image de 64×64 pixels de la zone considérée à la figure 13.5. Sont numérotées de I à IV, les zones d'intérêt correspondant aux spectres EELS en (b). Ces spectres EELS présentent les signatures pour la plupart des seuils K du bore, carbone et azote et une différence notable au niveau du seuil B_K .

hexagonal selon deux orientations, de l'oxyde de bore (B_2O_3), du carbure de bore (B_4C) et du bore pur. Les structures fines manifestent des différences significatives qui nous permettent de discriminer de façon assez précise les différents environnements du bore dans les zones d'intérêt. Les figures 13.7(b) représentent deux seuillages effectués sur la carte chimique du bore selon les deux types de signatures B_K observées à la figure 13.6(b). On fera alors allusion au bore de type 1 (zones III et IV) et au bore de type 2 (zones I et II). Les spectres EELS générés par la somme des spectres EELS provenant des pixels des seuillages sont présentés à la figure 13.7(c). Les structures fines du seuil K du bore ont en commun la position du pic π^* à 191.8 eV et une transition $1s \rightarrow \sigma^*$ à 199 eV. Cependant l'allure du signal du bore type 1 avec le signal du bore type 2 possède de nombreuses différences. D'une part, il y a une perte en intensité au niveau du pic π^* pour le signal du bore type 1 et une perte de la structuration et de la largeur en énergie de la bande σ^* . Il nous est cependant possible d'attribuer assez facilement la signature du bore de type 2 à celui du BN hexagonal. L'assignation du seuil B_K pour le bore de type 1 est moins évidente. La position du pic π^* possède la même valeur en énergie que celui du BN hexagonal. Cette contribution peut être due à la superposition incohérente de feuillets de h-BN entourant la particule de bore pur ou de carbure de bore dont la signature est relativement proche. Nous pouvons également nous interroger sur la signature d'un intermétallique de type Co(Ni)-B. Celui-ci peut exister sous la forme de BCo, BCO_2 et BCO_3 si l'on considère le diagramme de phase Co-B [205]. Il n'existe cependant pas à notre connaissance de spectres EELS de référence pour des intermétalliques de type Co(Ni)-B pouvant être comparé à notre signal.

En conclusion, la zone sondée par EELS en mode spatialement résolu nous a permis de déterminer la nature des sous produits de synthèse observés lors des analyses par HRTEM. Ces produits issus de la vaporisation d'une cible C :B :Ni :Co contiennent des plaquettes graphitiques constituées de domaines de BN en hybridation sp^2 . Les nanoparticules catalytiques de nickel (et cobalt) n'ayant pas initié la croissance des nanotubes se retrouvent encapsulées par des feuillets de type C-B-N. On trouve également des zones contenant des teneurs en bore de l'ordre de 30 % at. dont le signal est très similaire à celui du bore pur et du carbure de bore. Il reste cependant difficile de conclure quant à la nature de ce composé sachant que ces particules borées peuvent contenir la superposition incohérente du C graphitique et du BN-hexagonal provenant des feuillets encapsulant ces particules ou des plaquettes en superposition.

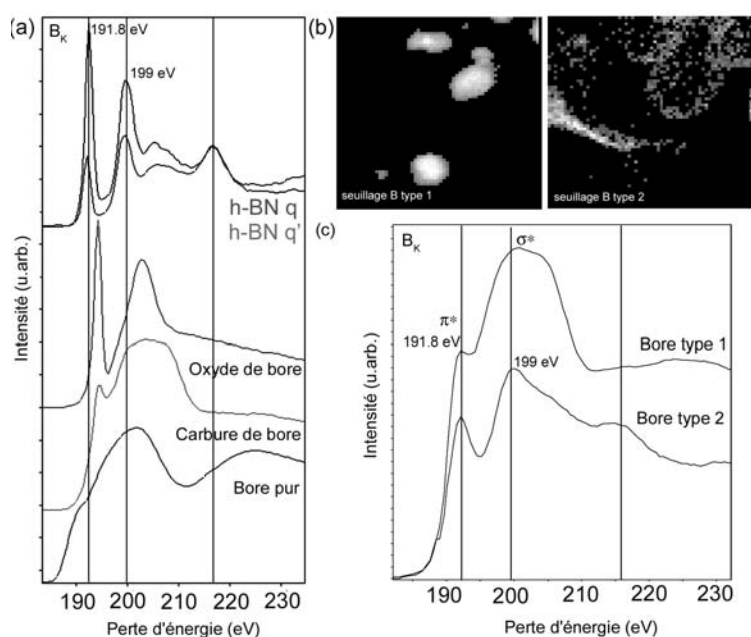


Fig. 13.7.: (a) Structures fines des seuils K du bore selon différents états chimiques et orientations (q : faisceau \parallel feuillets, q' : faisceau \perp feuillets) pour des composés de références. (b) Cartes chimiques du bore pour les deux types de signatures observées comme l'atteste l'allure des structures fines correspondantes en (c).

13.1.3.2. Cas des nanotubes et nanoparticules

Les nanotubes présents dans l'échantillon ont fait l'objet d'une étude équivalente. Nous présentons sur la figure 13.8 les images HAADF en niveaux de gris de la zone d'intérêt. Il s'agit d'un nanotube multifeuillets de diamètre interne et externe respectivement de 4.5 nm et 13.4 nm. On estime à 14 le nombre de feuillets constituant le nanotube. Celui-ci présente à son extrémité deux nanoparticules, une piégée dans le canal de dimension 4.5 x 14.9 nm et une encapsulée à l'extrémité du tube de 16.4 nm de diamètre. La zone sondée par EELS en mode spectre-image correspond à une zone de 95.5 x 47.7 nm. Une collection de 2048 spectres EELS ont été enregistrés sur le spectre-image. La taille de la sonde est de l'ordre du nanomètre et avance par pas de 1.5 nm avec un temps d'acquisition par spectre de 100 ms et une dispersion en énergie de 0.5 eV. Les spectres EELS enregistrés sur cette zone montrent la présence des éléments B, C, N et Co. Une représentation de la distribution spatiale de ces éléments est donnée par les cartes chimiques de la figure 13.8. Pour les mêmes raisons que nous avons invoquées dans la section précédente, la plage en énergie utilisée ne nous permet pas de détecter les signaux du silicium et du nickel.

Une analyse des cartes chimiques montre d'une part que le nanotube est constitué des éléments C, B et N et d'autre part, que la nanoparticule encapsulée à l'extrémité du nanotube est à la fois constituée des éléments Co et B contrairement à la particule piégée dans le canal qui elle est majoritairement constituée d'atomes de Co. Par ailleurs, une superposition des cartes chimiques du B et du Co montrent que ces deux éléments ne sont pas répartis de façon homogène dans la particule mais qu'il y a une forme de ségrégation avec le Co situé plus près du canal du tube alors que le bore est plutôt en bout du tube. Par ailleurs, outre la possibilité d'avoir un effet de l'épaisseur, l'image HAADF rend compte de cette ségrégation avec un contraste plus prononcé au niveau de la zone de la particule proche du canal où le Co est majoritaire.

On s'intéresse alors à différentes zones de l'échantillon numérotées de I à IV telles qu'indiquées sur la figure 13.9. La zone I correspond à la nanoparticule encapsulée à l'extrémité du nanotube. Les zones II et III correspondent respectivement à des zones où la sonde électronique est parallèle et perpendiculaire aux

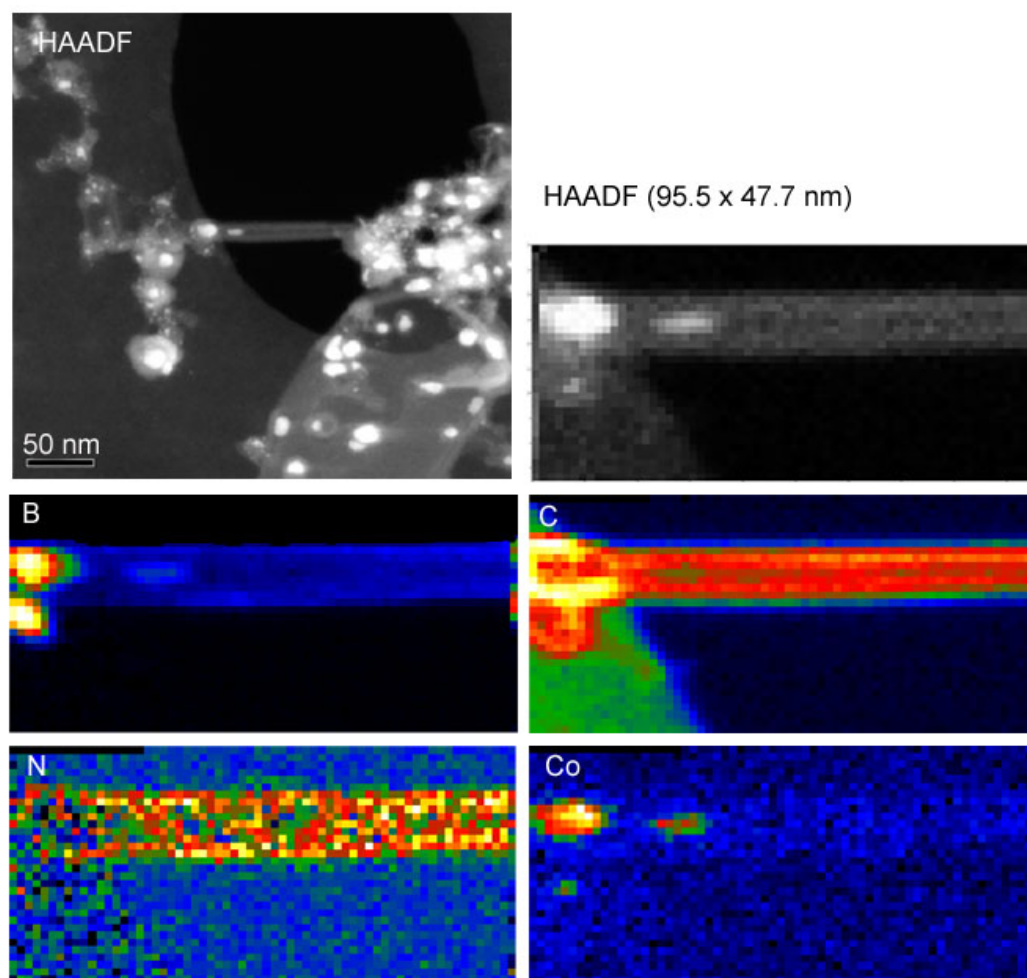


Fig. 13.8.: *En niveaux de gris : Images HAADF d'un nanotube multifeuillets et de nanoparticules encapsulées. La zone sondée correspond à une zone de $95.5 \times 47.7 \text{ nm}^2$. Une collection de 2048 spectres de pertes d'énergie ont été enregistrés sur cette zone avec un temps d'acquisition par spectre de 100 ms et un pas de 1.5 nm. En couleur : sont représentées les cartes chimiques correspondant aux éléments B (bore), C (carbone), N (azote) et Co (cobalt) obtenues à partir du spectre-image.*

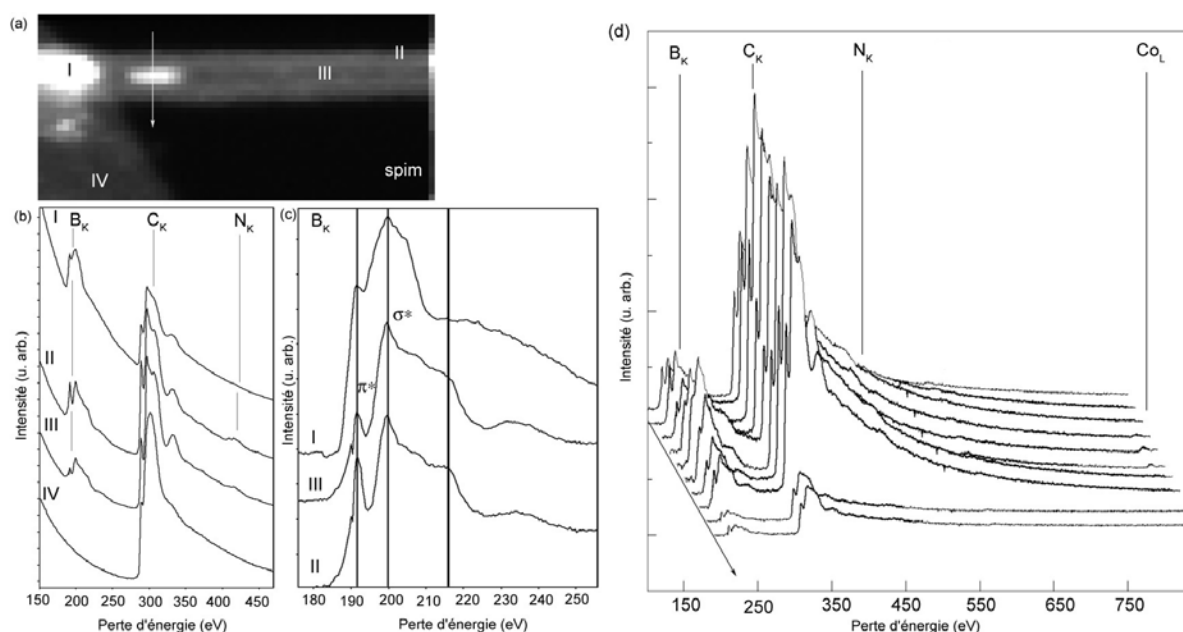


Fig. 13.9.: (a) Spectre-image où sont numérotées de I à IV les zones d'intérêts. (b) Spectres EELS représentatifs des zones I à IV. (c) Structures fines des seuils K du bore des zones I à III. (d) Représentation à 3D de l'évolution des spectres EELS enregistrés le long de la ligne représentée par une flèche blanche en (a).

feuillets constituant le nanotube. Enfin, la zone IV correspond à la zone de carbone amorphe intrinsèque à la grille de microscopie. Les spectres EELS représentatifs de ces zones d'intérêt sont présentés sur la figure 13.9(b). Le spectre de la nanoparticule (numéroté I) indique en accord avec les cartes chimiques la présence d'atomes de C et B mais également de Co (cf. carte chimique Co à la figure 13.8). Le spectre EELS de la zone IV est conforme avec la réponse d'un film mince de carbone amorphe comme l'atteste la signature du seuil K du carbone qui présente une perte de la structure fine au niveau du pic π^* et de la bande σ^* . L'allure des seuils K du carbone pour les trois autres zones reste très semblable à celui du C graphitique en hybridation sp^2 . Le seuil K de l'azote pour les zones II et III est visible même s'il est très faible en raison de la faible teneur en N dans ces zones et de sa faible section efficace. Une quantification élémentaire de la teneur en N dans ces zones n'excède pas localement 5 % atomique, alors qu'elle peut atteindre 9 % at. pour le bore. La structure fine au voisinage du seuil K de l'azote est caractéristique d'un atome d'azote en substitution et non gazeux (cf. partie II) et en hybridation sp^2 . En ce qui concerne la signature des seuils K du bore, on note comme pour le cas des sous-produits de synthèse une différence dans l'allure des signatures.

Une analyse des structures fines du bore est pour cela présentée à la figure 13.9(c). Les structures fines des seuils B_K correspondant aux zones II et III possèdent une forte similarité avec celle des nanotubes au nitrure de bore. Malgré l'existence probable de liaisons C-B dans la structure des nanotubes, il n'y a pas ou très peu d'influence sur la structure fine du bore qui reste très semblable à celle du h-BN. Celle-ci n'est pas ou peu affectée par des domaines de type CB_x (cf. figure 12.12 du chapitre 12). On ne note également aucun décalage en énergie au niveau du seuil K du carbone. On peut donc supposer que les feuillets des nanotubes sont constitués de C graphitique parsemés de domaines de BN hexagonal en substitution. Un effet d'anisotropie est également observé sur les états de conduction π^* et σ^* . En effet, en bordure du nanotube, les orbitales π^* des atomes de bore sont largement parallèles au vecteur moyen de diffusion \vec{q} du faisceau d'électrons alors que les orbitales σ^* lui sont très largement perpendiculaires. Le rapport π^*/σ^* est donc supérieur au bord du nanotube par rapport au centre. En ce qui concerne la zone I, l'allure de la structure fine est moins évidente. Elle se rapproche assez fortement de l'allure d'un bore pur ou d'un carbure de bore. Or, comme pour le cas de la particule entourée de feuillets constitués de C, B et

N, décrite précédemment, elle présente un premier pic d'absorption autour de 191.8 eV. Plusieurs cas de figure existent alors pour interpréter les signaux observés. Soit la particule est constituée d'une particule de bore pur entourée de feuillets graphitiques où des domaines de BN hexagonal sont en substitution. Auquel cas une contribution incohérente du seuil B_K du h-BN est superposée au signal. Ou alors, la particule est une particule de carbure de bore elle-même entourée de feuillets C/BN en hybridation sp^2 .

Enfin, un spectre-ligne de la zone signalée par la flèche blanche sur la figure 13.9(a) a été enregistré perpendiculairement à l'axe du nanotube, à travers la particule piégée dans le canal. La figure 13.9(c) représente l'évolution à trois dimensions des spectres EELS enregistrés le long de la ligne sondée avec une taille de sonde de l'ordre du nanomètre et par pas de 1.5 nm. Cette représentation nous permet de nous rendre compte de la distribution des éléments et de l'évolution des structures fines à travers les feuillets constituant les nanotubes et à travers la particule piégée dans le canal du tube. La taille de la particule piégée étant de l'ordre de 4.5 nm, seulement 3 pixels (3 spectres EELS) présentent le signal du seuil L_3 du Co. Il apparaît de cette analyse une tendance générale des seuils C_K à conserver un état d'hybridation sp^2 sans forte modification. Le cas est moins évident pour le bore qui au voisinage de la particule, présente une légère modification de sa structure fine qui se traduit par une perte du pic π^* et une perte de la structuration de la bande σ^* . Il apparaît de ce spectre-ligne, que le cobalt semble affecter le signal du bore. D'après les cartes chimiques du bore et du cobalt, les deux éléments y sont présents avec une plus importante contribution du Co. La modification de l'allure de la structure fine du seuil B_K proviendrait vraisemblablement du même composé boré présent dans la particule encapsulée au bout du tube.

Un autre exemple est donné par l'analyse qui suit. Il s'agit également d'une extrémité de nanotube tel que représenté sur l'image HAADF en niveaux de gris de la figure 13.10. Le nanotube multifeuillets possède des diamètres interne et externe respectivement de 4 nm et 10.5 nm. On estime entre 10 et 11 le nombre de feuillets constituant le nanotube. Celui-ci présente à son extrémité une nanoparticule encapsulée de 20 nm de diamètre. La zone sondée par EELS en mode spectre-image correspond à une zone de 47.7 x 24.8 nm. Une collection de 2048 spectres EELS a été enregistrée sur le spectre-image. La taille de la sonde est de l'ordre du nanomètre et avance par pas de 0.8 nm avec un temps d'acquisition par spectre de 100 ms et une dispersion en énergie de 0.5 eV. Les spectres EELS enregistrés sur cette zone montrent la présence des éléments B, C, N et Co. Une représentation de la distribution spatiale de ces éléments est présentée par les cartes chimiques sur la figure 13.10.

Il apparaît à l'analyse de ces cartes chimiques que le nanotube est constitué des éléments C, B et N. Celles-ci montrent également que la nanoparticule encapsulée à l'extrémité du nanotube est à la fois constituée des éléments Co et B. Une importante ségrégation apparaît au niveau de ces deux éléments. L'effet de ségrégation est également visible sur l'image HAADF en raison du contraste plus prononcé au niveau de la zone de la particule où le Co est majoritaire.

La figure 13.11 présente plus en détail l'analyse de la nanoparticule ayant initié la croissance du nanotube. Deux seuillages ont été effectués respectivement sur la carte chimique du bore et du cobalt. On fera alors allusion au seuillage B pour le cas du bore et au seuillage Co pour le cas du cobalt. Les spectres EELS générés par la somme des spectres EELS provenant des pixels des seuillages sont également présentés. On y note la présence des seuils K du B, C et N ainsi que les seuils $L_{2,3}$ du Co et K de l'oxygène. Ces structures fines du bore ont en commun la position du pic π^* à 191.8 eV et une transition $1s \rightarrow \sigma^*$ à 199 eV (cf. figure 13.11 : B_K). La position du pic π^* est à la même énergie que celle du BN hexagonal. Ce pic pourrait être dû à la superposition incohérente de feuillets de h-BN entourant la particule. Il apparaît également, à l'analyse des structures fines au voisinage du seuil B_K , une contribution à 194 eV que nous n'avons jusque là jamais observé dans les nanoparticules et qui serait vraisemblablement induite par la contribution d'un carbure de bore ou d'un intermétallique Co-B.

En conclusion, les nanotubes produits à partir de la vaporisation laser d'une cible C :B :Ni :Co avec un rapport C :B à 70 :30 % at. présentent une structure cristalline particulière. De longueurs relativement courtes (quelques nanomètres), ils ne possèdent pas de compartiments. Les analyses chimiques ont montré que les feuillets des nanotubes étaient constitués de feuillets graphitiques avec des domaines de h-BN en substitution. Les teneurs en B et N n'excèdent pas 10 % atomique. Enfin, les nanoparticules ayant initié la croissance de ces nanotubes sont constituées d'un mélange inhomogène de Co(Ni) et B. Une forte ségrégation existe entre ces métaux de transition et le composé boré que l'on suppose être un carbure de

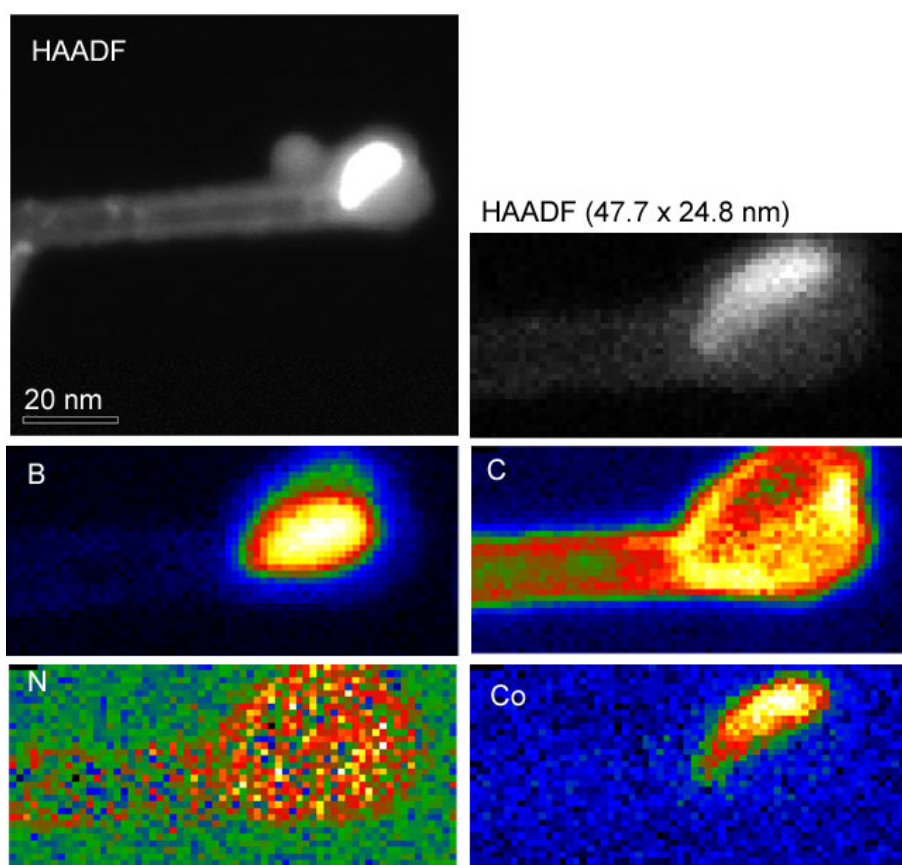


Fig. 13.10.: *En niveaux de gris : Images HAADF d'un nanotube multifeuillets avec une particule encapsulée au bout. La zone sondée correspond à une zone de $47.7 \times 24.8 \text{ nm}^2$. Une collection de 2048 spectres de pertes d'énergie ont été enregistrés sur cette zone avec un temps d'acquisition par spectre de 100 ms et un pas de 0.8 nm. En couleur : sont représentées les cartes chimiques correspondant aux éléments B (bore), C (carbone), N (azote) et Co (cobalt) obtenues à partir du spectre-image.*

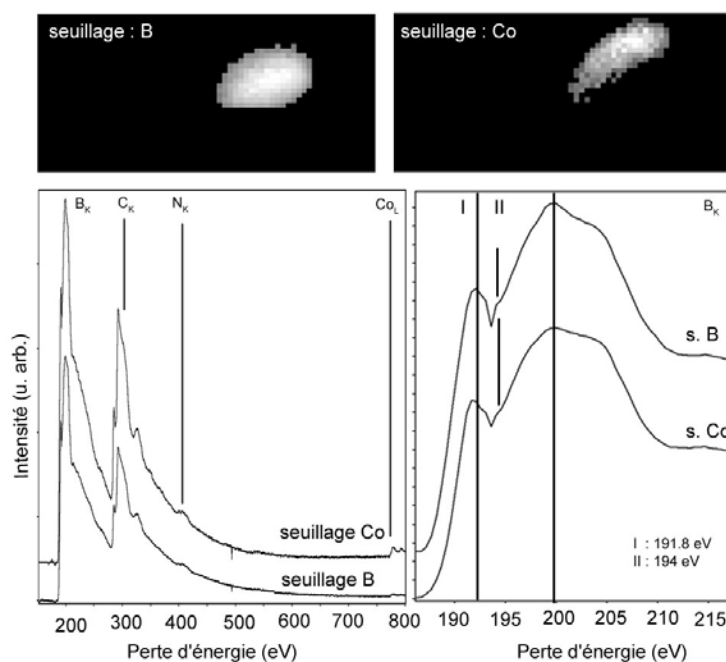


Fig. 13.11.: Images seuillées au niveau des cartes chimiques du bore et du cobalt. Les spectres EELS correspondant à la somme des pixels contenus dans le seuillage sont représentés, ainsi que les structures fines au niveau du seuil K du bore.

bore ou un intermétallique Co(Ni)-B qui pourrait expliquer la présence de B sur le seuillage Co.

13.2. Discussion concernant la croissance des MWNTs - laser

La technique de synthèse mise au point au DMSC, qu'est la vaporisation laser d'une cible, est une technique qui permet en règle générale la synthèse de SWNTs. Or, les nanotubes multifeuillets obtenus dans le cadre de cette étude sont récupérés au niveau d'une plaque de tantale placée à quelques millimètres au dessus de la cible dans une zone chaude. On peut alors considérer avoir créé un pseudo-four au niveau de la plaque qui s'avère favorable à la croissance de tubes multifeuillets. La vaporisation en continu de la cible approvisionne en continu le milieu d'espèces de type C, B, Ni et Co transportés par le gaz N_2 . Les études réalisées au DMSC montrent que la croissance des nanotubes est amorcée au voisinage du tube en silice par les nanoparticules métalliques [177], soit dans la zone où se situe la plaque de Ta. Par conséquent, un phénomène de coalescence des particules métalliques peut être fortement envisagé à la surface de la plaque de Ta qui pourrait expliquer leur taille peu commune et la formation de MWNTs lors de ces synthèses.

Par ailleurs, il est à noter la très importante différence de la composition des nanoparticules à l'issue des vaporisations des cibles C :B à 95 :5 et 70 :30 en présence de Ni/Co sous un flux de N_2 . En effet, dans un cas, la teneur en B vaporisée est beaucoup moins importante par rapport au carbone et produit des MWNTs de morphologie très voisine de ceux obtenus par CVD aérosol. Les nanoparticules ayant initié la croissance de ces MWNTs sont pour la plupart constituées d'un mélange Ni,Co avec en surface du bore sous forme d'oxyde. Dans ce cas précis, le mécanisme de croissance est voisin de celui que nous avons présenté pour le cas des SWNTs (cf. chapitre 12). Enfin, les éléments C, B et N semblent être distribués de façon homogène dans le réseau hexagonal avec une tendance forte à l'appariement B-N (cf. structures fines des seuils K de B et N) qui s'apparente à un ordre à courte distance.

Dans le cas extrême où un tiers de la composition de la cible est du bore cristallin, la composition des nanoparticules ayant initié la croissance des tubes est moins évidente. Il apparaît une forte démixtion des espèces Ni/Co et B (pur ou carbure) au sein d'une particule. Or, des composés intermétalliques tels que B-Ni et B-Co peuvent exister et être stables dans nos conditions. Ces informations sont à considérer avec circonspection compte tenu du fait de la taille réduite des particules et que notre système n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Cependant il existe une forte ségrégation au sein de ces particules dont l'origine et le rôle au niveau de la croissance ne sont pas encore élucidés. Par ailleurs la morphologie des tubes ainsi que la taille des nanoparticules en regard de celle du nanotube laisse envisager un mécanisme de formation relativement proche de celui des nanotubes de BN pur. Dans ce cas, la croissance des nanotubes est non plus initiée par des particules métalliques mais par du bore pur. Or, la zone de la nanoparticule en proximité directe des feuillets constituant la base du nanotube est celle contenant l'élément B. Ce qui laisse envisager la possibilité d'un modèle de croissance qui tient compte du fait que la particule de B liquide réagit avec les espèces environnantes pour former des liaisons de type B-N. A haute température le carbone est parfaitement soluble dans le bore, seulement la formation de liaisons C-B est beaucoup plus difficile en terme de stabilité énergétique comparée aux liaisons B-N. La présence des éléments C, B et N dans les feuillets n'est donc pas aussi évidente à moins que l'alliage Ni/Co également présent dans la nanoparticule n'ait joué un rôle dans la diffusion et la ségrégation d'atomes de C en surface de la particule favorisant la formation de liaisons C-C et C-N.

Discussion et conclusion générale

Bilan et discussion

Nous avons présenté dans ce mémoire les principaux travaux effectués durant ces trois dernières années sur la thématique des nanotubes hétéroatomiques de type C-N et C-B-N. Nous nous sommes intéressés en premier lieu aux méthodes d'élaboration les plus pertinentes pour la synthèse de nanotubes multifeuillet et monofeuillet. Pour cela nous avons effectué une revue de la plupart des techniques ayant permis la synthèse de nanotubes de carbone pur et de nitrure de bore. L'idée était de partir de ces méthodes, appropriées pour ces nanotubes, et de les faire évoluer pour l'obtention de nanotubes hétéroatomiques. Avant de franchir cette étape d'expertise en matière de synthèse, une connaissance approfondie des matériaux de type C-N, C-B et C-B-N de, façon générale, est nécessaire pour identifier les mécanismes et les propriétés susceptibles d'intervenir dans le cas des tubes. Dans un second temps, nous avons opté pour deux techniques de synthèse diamétralement opposées, l'une fonctionnant à basse température (CVD aérosol) et l'autre fonctionnant à haute température (vaporisation laser). L'effet des paramètres agissant sur la production des nanotubes a été étudié dans un souci d'identification du meilleur couple de paramètres. La dernière partie de nos travaux concerne l'analyse structurale et chimique des nanotubes obtenus. Un des principaux atouts de cette étude réside dans l'utilisation d'une sonde spatialement résolue du STEM d'Orsay qui nous permet d'effectuer des analyses chimiques les plus précises et originales qui soient données de faire actuellement sur ce type de structures, et de confronter ces analyses à des mesures en absorption aux rayons-X, qui elles sont résolues en énergie. Enfin, pour clore les études effectuées sur ces nanotubes, des modèles phénoménologiques de croissance sont proposés.

Pour l'élaboration de MWNTs-CN_x la technique de la CVD aérosol a été privilégiée. Au terme d'une phase d'optimisation des paramètres de synthèse, des teneurs en azote en substitution dans les nanotubes pouvant atteindre 35 % at. localement et 20 % at. en moyenne [9] ont été obtenues. Par une technique équivalente à la nôtre, l'équipe de Tang *et al.* a également pu obtenir un taux de substitution maximal de 16 % at. [14], confortant ainsi le fait que la CVD aérosol favorise de fortes substitutions. En regard de certains travaux effectués dans la littérature utilisant cette même technique, nous avons cherché à comprendre le rôle des différents constituants dans un but d'optimisation : le gaz (hydrogène), le catalyseur (fer) et les précurseurs (acétonitrile et tétrahydrofurane). De cette étude, un certain nombre de résultats sont à souligner. D'une part, il apparaît dans notre configuration que l'utilisation de l'hydrogène comme gaz réducteur est nécessaire pour l'obtention de nanotubes. D'autre part, une forte concentration en sel catalytique de fer (~ 33 mM) dans le mélange injecté permet d'obtenir des nanotubes de structure homogène, ayant une faible dispersion en diamètre et un fort rendement entraînant vraisemblablement un effet de gêne stérique qui provoque l'alignement des tubes et leur croissance sous forme de "tapis". Enfin, nous avons montré que la température de synthèse, outre son influence sur le nombre de feuillets constituant les MWNTs, était optimale à 950°C en qualité de teneur en azote incorporée. Par ailleurs, la possibilité de contrôler sur une plage réduite la teneur en N incorporé en modulant le rapport C/N injecté a été démontrée.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la synthèse de SWNTs-CN_x, très peu explorée avant cette étude. La technique de synthèse retenue, la vaporisation laser, était utilisée jusqu'à présent pour la synthèse de nanotubes de carbone pur. L'incorporation d'azote dans le milieu réactif est réalisée par l'utilisation de diazote. Les analyses structurales par MEB, TEM et spectroscopie Raman effectuées sur les produits de synthèse ont permis l'identification d'un jeu de paramètres optimum favorisant la croissance de nanotubes monofeuillet de type CN_x avec un fort rendement. Ainsi, les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant le couple de catalyseur Ni/Y. Les nanotubes ainsi synthétisés se présentent sous la forme d'abondants et larges faisceaux. Les analyses chimiques par EELS résolues spatialement ont mis en évidence des teneurs en N dans les faisceaux comprises entre 0.5 et 2 % at., suffisamment faibles pour considérer l'azote comme

un élément dopant. Par ailleurs, à la lueur des résultats obtenus en collaboration avec M. Glerup par une autre technique haute température (l'arc électrique [19]), des taux de substitution plus élevés semblent difficiles à atteindre. Ceci reste à vérifier dans le cas de la vaporisation laser.

Les propriétés électroniques des nanotubes CN_x autant multi que monofeuillet sont conditionnées par la façon dont l'azote est présent dans les nanotubes synthétisés. Les résultats obtenus par EELS résolue spatialement couplés à des analyses XANES ont mis en évidence la présence de quatre configurations pour l'azote : graphitique, pyridinique, pyrrolique et N_2 moléculaire, fonction de la teneur en N de la zone sondée. Concernant les MWNTs, la configuration graphitique a été associée à une faible incorporation en N, principalement localisée dans les feuillets externes des nanotubes alors que les configurations pyridinique et pyrrolique ont été observées pour des teneurs en N supérieures à 5-10 % at. au niveau des feuillets internes. Le signal de N_2 moléculaire a également été observé aussi bien par EELS au niveau du canal interne du nanotube que par XANES. L'observation du signal de N_2 en EELS sur les MWNTs a été corrélée à une dégradation des feuillets internes riche en N qui provoquerait l'apparition de ce signal. Les échantillons analysés présentent majoritairement des nanotubes en fort rendement ; c'est pourquoi on s'attend à ce que la technique XAS, bien que macroscopique, soit pertinente. Il n'est donc pas exclu que la forte proportion de N_2 observée pour les MWNTs- CN_x puisse provenir de la présence de N_2 gazeux emprisonné dans les tubes, comme il l'a déjà été observé pour des MWNTs synthétisés par CVD par de nombreux auteurs [208, 209, 186], ou que celui-ci soit adsorbé [192]. Cependant on ne peut pas s'affranchir, autant pour les MWNTs que pour les SWNTs, d'une contribution de phases amorphes ou de sous-produits minoritaires dans la limite de détection de la technique utilisée.

L'ensemble des analyses effectuées sur les MWNTs- CN_x obtenus par CVD aérosol ont permis l'élaboration d'un mécanisme de croissance phénoménologique. Ce mécanisme s'appuie sur les modèles phénoménologiques classiques de germination-croissance en CVD et sur les différences de solubilité entre le carbone et l'azote dans la particule catalytique métallique. Il se décompose en trois étapes : (1) adsorption et décomposition de composés carbonés et azotés présents dans la phase vapeur à la surface de la particule catalytique semi-liquide. (2) diffusion du carbone et de l'azote en surface et en volume de la particule. (3) ségrégation du C en premier à la surface de la particule, en raison de sa plus faible solubilité par rapport à N, où il forme les premiers feuillets graphitiques (feuillets externes). N ségrège à son tour et alimente en liaisons C-N et/ou N-N les feuillets internes. Concernant les SWNTs- CN_x obtenus par vaporisation laser, un modèle de croissance analogue est envisagé mais sa validation est soumise aux résultats d'examen complémentaires qu'il reste à effectuer. Notamment, des analyses chimiques des nanoparticules à l'origine de la croissance des tubes sont à effectuer.

Pour la synthèse de MWNTs- CB_xN_y , notre choix s'est porté sur la CVD aérosol pour sa flexibilité. L'ajout d'un précurseur boré (complexe borane pyridinique) au milieu réactionnel mis en place pour la synthèse des MWNTs- CN_x a permis d'aboutir à l'obtention de MWNTs- CB_xN_y en important rendement. Nous avons pu établir que les conditions optimales de synthèse se produisent pour les couples suivants : pression et débit des gaz Ar et H_2 respectivement de 0.8 et 0.56/1 l.min⁻¹, température de 950°C, forte concentration en sel catalytique (~ 33 mM de $Fe(acac)_3$) et un mélange d'acétonitrile et de complexe borane pyridinique selon les rapports C/N ~ 4 et C/B ~ 10 . Cependant, la quantité de produits synthétisés est bien inférieure à celle obtenue pour le cas des MWNTs- CN_x malgré la forte concentration en sel catalytique mise en solution. Les nanotubes possèdent des morphologies similaires à celle des nanotubes de type "bambou" et présentent une forte dispersion en diamètre ($\Phi_{ext.} = 49 \pm 16$ nm en moyenne). Au terme de la phase d'optimisation des paramètres de synthèse, nous avons obtenu des teneurs en bore et en azote en substitution dans les nanotubes pouvant atteindre respectivement 9 % at. et 17 % at. au maximum. L'utilisation des modes spectres-lignes et spectres-images du STEM ont permis d'apporter quelques éléments de réponse quant à localisation des atomes de bore, carbone et azote dans les feuillets composant les nanotubes. Nous avons ainsi mis en évidence la forte proportion de B et N au niveau des feuillets externes des nanotubes alors que les feuillets internes et les compartiments sont majoritairement constitués d'atomes de C et N. Un profil des concentrations C, B et N réalisé perpendiculairement à l'axe des tubes montre que les premiers feuillets externes sont vraisemblablement des feuillets de pur BN (rapport B/N ~ 1). L'analyse des structures fines a permis quant à elle de montrer que les feuillets internes

et les compartiments étaient riches en liaisons C-N où N est en configuration graphitique et pyridinique alors que les feuillets externes sont majoritairement constitués de liaisons B-N où N est en hybridation sp^2 .

Par analogie avec le cas des MWNTs-CN_x, l'ensemble des informations fournies par les méthodes d'analyse nous ont permis d'établir un modèle phénoménologique du mécanisme de croissance de ces MWNTs-CB_xN_y. L'étude des nanoparticules ayant initié la croissance des tubes a montré que celles-ci sont constituées de fer et sont partiellement oxydées en surface et recouvertes par un oxyde de bore. Les éléments C, B et N présents dans la phase gazeuse sous différentes formes sont adsorbés et décomposés à la surface des particules catalytiques métalliques (semi-liquide) de fer. Ils se dissolvent au sein de la particule et diffusent en surface et éventuellement en volume de celle-ci. Les différentes solubilités de ces éléments font qu'ils ne diffuseront pas de la même façon dans la particule et entraîneront la formation des liaisons C-N, C-C et B-N à différentes étapes de la croissance.

La synthèse de nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y par voie directe n'ayant jamais été réalisée dans la littérature avant le début de cette thèse, elle a fait l'objet d'une attention particulière dans ce travail. Les plus importants travaux pouvant être cités ont été réalisés par Golberg et al. par voie indirecte (traitement thermo-chimique) [143, 24] et très récemment par voie directe (HF-CVD) [210]. Cependant, leurs analyses chimiques n'ont pas la résolution spatiale suffisante pour ce genre d'objet. C'est pourquoi, la technique spectroscopique du STEM, puissante en terme de résolution spatiale, et l'expertise d' O. Stéphan, du groupe de C. Colliex au LPS, sur la technique et les composés de type CBN [169, 5, 114] nous ont permis d'apporter des informations précises et originales sur ce type de structure. L'étape d'optimisation des paramètres à laquelle nous nous sommes livrés pour la synthèse de nanotubes monofeuillet par vaporisation laser a permis d'obtenir des SWNTs-CB_xN_y. L'incorporation d'azote dans le milieu réactif a été réalisée par l'utilisation de diazote. Les espèces carbonées et borées proviennent de la cible vaporisée. Seules les cibles de composition C :B à 95 :5 et 90 :10 ont permis d'obtenir à une température de vaporisation de 3230°C, sous une pression de 300 mbar et un débit de 50 ml.s⁻¹ de N₂, des SWNTs. Cependant le rendement effectif des nanotubes reste très limité par rapport aux sous-produits de synthèse. Une analyse chimique par EELS spatialement résolue sur ces nanotubes monofeuillet a permis de mettre en évidence l'incorporation des trois éléments C, B et N dans le réseau hexagonal et a révélé une structure totalement inédite de ségrégation entre des domaines de carbone pur et de nitrure de bore sur ces objets. Par ailleurs ces petits domaines ne sont pas isolés mais peuvent s'observer de façon séquentielle le long d'un faisceau de nanotubes. Les teneurs en B et N peuvent atteindre localement des teneurs de l'ordre de 10 % atomique en moyenne sauf cas particulier.

Pour comprendre la formation de ces tubes, nous nous sommes appuyés sur des mécanismes proposés pour la formation des tubes de carbone et de nitrure de bore en vaporisation laser. Nous avons également considéré les propriétés de solubilité du bore dans le nickel et le cobalt. A partir de ces considérations nous avons proposé un mécanisme qui s'appuie sur la propriétés de surfactant du bore. La première étape consiste à former des particules Ni/Co-B-C semi-liquides. Au cours du refroidissement, ces particules deviennent sursaturées en C et en B, qui vont ségréger en diffusant à la surface de la particule. Du fait de sa plus faible solubilité, le carbone ségrège en premier et forme les germes de nanotube. La ségrégation du bore intervient ensuite. Une fois en surface, le bore très réactif, réagit avec l'azote pour former des liaisons B-N et du nitrure du bore qui s'incorporent au réseau graphitique. Ce phénomène a été étayé par l'observation de particules métalliques dont la surface est partiellement recouverte de bore.

Parmi les autres objets constitutifs des produits de synthèse, nous avons également trouvé des nanotubes multifeuillet. Ces nanotubes ont été observés pour les trois types de cibles vaporisées : C :B à 95 :5, 90 :10 et 70 :30 dans une zone particulière du réacteur où l'on suppose qu'un effet de confinement soit responsable de leur présence. La point qui les diffère concerne leur structure. Dans le cas où la teneur en B vaporisée constitue 5 et 10 % du mélange total, les nanotubes présentent une structure classique compartimentée de type "bambou". Dans le cas où la teneur en B est plus forte, ils présentent une structure non compartimentée, de longueur très courte et une structure très rectiligne qui s'apparente à des MWNTs-BN. Nous avons entrepris d'analyser chimiquement ces structures inattendues. Les analyses ont montré que ces MWNTs étaient de type CB_xN_y et que les feuillets sont constitués de petits domaines

de BN hexagonal en substitution dans le réseau hexagonal graphitique. Contrairement au cas des MWNTs- CB_xN_y synthétisés par CVD aérosol, nous n'observons aucune localisation préférentielle de ces domaines qui semblent être distribués de façon homogène sur l'ensemble des feuillets constituant les nanotubes, avec une tendance forte à l'appariement B-N. Outre la différence structurale nous avons également montré, de façon corrélée, une différence au niveau des nanoparticules ayant initié la croissance des MWNTs issus de la vaporisation des cibles à 95 :5/90 :10 et 70 :30. Dans le premier cas, les nanoparticules sont constituées d'un mélange Ni/Co avec en surface la présence de bore sous forme d'oxyde. Dans l'autre cas, la forte proportion de bore dans la cible a entraîné la formation de nanoparticules où le signal du bore est fortement affecté en présence du signal du cobalt, et pourrait être celle d'un carbure de bore. Nous supposons également la présence d'un intermétallique Co(Ni)-B. A la lueur de ces résultats, nous avons proposé un modèle hypothétique de croissance.

Perspectives

Analyses structurales et chimiques complémentaires. Concernant les SWNT- CN_x , la validation d'un modèle de croissance est soumise aux résultats d'examens complémentaires qu'il est nécessaire d'effectuer, plus particulièrement des analyses chimiques des nanoparticules à l'origine de la croissance de ces nanotubes. Nous avons également entrepris des synthèses avec différentes pressions en azote qui ont permis la synthèse de SWNTs à rendement variable. Il sera intéressant à l'avenir d'étudier l'influence de la pression en N_2 sur la teneur en N incorporé et ainsi valider la limite de substitution observée pour les SWNTs par la voie haute température. Nous avons également consacré une partie de notre étude à d'autres méthodes d'élaborations que sont la technique de l'arc électrique et le traitement thermochimique. Les produits issus de ces synthèses ont été analysés structurellement et contiennent des nanotubes, mais des analyses chimiques quant à la détermination de leur composition sont absentes, faute de temps. Le descriptif de ces synthèses est consigné en annexe. Concernant les SWNTs- CB_xN_y , nous avons pu réaliser les analyses les plus fines actuellement en terme de résolution spatiale et de détection du signal sur ce type d'objet. Les structures fines ont pu être étudiées d'un point de vue majoritairement qualitatif par rapport aux spectres de références issus de la littérature. Pour une étude plus quantitative, il est nécessaire d'améliorer la résolution en énergie et d'effectuer des mesures à 0.2 eV pour ensuite confronter les résultats à des simulations numériques.

Simulations numériques. Les analyses fines obtenues en EELS devront recevoir l'appui de simulations ab-initio de densités d'états locales projetées. Très peu de références dans la littérature existent à ce sujet. Dans ce but, des calculs sont actuellement entrepris au LPS à Orsay en utilisant un code de type TB-DFT (Tight-Binding- Density Functionnal Theory) qui permet de traiter des systèmes étendus afin de tester en particulier l'influence de la taille des domaines de BN sur l'allure des signatures spectroscopiques mesurées sur les seuils d'absorption. Il pourra également être question de calculer la stabilité des différentes configurations de l'azote sur une feuille de graphène. Des calculs théoriques effectués par Chris Ewels à Nantes sont actuellement en cours pour préciser les types de défauts susceptibles de se stabiliser au sein des nanotubes de type CN_x (et plus particulièrement sur des complexes VN_x (V : "Vacancy", lacune)) et évaluer leurs influences sur les propriétés mécaniques et électroniques de ces nanotubes [195]. *A posteriori* il sera question de calculer les signatures spectroscopiques associées à des structures de type CN_x . Cette problématique de stabilité du réseau hexagonal graphitique perturbé par un élément dopant fait également l'objet d'une étude par H. Amara au CEA.

Diagnostiques optiques in-situ du milieu réactionnel en cours de synthèse. La particularité du réacteur de synthèse par vaporisation laser développé au DMSC de l'ONERA, est de posséder des accès optiques à la zone située au dessus de la cible et donc de pouvoir réaliser des mesures de diagnostics *in-situ*. Ces études *in-situ* permettent, par la technique de fluorescence induite par laser (LIF) de suivre l'évolution de la concentration des catalyseurs métalliques Ni, Co, du radical C_2 et de l'atome de bore sous un flux de N_2 . L'objectif d'une telle expérimentation est de pouvoir disposer de données fiables pour approfondir et préciser les bases des mécanismes de croissance susceptibles d'intervenir dans la croissance des SWNTs- CN_x et SWNTs- CB_xN_y .

Etudier les relations entre structure et propriétés électroniques des SWNTs- CN_x et SWNTs- CB_xN_y . Il pourra être envisagé d'étudier de quelle façon la présence d'atomes d'azote ou de petits domaines de BN en substitution au carbone affecte les propriétés électroniques et optiques de ces nanotubes. Il conviendra alors de réaliser des images de résolution atomique des tubes en microscopie à effet tunnel pour localiser les hétéro-atomes ou les nanodomains puis d'étudier les modifications de la densité d'états locale induite par ces atomes en spectroscopie tunnel (STS) ainsi qu'à l'aide de mesures en absorption et en microphotoluminescence. Ces mesures devront également être corrélées à des analyses en TEM et en spectroscopie EELS. L'impact de ces hétéroatomes sur les propriétés électroniques peut être envisagé comme une autre façon d'explorer la structure et compléter les études réalisées en EELS. Cette étude fait dorénavant l'objet de la thèse de H. Lin démarrée au LEM fin 2006.

Etudier les propriétés électroniques et de transport. En collaboration avec P. Poncharal du LCVN, nous avons commencé pendant ce travail de thèse à réaliser des dispositifs pour la prise de contacts sur des nanotubes isolés par lithographie électronique (cf. figures 13.12). Des essais de contact (en particulier l'injection de charges depuis les électrodes), donnant une courbe $I=f(V)$, ont déjà été réalisés sur des MWNTs- CN_x synthétisés par CVD aérosol (cf. chapitre 7 de la partie III), confirmant que le nanotube est un conducteur classique régi par la loi d'Ohm. Il sera très prochainement question d'étudier le transport électronique de ces dispositifs en fonction de la température et d'un champ magnétique.

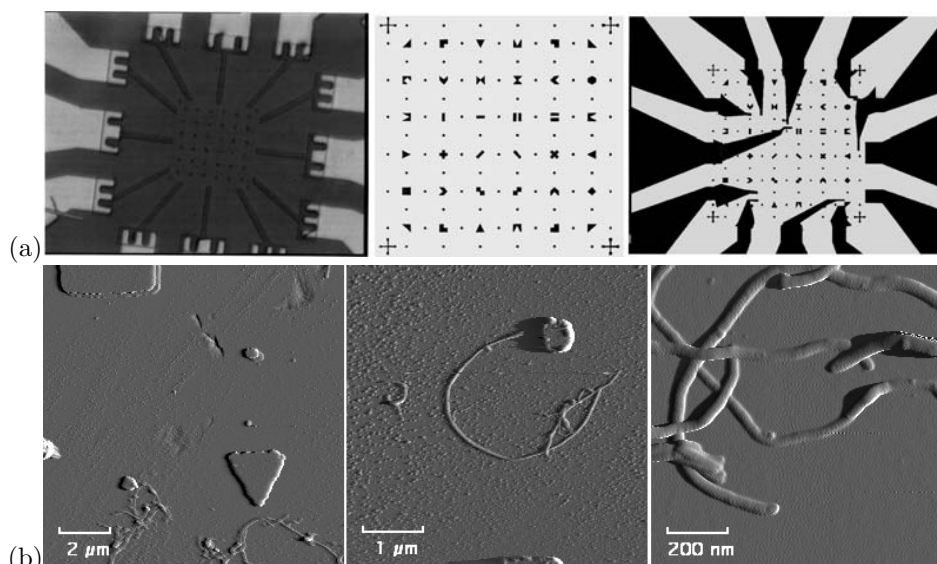


Fig. 13.12.: (a) Image par microscopie optique d'une cellule unité mesurant $1.4 \text{ mm} \times 1.4 \text{ mm}$. Il y en a neuf dans chaque carré du masque ($6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$). Une cellule unité est constituée de plots d'or de $200 \text{ }\mu\text{m}$ de côté (pour réaliser le contact macro) d'où partent les bras en direction du centre où se situe le champ d'investigation pour la nanolithographie électronique ($150 \times 150 \text{ }\mu\text{m}$). Des plots pour le repérage des nanotubes à l'AFM ont été positionnés. La distance de bord à bord est de $60 \text{ }\mu\text{m}$. Les petits carrés font $500 \times 500 \text{ nm}$. (b) Images AFM de la zone nano où sont déposés les nanotubes.

ANNEXES

A. Diagrammes de phase

Contents

A.1. Diagrammes de phase C-B, C-N et C-BN	225
A.2. Diagrammes de phase Métal-Carbone et Métal-Bore	227

A.1. Diagrammes de phase C-B, C-N et C-BN

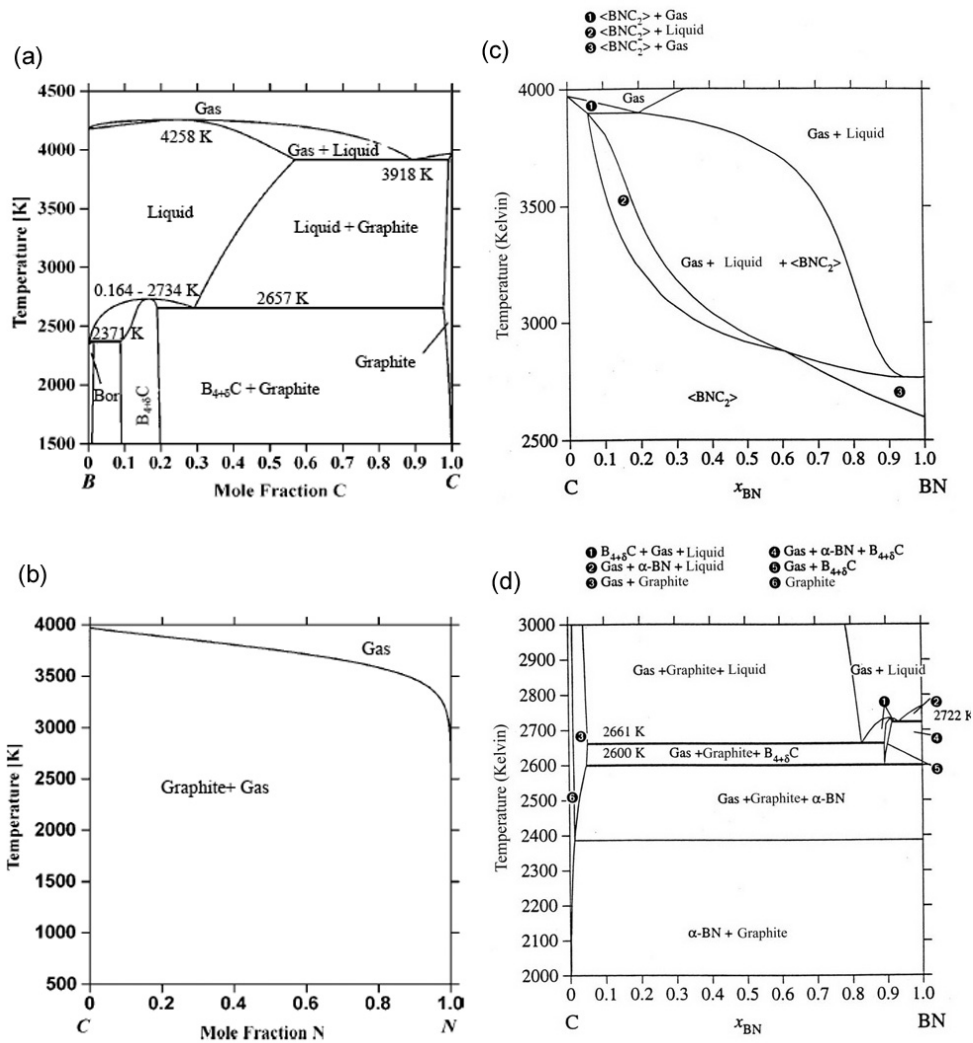


Fig. A.1.: Diagrammes de phase théoriques des systèmes B-C et C-N (a,b) [211] et du système C-BN (b,d) [206].

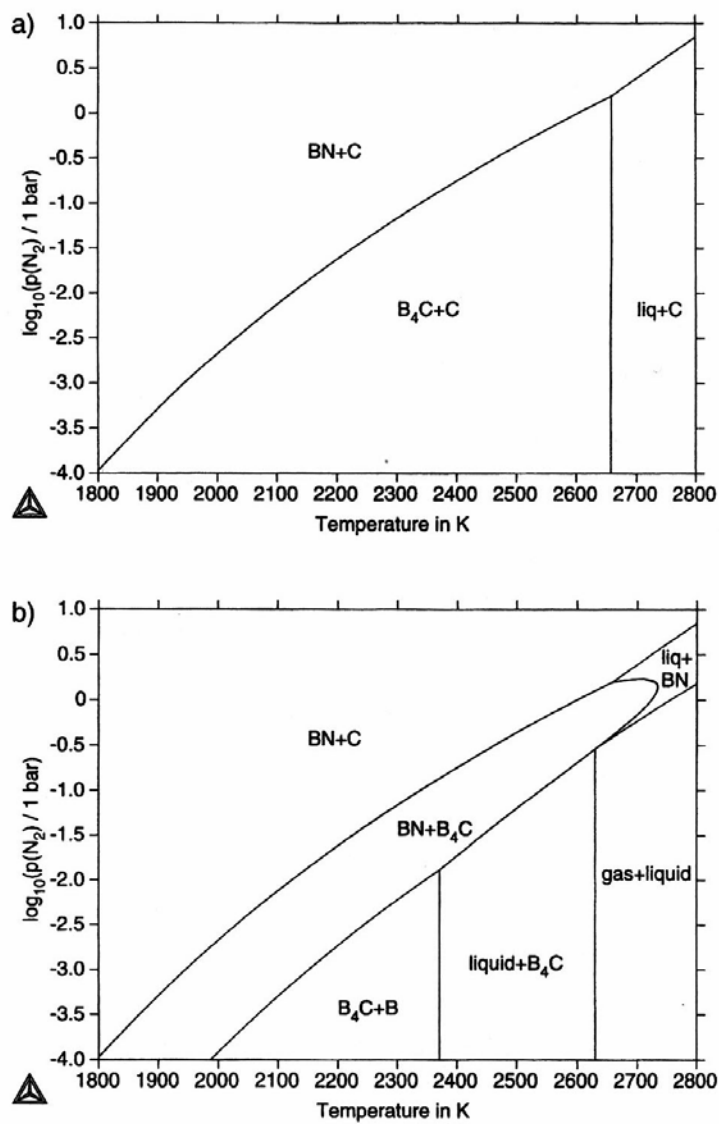


Fig. A.2.: Diagrammes $\ln(p_{\text{N}_2})$ - T du système B-C-N pour (a) $B : C < 4$ et (b) $B : C > 4$ [207].

A.2. Diagrammes de phase Métal-Carbone et Métal-Bore

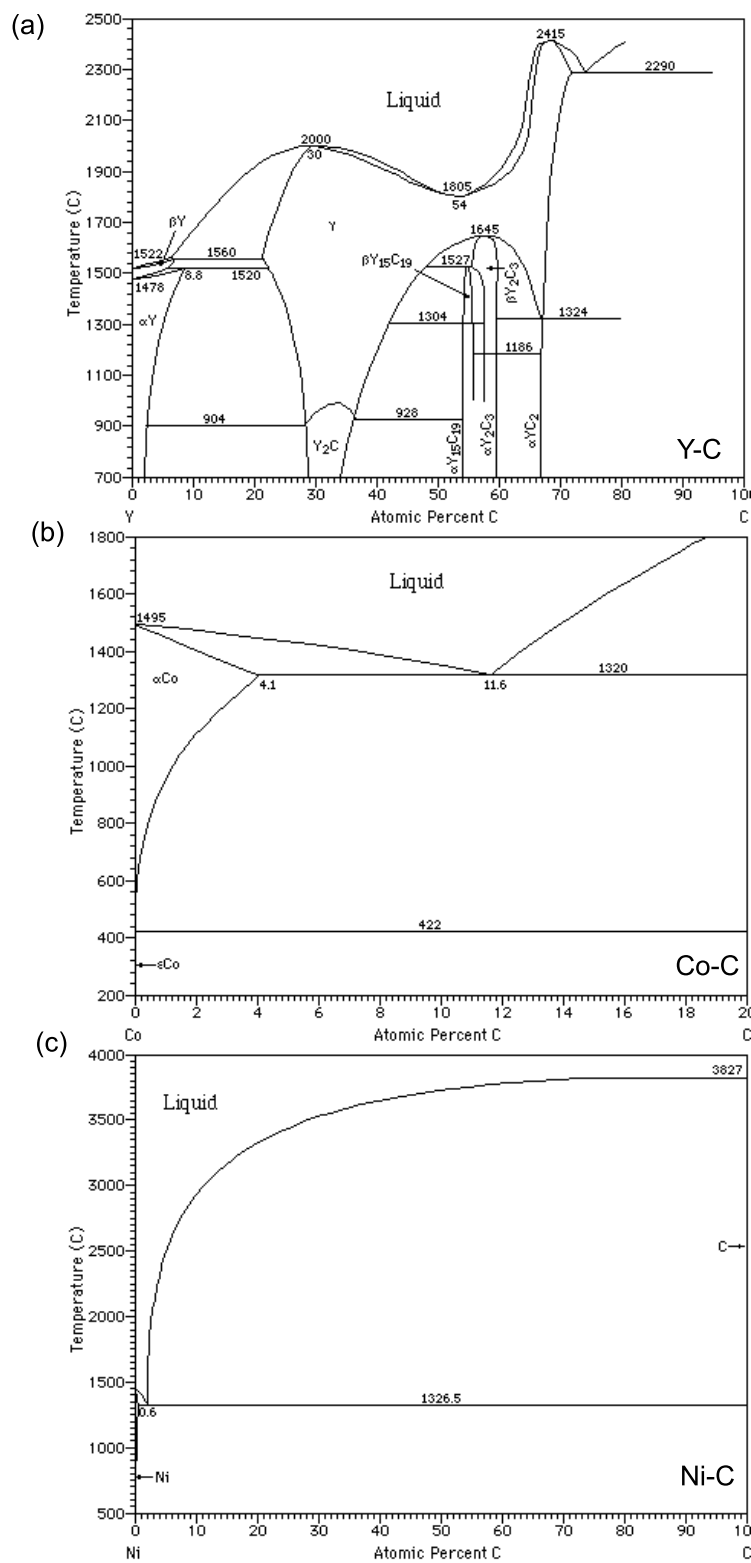


Fig. A.3.: Diagrammes de phase à pression atmosphérique pour les systèmes (a) Yttrium-Carbone, (b) Cobalt-Carbone, et (c) Nickel-Carbone [205].

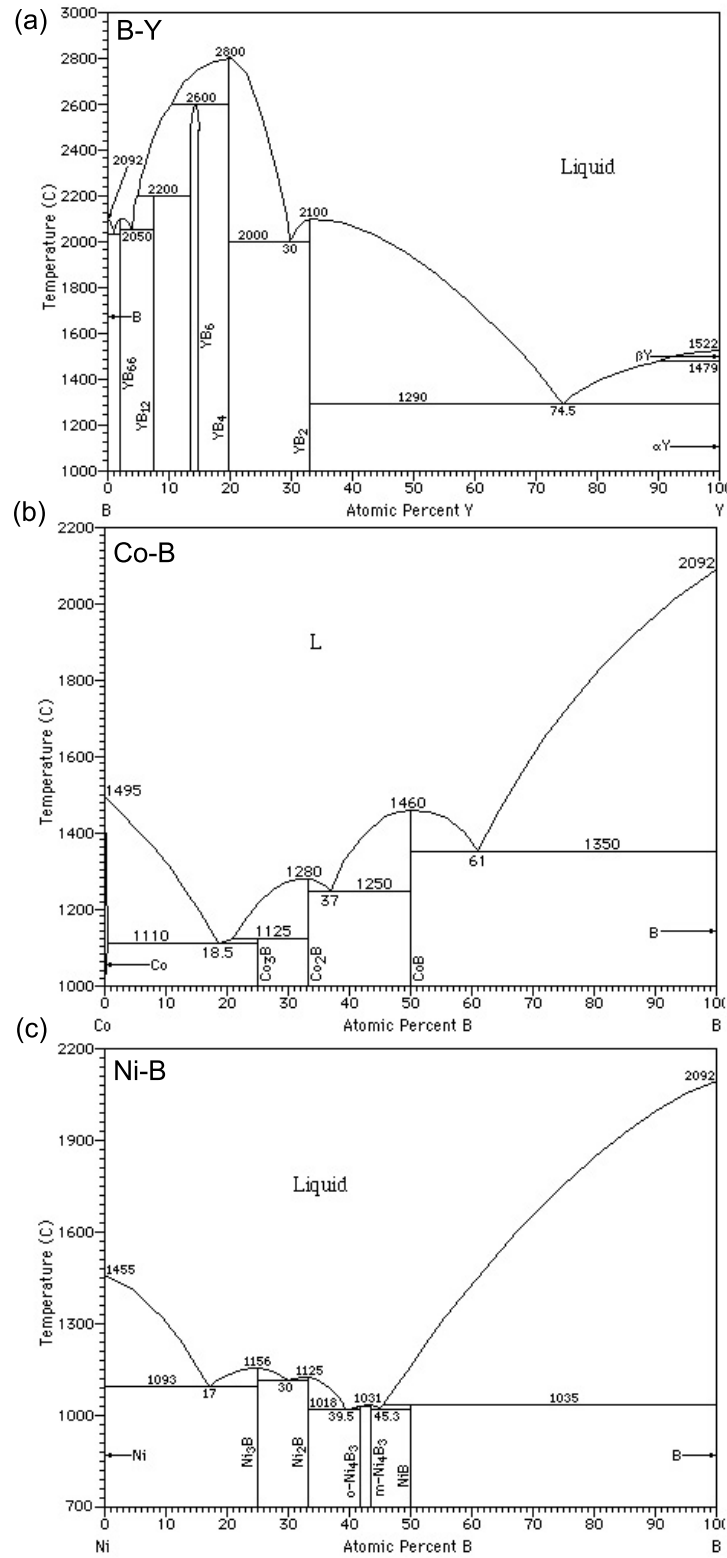


Fig. A.4.: Diagrammes de phase à pression atmosphérique pour les systèmes (a) Bore-Yttrium (b) Cobalt-Bore, et (c) Nickel-Bore[205].

B. Méthodes d'élaborations annexes

Contents

B.1. Synthèses par arc-électrique	231
B.1.1. Présentation	231
B.1.2. Descriptif du réacteur	231
B.2. Les produits de synthèse	231
B.3. Conditions de synthèse	232
B.4. Synthèses par traitement thermochimique	234

B.1. Synthèses par arc-électrique

B.1.1. Présentation

Le montage utilisé a été conçu en 1991 par A. Zahab et al. pour la synthèse des fullérènes avant d'être utilisé pour la production des nanotubes de carbone [212, 213, 183] et de type CN_x monofeuillet [19]. Comparée à la vaporisation laser, la technique permet de produire des quantités aussi importantes et à un coût moins élevé. Cette technique est également plus facile à mettre en oeuvre et peut aisément être reproduite tout en étant évolutive. Comme nous l'avons présenté préalablement, Glerup et al. ont eu recours à l'utilisation d'anodes composées de précurseurs organiques riches en azote et bore+azote sous hélium pour la synthèse de nanotubes de type CN_x et CB_xN_y monofeuillet [19]. Les analyses chimiques ont montré que seul des nanotubes de type CN_x comportant un taux de dopage moyen maximal de 1 % at. ont pu être synthétisés. L'objectif de notre étude était donc de réussir à synthétiser des nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y par cette même étude en ayant recours à des paramètres de synthèse différents.

B.1.2. Descriptif du réacteur

Les dimensions de l'enceinte où s'effectue la réaction est de 200 mm de diamètre et 300 mm de long. Chaque extrémité du cylindre de l'enceinte est fermée par un disque en acier de 20 mm d'épaisseur. Au centre des disques sont disposées deux tiges en acier assurant le maintien des électrodes. Chaque tige est refroidie par circulation d'eau. La tige ayant le rôle de cathode est fixée à l'enceinte. L'anode est mobile et est rapprochée de la cathode manuellement au fur et à mesure de son érosion de façon à maintenir une distance fixe entre les deux électrodes jusqu'à consommation totale de l'anode. L'enceinte est maintenue sous vide primaire par l'intermédiaire de deux orifices situés de part et d'autre de l'axe du cylindre qui permettent également l'entrée des gaz. La cathode est en graphite de 16 mm de diamètre et de 35 mm de longueur. L'anode est constitué d'un barreau de graphite évidé. Le barreau et son évidement, ont des dimensions respectives de 6 et 3 mm de diamètre et de 7 et 4 mm de long. Le mélange (poudre) disposé dans l'orifice du barreau est réalisé manuellement. Le choix du mélange (catalyseurs, éléments chimiques) sera présenté par la suite.

B.2. Les produits de synthèse

En fin de synthèse les produits se déposent sur différentes zones dans l'enceinte. Des différences de produits sont observées suivant les différentes zones et sont liées aux variations spatiales de température dans le réacteur. Les nombreux travaux réalisés sur le réacteur arc-électrique ont permis de décrire en

détails les différents produits [213, 183] :

- Un dépôt dur et creux situé dans la partie la plus chaude de l'enceinte (axe de l'arc). Il est constitué de nanotubes multifeuillet, des nanoparticules métalliques encapsulées dans des coques, du carbone amorphe, des oignons (coques vides) et différentes formes de carbone graphitiques.
- Autour de ce dépôt, à l'extrémité de la cathode se forme généralement un dépôt filamenteux dense épaisse nommée "collerette". Elle est principalement constituée de nanotubes monofeuillet arrangés en faisceau et parfois isolés. Elle contient également des sous-produits de synthèse tels qu'observés dans la partie la plus chaude de l'enceinte et des molécules de fullérènes.
- Entre la collerette et les parois de la chambre, des structures fines et légères appelées "Webs" contiennent les mêmes éléments que la collerette mais avec une densité beaucoup plus faible en nanotubes.
- Enfin, contre les parois froides de l'enceinte, une "suie" est déposée contenant beaucoup de fullérènes, des nanotubes, nanoparticules et sous-produits de synthèse.

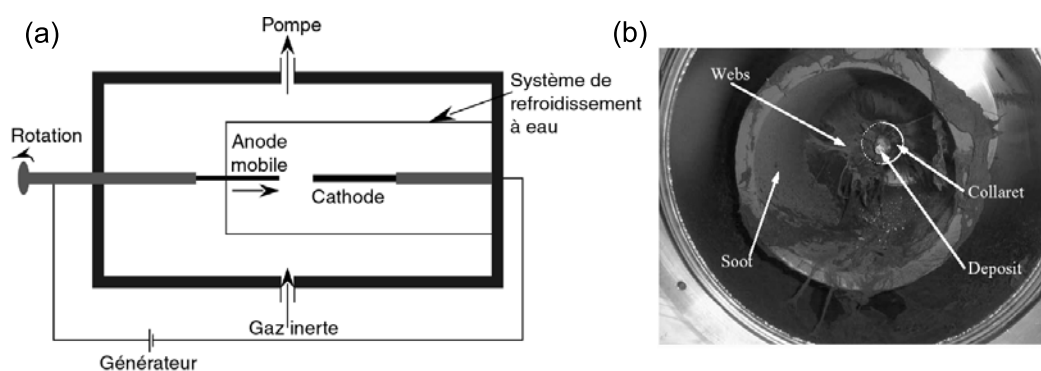


Fig. B.1.: (a) Schéma du réacteur arc-électrique utilisé au LCVN de l'université de Montpellier II. (b) Photographie des différentes zones où sont récupérés les échantillons à l'issue de la synthèse (Photos du LCVN).

B.3. Conditions de synthèse

Le mode opératoire que nous avons utilisé dans cette thèse s'apparente à celui de Kim et al. [133]. Il concerne la synthèse en présence d'une anode tournante composée des éléments B, Ni et Co sous azote, de nanotubes multifeuillet de type C-B-N. Dans notre cas, deux expériences ont été réalisées avec deux barreaux de compositions différentes détaillées plus bas. La pression statique en azote a été fixée à 260 mbar avec une cathode en graphite de 16 mm de diamètre et 35 mm de long. Cette cathode n'étant jamais consommée, elle sert d'électrode pour chaque expérience. Le courant appliqué aux électrodes était de l'ordre de 100 A et la tension de l'ordre de 40 V. L'anode en graphite pur de 6 mm de diamètre et de 7 mm de long a été percée sur 4 mm de long et 3 mm de diamètre. Ce barreau a été rempli avec différents mélanges de poudres préalablement broyées au mortier pour leur assurer une bonne homogénéité. Ces expériences sont d'ordre préliminaires quant à la faisabilité d'une synthèse de nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y . La composition des mélanges est la suivante :

Synthèse 1 Nature : B/Ni/Co, Proportions : 20/40/40 en % massique

Synthèse 2 Nature : B/Ni/Co, Proportions : 60/20/20 en % massique

Seule la synthèse 1 a permis l'obtention de SWNTs dont les caractéristiques structurales sont données sur la figure B.2 et le tableau B.1.

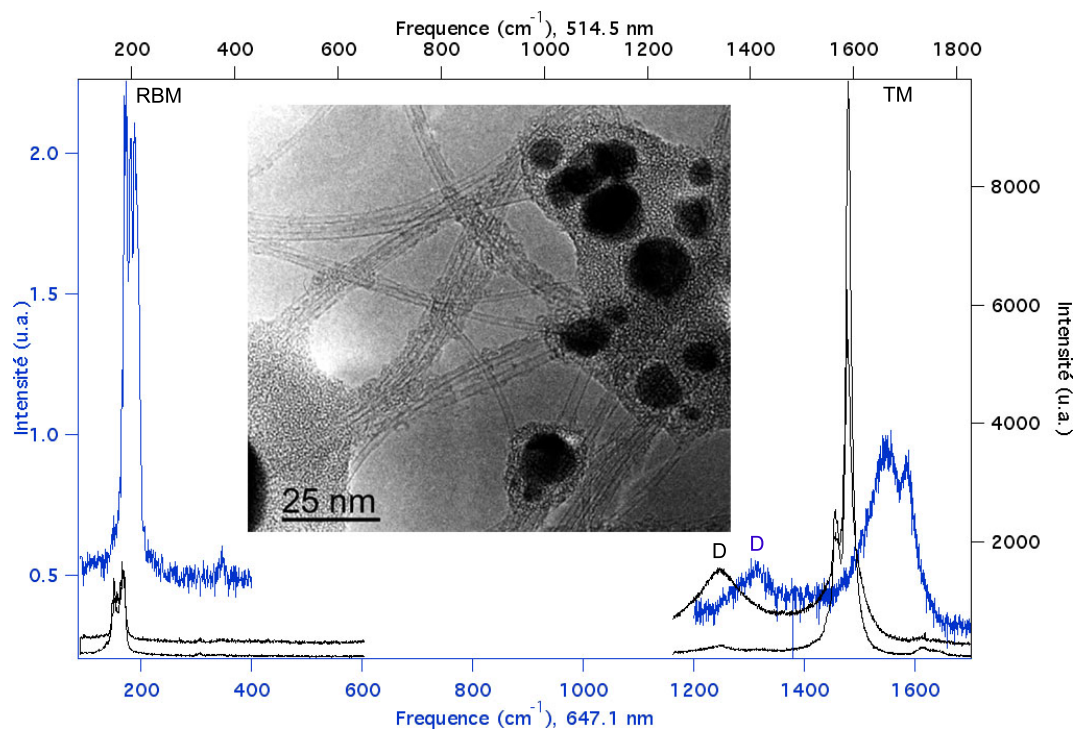


Fig. B.2.: Spectres Raman enregistrés à des énergies excitatrices de 1.92 eV ($\lambda = 647.1$ nm) et 2.41 eV ($\lambda = 514.5$ nm), sur des échantillons synthétisés par arc électrique d'une cible Ni/Co/C sous une atmosphère de N_2 . Les différentes courbes pour une même énergie sont issues de différentes zones sur l'échantillon. Inclus dans la figure est présentée une image HRTEM de l'échantillon contenant des SWNTs.

Echantillon	HRTEM		RAMAN ($\lambda = 514.5$ nm)	RAMAN ($\lambda = 647.1$ nm)
	Population	Diam. tube (nm)	Diam. tube (nm)	Diam. Tube (nm)
Synthèse 1	53 tubes	1.40 ± 0.23	1.41 ± 0.08	1.39 ± 0.08

Tab. B.1.: Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes synthétisés par arc électrique de cible Ni/Co/C sous une atmosphère de N_2 . Ces mesures ont été réalisées par HRTEM et sur un ajustement des modes RBM enregistrés à deux excitations Raman.

B.4. Synthèses par traitement thermochimique

La synthèse de nanotubes hétéroatomiques de type CB_xN_y par traitement thermochimique s'inspire fortement des travaux réalisés par Golberg *et al.*. Le principe de cette technique a été présenté dans la partie I de cette thèse, au paragraphe 2.2.3. Les nanotubes utilisés pour la substitution sont les suivants :

- Nanotubes monofeuillets de carbone provenant de Nanoledge[®]
- Nanotubes monofeuillet et bi-feuillet de carbone provenant de Swan[®]
- Nanotubes multifeuillet de type CN_x synthétisés par CVD aérosol lors de cette thèse (cf. chapitre 7 de la partie III, échantillon MM025.)

Le creuset a été conçu sur mesure pour pouvoir s'adapter au réacteur CVD du LCVN. Nous avons opté pour une pièce en graphite, plus facile à usiner que de l'alumine. Nous présentons sur la figure B.3 les paramètres du traitement thermochimique effectué sur les nanotubes déposés dans le creuset avec de l'oxyde de bore selon un rapport en masse $NTs/B_2O_3 = 1$.

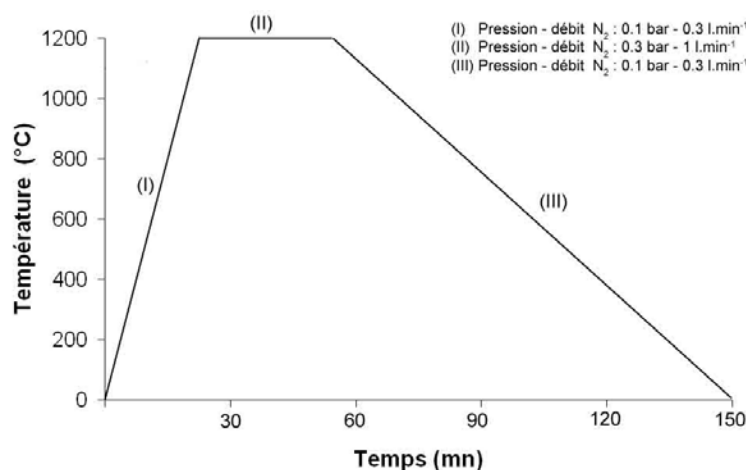


Fig. B.3.: Schéma de la procédure adoptée et des paramètres pour le traitement thermochimique.

Une analyse structurale de ces échantillons, avant et après traitement thermochimique, par microscopie électronique en transmission et spectroscopie Raman, montrent que ces derniers n'ont pas ou peu subi de détérioration.

Liste des tableaux

1.1.	Tableau récapitulatif des valeurs et paramètres définissant la structure d'un nanotube monoparoi supposé infini.	11
1.2.	Caractéristiques émissives de films de nanotubes de carbone mono- et multifeuillets et de type CN_x multifeuillets (E_{to} : Champ d'allumage).	21
2.1.	Valeurs calculées et mesurées du module d'élasticité volumique pour différents composés.	27
4.1.	<i>Comparaison des différentes propriétés des canons à électrons.</i>	58
4.2.	<i>Caractéristiques des microscopes JEOL 4000 FX, Philips CM20, Zeiss LIBRA, et STEM VGHB 501.</i>	59
7.1.	Conditions et paramètres de synthèse pour l'obtention de nanotubes de type CN_x par CVD aérosol.	121
7.2.	Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes provenant des synthèses avec une concentration en sel catalytique de ~ 3 mM (MM006) et ~ 30 mM (MM025).	122
7.3.	Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes provenant des synthèses à rapports $C/N = 6$ et $C/N = 12$	125
7.4.	Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes provenant des synthèses à rapports $C/N = 4$ et $C/N = 8$	126
7.5.	Tableau contenant les rapports C/N théoriques contenues dans les solutions injectées et de la concentration expérimentale en azote des nanotubes provenant des synthèses à rapports $C/N = 6$ et $C/N = 12$	128
7.6.	Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes synthétisés entre 850 °C et 1050 °C.	129
8.1.	Tableau contenant les pourcentages atomiques et massiques des cibles fabriquées pour la synthèse de nanotubes de type CN_x	133
8.2.	Conditions et paramètres de synthèse pour l'obtention de nanotubes de type CN_x par vaporisation laser	134
8.3.	Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes synthétisés par vaporisation laser à différentes pression en azote de cibles de type Ni/Y/C. Les diamètres moyens ont été déterminés à deux excitations Raman.	136
8.4.	Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes synthétisés par vaporisation laser de cible Ni/Y/C sous une pression et un débit d'azote de 300 mbar et 50 ml.s ⁻¹ . Ces mesures ont été réalisées par HRTEM et sur un ajustement des modes RBM enregistrés à deux excitations Raman.	138
8.5.	Tableau rassemblant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes synthétisés par vaporisation laser de cible Ni/Y/C et Ni/Co/C sous une pression et un débit d'azote de 300 mbar et 50 ml.s ⁻¹ . Ces mesures ont été réalisées par HRTEM et sur un ajustement des modes RBM enregistrés à deux excitations Raman.	142
10.1.	Solubilité du carbone et de l'azote dans le fer alpha et gamma [194].	157
11.1.	Conditions et paramètres de synthèse pour l'obtention de nanotubes de type CB_xN_y par CVD aérosol.	167

11.2. Rapport des intensités relatives et différences de positions des lignes blanches L_2 et L_3 du seuil L du fer pour différents composés [198].	179
11.3. Solubilité du carbone et de l'azote dans le fer alpha et gamma [194] et du bore dans le fer gamma [199].	180
12.1. Tableau contenant les pourcentages atomiques et massiques des cibles fabriquées selon les rapports C/B : 95/5, 90/10 et 70/30.	182
12.2. Conditions et paramètres de synthèse pour l'obtention de nanotubes de type CB_xN_y par vaporisation laser	183
12.3. Energies de surface des éléments C et B comparées aux métaux de transitions Ni et Co [205, 58]	200
B.1. Tableau contenant les données statistiques concernant la distribution en diamètre des nanotubes synthétisés par arc électrique de cible Ni/Co/C sous une atmosphère de N_2 . Ces mesures ont été réalisées par HRTEM et sur un ajustement des modes RBM enregistrés à deux excitations Raman.	233

Table des figures

1.1.	<i>Schéma des relations entre r, θ et le vecteur \vec{C}_h pour un nanotube monofeuillet cylindrique.</i>	10
1.2.	<i>Trois types de nanotubes monofeuillet : suivant l'orientation du feuillet hexagonal par rapport à l'axe du nanotube, on nomme (a) un nanotube chaise, (b) un nanotube zig-zag, (c) un nanotube chiral.</i>	11
1.3.	<i>Images de microscopie électronique en transmission de (a) NTs-C MWNT [1] (b) NTs-C SWNT organisés en faisceaux [31] (c) NTs-BN MWNT [32] et (d) NTs-BN SWNT isolés [33].</i>	12
1.4.	<i>Modèles phénoménologiques de germination et de croissance des nanotubes de (a) carbone [31] et (b) de nitrure de bore [33].</i>	18
1.5.	<i>Illustration des différentes façons de modifier la composition chimique des nanotubes par (a) intercalation (b) fonctionnalisation et (c) substitution (Images M. Holzinger, Univ. Montpellier II).</i>	18
2.1.	<i>Modèle d'une structure hexagonale de composition BC_3, par Kouvetakis et coll. dont la maille élémentaire est constituée de 6 atomes de carbone et de 2 atomes de bore [81].</i>	25
2.2.	<i>Structures du composé C_3N_4 selon différentes phases [87]. L'azote et le carbone sont respectivement représentés par les cercles blancs et noirs</i>	28
2.3.	<i>(a) Image de microscopie électronique en transmission d'un agglomérat compact composé de structures en "nano-oignons". (b) Analyse locale par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons résolue spatialement d'un "nano-oignon". (c) Simulation théorique d'une molécule d'aza-fulléréne ($C_{48}N_2$) [104].</i>	29
2.4.	<i>Arrangement atomique possible pour un réseau hexagonal de composition BC_6N.</i>	29
2.5.	<i>(a) Clichés de diffraction Rayons-X et Spectres XANES normalisés (b) du seuil B_K (c) du seuil N_K et (d) du seuil C_K, de films $B_xC_yN_z$ avec différentes concentration en bore, azote, carbone et de composés de références : CN_x, BC_x et h-BN [113].</i>	31
2.6.	<i>Deux structures de ségrégation stables sous forme (a) de bandes (b) d'îlots pour BC_2N où chaque cellule primitive contient 192 atomes.</i>	31
2.7.	<i>(a) Spectres EELS issus d'un spectre-ligne sur un nanotube MWNT-CN_x synthétisé par pyrolyse. (b) Profils d'intensités des seuils K du carbone et de l'azote et du seuil L du nickel suivant le spectre-ligne d'un nanotube MWNT-CN_x. (c) Image en champ clair montrant la position du spectre-ligne enregistré sur le nanotube [17].</i>	34
2.8.	<i>(a) Images TEM représentatives des nanotubes de type CN_x synthétisés par Han et al (b, i) Image en champ sombre du nanotube analysé, et (b, j) et (b, k) Spectres EELS des zones "b" et "c" indiquées par des flèches. (b, l) Profil de concentration des éléments chimiques carbone et azote suivant la section "d" perpendiculaire à l'axe du tube.</i>	35
2.9.	<i>Deux spectres ligne réalisés sur un même nanotube multifeuillets de type CN_x. (a) Image en champ clair (BF) du nanotube multifeuillets. (b) Image HAADF correspondant à l'image en champ clair. (c) Profils des concentrations normalisées du carbone (trait plein) et de l'azote (pointillés) pour le spectre ligne 1 réalisé perpendiculairement à l'axe du nanotube au niveau de parois qui compartimentent le tube. (d) Profils des concentrations normalisés du carbone et de l'azote le long de la ligne 2, en suivant l'axe du tube [129].</i>	36
2.10.	<i>Images TEM de nanotubes de type MWNT-CN_x synthétisés par CVD aérosol d'une solution de diméthylformamide ($HOCN(CH_3)_2$) transportée sous un flux d'argon à (a) $750^\circ C$ et (b) $950^\circ C$. (c) Spectres EELS résolues spatialement sur des feuillets compartimentés et parallèles à l'axe d'un nanotube [14].</i>	37

2.11. Image MET d'un nanotube multifeuillets de type C/BN/C et modèle de la structure présentant des feuillets de BN intercalés entre des feuillets de carbone selon la séquence NTs-C/NTs-BN/NTs-C.	38
2.12. (a) Image TEM de nanotubes CN_x monofeuillet en faisceaux synthétisés par arc-électrique obtenus en collaboration avec Glerup et coll. [128] (b) Spectre EELS avec la signature caractéristique des seuils CK et NK en hybridation sp^2	39
2.13. Schéma représentatif d'un creuset cylindrique contenant les réactifs de la synthèse par traitement thermochimique.	40
2.14. (a) Image par microscopie électronique à balayage (MEB) et (b) image par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) de nanotubes multifeuillets de type $C_xB_yN_z$ présentant un alignement et de structure compartimentée obtenus par traitement thermochimique à partir de nanotubes de type CN_x . (c) Spectre EELS réalisé sur un nanotube multifeuillets de type CB_xN_y révélant la présence des éléments chimiques C,B et N inclus dans le réseau hexagonal du nanotube.[25].	41
2.15. Image par microscopie électronique en transmission à haute résolution (à gauche) et spectre EELS (à droite) d'un faisceau de nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y obtenu par traitement thermochimique. (b) Conditions de temps et de températures utilisées par Golberg et al pour la synthèse de nanotubes de carbone monofeuillet de type CB_xN_y obtenus par traitement thermochimique [24].	42
2.16. (a) Image par microscopie électronique en transmission à haute résolution de nanotubes multifeuillets de type CB_x (b) Spectre EELS pris sur un nanotube multifeuillets de type CB_x avec une taille de sonde de 1 nm [23].	43
2.17. (a) et (b) Images par microscopie électronique en transmission à haute résolution et (c) Spectre EELS de nanotubes de carbone monofeuillet dopés au bore par substitution [140]. Les flèches en (b) indiquent les zones sondées par EELS (taille de sonde 10 nm) présentées en (c).	44
2.18. (a) Image par HRTEM des nanotubes sources (b) Image par HRTEM des nanotubes de carbone de type CB_x synthétisés par traitement thermochimique à partir des nanotubes de carbone monofeuillet source. Les spectres EELS sont présentés à droite des images HRTEM et révèlent la présence respective des seuils B-, C- et N-K à 188, 284 et 401 eV. Le pic π^* est caractéristique d'un état d'hybridation sp^2 [143].	45
4.1. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).	54
4.2. Images de produits de synthèses observés en microscopie électronique à balayage. (a,b,c) SWNTs obtenus par vaporisation laser, (d,e,f) MWNTs obtenus par CVD aérosol et (g,h) MWNTs et sous produits de synthèse obtenus par CVD aérosol.	55
4.3. Schémas de principe (a) d'un microscope électronique en transmission (b) d'un TEM en mode balayage (STEM), et descriptif des principaux éléments les constituant.	57
4.4. Schéma de principe théorique à la formation d'image (Enerst Abbe).	59
4.5. Variations de phases et d'amplitudes en fonction de l'épaisseur à 400 kV du graphite selon l'orientation (001). Simulation réalisée avec le code JEMS illustrant le cas d'un objet de phase faible [145].	62
4.6. Fonction de transfert (complète) et enveloppes de cohérence spatiale et temporelle des microscopes Philips CM20, JEOL 4000 FX et Zeiss Libra à la défocalisation de Scherzer définies pour un objet de phase faible. En ordonnée, on retrouve $-\sin(\chi(v))$, et en abscisse la distance à l'axe optique dans le plan focal, c'est à dire les fréquences spatiales v . Au premier zéro de la fonction de transfert, on retrouve $d_o = 1/v_o$, la résolution point-à-point du microscope. (Simulations d'après code JEMS).	64
4.7. Fonction de transfert de contraste (cohérent) du microscope JEOL 4000 FX à la défocalisation de Scherzer pour un objet de phase faible. En ordonnée, on retrouve $\sin(\chi(v))$, et en abscisse la distance à l'axe optique dans le plan focal, c'est à dire les fréquences spatiales v . Au premier zéro de la fonction de transfert, on retrouve d_o , la résolution point-à-point du microscope. Au delà, la fonction de transfert présente des oscillations qui produisent des artefacts de contraste rendant l'interprétation directe des images hasardeuse.	65

4.8.	<i>Schéma des conditions d'observation en fonction de l'orientation du faisceau d'électrons d'un (a) nanotube monofeuillet individuel et d'un (b) faisceau de nanotubes monofeuillet.</i>	66
4.9.	<i>(a) Image HRTEM d'un nanotube monofeuillet individuel (b) Image de la fonction d'onde électronique (image du potentiel projeté) et image simulée d'un nanotube individuel en configuration (10,10) avec les caractéristiques du microscope Jeol 4000FX. La défocalisation de Scherzer a une valeur de ~ 100 nm : au niveau du segment [AB]. (c) Profil d'intensité selon la ligne noire en (b). Le segment [AB] correspond au diamètre mesuré du nanotube.</i>	67
4.10.	<i>Images de microscopie électronique en transmission à haute résolution de nanotubes monofeuillet hétéroatomiques, individuels (signalés par les flèches) ou organisés en faisceaux et synthétisés par vaporisation laser.</i>	68
4.11.	<i>(a) Images HRTEM de faisceaux de nanotubes hétéroatomiques monofeuillet présentant une vue de section parallèle et (b) perpendiculaire au faisceau d'électrons. (c) Images HRTEM de faisceaux de nanotubes de carbone présentant un mouvement de torsion [127].</i>	70
4.12.	<i>Représentation des images obtenues en fonction de l'orientation du faisceau d'électrons sur des nanotubes multifeuillets.</i>	71
4.13.	<i>(a) Image haute résolution d'un nanotube multifeuillets de structure bambou et (b) est le profil d'intensité moyenné sur la zone en pointillée où $\Phi_{int.}$ et $\Phi_{ext.}$ sont respectivement les diamètres internes et externes du nanotube.</i>	71
4.14.	<i>(a) Images HRTEM de nanotubes hétéroatomiques multifeuillets synthétisés par CVD aérosol et (b) vues de sections.</i>	73
4.15.	<i>Images haute résolution de nanoparticules à l'origine de la croissance des nanotubes.</i>	74
4.16.	<i>Schéma de principe de la diffusion Raman. Une fois excitée la molécule devient hautement instable, et retourne dans son état électronique de départ en "diffusant" de la lumière. Si elle revient au même état vibrationnel que celui de départ, la fréquence de la lumière diffusée est rigoureusement égale à celle de la lumière ayant servi à l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh, si au contraire la fréquence est différente c'est la diffusion Raman. Deux mécanismes existent par ailleurs lors de la diffusion Raman : la diffusion Stokes et anti-Stokes pour laquelle la lumière diffusée est respectivement d'énergie plus faible et plus élevée que la lumière excitatrice.</i>	75
4.17.	<i>Diagramme de Kataura [151] montrant les énergies de transition en fonction du diamètre des nanotubes. Les énergies de transition sont calculées par un modèle de liaisons fortes aux premiers voisins avec $\gamma_0 = 2.9$ eV et $a_{C-C} = 1.44$ Å. Les lignes horizontales correspondent aux énergies laser expérimentales utilisées de 1.92 eV ($\lambda = 647.1$ nm) et 2.41 eV ($\lambda = 514.5$ nm).</i>	77
4.18.	<i>Spectre de diffusion Raman des nanotubes de carbone enregistré à 2.41 eV (514.5 nm) par L. Alvarez [45].</i>	78
4.19.	<i>(a,c) Zone basse fréquence des modes de respiration (RBM) des nanotubes monofeuillet de type CN_x synthétisés par vaporisation laser lors de cette étude et (b,d) zone haute fréquence des modes tangentiels (TM) d'un spectre Raman pour deux longueurs d'excitation différentes. (c) Profils correspondant au caractère semi-conducteur (profils lorentziens) et (d) métallique des nanotubes hétéroatomiques en résonance (profil de BWF et profils lorentziens pour le mode TM).</i>	80
5.1.	<i>(a) Schéma de principe des processus de diffusion et des transitions électroniques. (b) Rendement de fluorescence ω en fonction du numéro atomique Z pour deux séries de raies.</i>	84
5.2.	<i>(a) Exemple de spectre EDS obtenu lors de l'analyse d'une nanoparticule bi-métallique de Nickel/Yttrium. (b) Image MET de nanoparticules de Nickel/Yttrium.</i>	84
5.3.	<i>Spectre expérimental de pertes d'énergie électronique acquis sur un nanotube multifeuillets de carbone pur. Trois régions distinctes se profilent. Le pic intense centré à 0 eV correspond aux électrons n'ayant pas interagi lors de la traversée de l'échantillon. La deuxième région est comprise entre 0 et 50 eV : région des pertes proches. Puis la troisième région débutant vers 50 eV : région des pertes lointaines, comporte une série de seuils caractéristiques de la composition chimique de la zone sondée.</i>	86

5.4.	<i>Géométrie de diffusion dans une expérience EELS. A gauche, un électron rapide de vecteur d'onde \vec{k}_i et d'énergie $E_{k_i} = \hbar^2 k_i^2 / 2m$ est diffusé après interaction avec l'échantillon dans un état de vecteur d'onde \vec{k}_f, formant un angle θ avec la direction incidente et d'énergie $E_{k_f} = E_{k_i} - E$ ($k_f < k_i$, $E > 0$). A droite, le vecteur d'onde échangé $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ peut se décomposer en une composante parallèle \vec{q}_{\parallel} qui possède une contribution dépendant de l'énergie échangée, et une composante perpendiculaire \vec{q}_{\perp} à la direction du vecteur incident.</i>	86
5.5.	<i>(a) Schéma de principe du spectromètre PEELS GATAN 666 post-colonne à détection parallèle utilisé sur le microscope JEOL 4000FX. (b) Schéma de principe du filtre en énergie Omega implanté dans la colonne du microscope Zeiss Libra.</i>	91
5.6.	<i>(a) Images en fond clair (BF) (b) et en fond noir (HAADF) de nanotubes multifeuillets synthétisés par CVD aérosol.</i>	92
5.7.	<i>(a) Schéma de la zone sondée, correspondant à un nanotube multifeuillets de composition CB_xN_y en EELS avec le microscope JEOL 4000FX. (b) Réponse de la zone sondée : Spectre EELS avec la signature caractéristiques des seuils K correspondant à l'excitation des niveaux de coeurs 1s des éléments B, C et N.</i>	93
5.8.	<i>(a) Image en champ clair (BF) de la zone irradiée (b) Image filtrée en énergie sur le seuil K du Bore.</i>	94
5.9.	<i>(a) Image en champ clair (BF) de la zone : nanotube multifeuillets hétéroatomique (b) Image en champ clair de la même zone, contaminée après un long temps d'irradiation à flux maximal.</i>	94
5.10.	<i>(a) Aperçu de spectre-ligne longitudinal et transversal (b) Image BF de nanotubes multifeuillets, et aperçu de la ligne sondée représentée par la flèche en pointillée. (c) Représentation en 3D du spectre-ligne. Chaque spectre de perte d'énergie représente une position de la sonde le long de la flèche en pointillée en (c).</i>	95
5.11.	<i>(a) Illustration de la procédure d'extraction du signal caractéristique sur un nanotube de type CN_x acquis avec le STEM VGHB 501. L'intensité du seuil est évaluée après soustraction du fond continu et intégration sur un domaine d'énergie de largeur ΔE.</i>	97
5.12.	<i>Méthode de seuillage des "trois fenêtres" utilisée pour réaliser la carte chimique d'un élément considéré. Les trois fenêtres définissent des intervalles de pré-seuil au nombre de deux pour la soustraction du fond (Fen. 1 et 2) et une fenêtre en énergie (Fen. 3) qui intègre l'intensité du seuil. Ce spectre de perte d'énergie a été obtenu sur un faisceau de nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y synthétisé par vaporisation laser.</i>	98
5.13.	<i>(a) Image HAADF de nanotubes multifeuillets hétéroatomiques de type CB_xN_y avec une particule métallique encapsulée dans le nanotube. (b) Cartes chimiques obtenues par la méthode des trois fenêtres pour les éléments fer, carbone, bore et azote. Le balayage à 2D a permis de collecter 64×32 spectres de pertes d'énergie sur une surface de $96 \times 48 \text{ nm}^2$, avec un temps d'acquisition de 200 ms par spectre.</i>	99
5.14.	<i>Structures fines au seuil K des éléments : (a) Bore (b) Carbone (c) Azote.</i>	100
5.15.	<i>Spectres EELS provenant de la base de données ELP des oxydes de (a) fer (b) yttrium (c) cobalt (d) nickel.</i>	100
5.16.	<i>Forme (a) graphitique (b) pyridinique (c) pyrrolique lors de l'incorporation d'azote dans un feuillet graphitique [171].</i>	102
6.1.	<i>Schéma de principe du réacteur de synthèse CVD assisté par un aérosol développé au LCVN par H. Kanzow et M. Glerup.</i>	106
6.2.	<i>Schéma de la composition de la vitesse de thermophorèse et de la vitesse linéaire du mélange gazeux à l'entrée du four en fonction du gradient thermique dans le four et (b) Schéma du phénomène autour des particules.</i>	106
6.3.	<i>Schéma de principe de l'injecteur aérosol utilisé, d'après le manuel d'instruction du modèle 3075/3076 de chez TSI.</i>	108
6.4.	<i>Formules chimiques des trois principaux précurseurs organiques utilisés lors de la synthèse CVD aérosol : (a) tétrahydrofurane, (b) acétonitrile et (c) complexe borane-pyridine (d) Formule chimique du sel d'acétylacétonate de fer utilisé comme catalyseur.</i>	109

6.5.	<i>Diamètre théorique des particules catalytiques de fer en fonction de la concentration en sel métallique. Ces trois courbes ont été obtenues en faisant l'hypothèse qu'une particule de catalyseur est formée à partir du métal contenu dans une gouttelette issue de l'aérosol avec un diamètre de 200, 250 et 300 nm.</i>	110
6.6.	<i>Schéma du réacteur de synthèse à vaporisation laser continue de l'ONERA en configuration injecteur (Schéma J.L. Cochon, DMSC-ONERA).</i>	111
6.7.	<i>Evolution de la puissance laser et de la température de la cible au cours de la vaporisation d'une cible de C :Ni :Co sous un flux de diazote gazeux à 50 mL.s⁻¹ en configuration injecteur.</i>	112
6.8.	<i>Rampe en température pour le traitement thermique des cibles.</i>	113
7.1.	<i>Images MEB de nanotubes de type CN_x multifeuillets obtenus par CVD aérosol avec une concentration en sels catalytiques faible : éch MM006 (a,b) et plus forte d'un facteur 10 : éch. MM025 (c,d).</i>	122
7.2.	<i>Images TEM de nanotubes de type CN_x multifeuillets obtenus par CVD aérosol avec une concentration en sels catalytiques faible (b,d) et plus forte d'un facteur 10 (a,c).</i>	123
7.3.	<i>Images MEB de nanotubes de type CN_x multifeuillets obtenus par CVD aérosol avec un débit d'hydrogène de (a) 1 L.min⁻¹ et (b) 0 et 0.5 L.min⁻¹</i>	124
7.4.	<i>Images TEM de nanotubes de type CN_x multifeuillets obtenus par CVD aérosol avec un débit d'hydrogène de (a) 1L.min⁻¹ (b) 0.5 L.min⁻¹ et (c) 0 L.min⁻¹.</i>	125
7.5.	<i>Images MEB de nanotubes de type CN_x multifeuillets obtenus par CVD aérosol avec un rapport C/N dans la solution injectée de (a) 4 et (b) 8 (c) 6 et (d) 12.</i>	126
7.6.	<i>Histogramme de la distribution en diamètre interne et externe de nanotubes multifeuillets de type CN_x (a) éch. MM025 (MWNTS, C/N = 6) et (b) échantillon MM030 (C/N = 12). Statistique effectuée plus de 70 tubes individuels. Les courbes en trait plein de type gaussienne représentent les courbes d'ajustement des histogrammes.</i>	127
7.7.	<i>Spectres EELS enregistrés sur des nanotubes de type CN_x-MWNTs synthétisés par CDV aérosol avec respectivement pour les spectres I et II des rapports théoriques C/N = 6 et C/N = 12.</i>	128
8.1.	<i>Images MEB caractéristiques des échantillons de nanotubes synthétisés par vaporisation laser d'une cible (Ni/Y/C) à 3230 °C et à différentes pressions en azote.</i>	135
8.2.	<i>Spectres Raman enregistrés à des énergies excitatrices de 1.92 eV (λ = 647.1 nm) et 2.41 eV (λ = 514.5 nm), sur des échantillons synthétisés par vaporisation laser d'une cible Ni/Y/C à différentes pressions en azote. Les différentes courbes pour une même énergie sont issues de différentes zones sur l'échantillon.</i>	137
8.3.	<i>Images MEB à grandissement croissant d'un échantillon de nanotubes synthétisés par vaporisation laser d'une cible (Ni/Y/C) à 3230 °C et à une pression en azote de 300 mbar, un débit de 50 mL.s⁻¹ et une tension de polarisation de + 40 V.</i>	139
8.4.	<i>Modes de respiration (RBM) et tangentiels (TM) obtenus à deux énergies excitatrices d'un échantillon de nanotubes synthétisés par vaporisation laser d'une cible (Ni/Y/C) à 3230 °C, à une pression en azote de 300 mbar, un débit de 50 mL.s⁻¹ et une tension de polarisation de + 40 V. Les différentes courbes pour une même énergie sont issues de différentes zones sur l'échantillon.</i>	140
8.5.	<i>Modes de respiration (RBM) et tangentiels (TM) obtenus à une énergie excitatrice dans le vert (514.5 nm) des échantillon de nanotubes synthétisés par vaporisation laser de cibles Ni/Y/C et Ni/Y/Co à 3230 °C, à une pression en azote de 300 mbar, un débit de 50 mL.s⁻¹.</i>	141
8.6.	<i>Images HRTEM caractéristiques des échantillons obtenus par vaporisation laser de cible Ni/Y/C sous une pression et un débit d'azote de 300 mbar et 50 mL.s⁻¹ et (b) spectre EDS enregistré sur les nanoparticules.</i>	143
8.7.	<i>(a) Images HRTEM caractéristiques des échantillons obtenus par vaporisation laser de cible Ni/Co/C sous une pression et un débit d'azote de 300 mbar et 50 mL.s⁻¹ et (b) spectre EDS enregistré sur les nanoparticules.</i>	144

9.1.	(a) Image en champ clair d'un MWNT de type CN_x synthétisé par CVD aérosol. Le carré blanc représente la zone sondée. (b) Images HAADF et carte chimique du C et N correspondant à la zone sondée de 32×32 pixels ($25 \times 25 \text{ nm}^2$). (c) Profils d'intensité de C et N au niveau du rectangle blanc en (b). (d) Spectre EELS représentatif du nanotube étudié.	148
9.2.	(a) Spectre expérimentaux de références des structures fines du seuil K de l'azote. (b) Spectres des structures fines du seuil K de l'azote pour différentes localisations sur les nanotubes multifeuillets de type CN_x synthétisés par CVD aérosol. Ces spectres ont été acquis avec des temps d'acquisition variant entre 50 ms et 1 s. Certains de ces spectres sont des moyennes de plusieurs spectres. Deux types de structures fines au seuil de l'azote sont observés : N_2 moléculaire (V) et N en substitution (I à IV) pouvant également contenir une superposition incohérente non négligeable du N_2 (III) [127].	150
9.3.	Spectre EELS enregistré sur un faisceau de nanotubes de type CN_x synthétisé par vaporisation laser d'une cible C/Ni/Y sous un flux de N_2 .	151
9.4.	Spectres EELS enregistrés sur des faisceaux de nanotubes de type CN_x d'un même échantillon (NTI, NTII et NTIII) à teneur en azote croissante et synthétisés par vaporisation laser d'une cible C/Ni/Y sous un flux de N_2 , et sur la peau de carbone amorphe (C amorphe).	151
9.5.	Signal EXAFS du seuil K du (a) carbone et (b) azote obtenus sur des échantillons contenant des nanotubes monofeuillet (SWNTs) et multifeuillets (MWNTs) de type CN_x . Il est également présenté en (a) la signature de référence du seuil K du C obtenue sur du graphite [190].	153
9.6.	(a) Signal EXAFS au seuil N_K de nanotubes multifeuillets de type CN_x synthétisés par CVD aérosol. (b) Signal EXAFS obtenu à plus haute résolution en énergie autour de 401 eV qui présente six pics multiples autour du pic G notés G_{-1} , G, G_1 , G_2 , G_3 et G_4 en superposition avec le signal EXAFS de N_2 d'après [184].	154
10.1.	Schéma du mécanisme de croissance des MWNTs- CN_x initié par des particules métalliques catalytiques de fer [127].	156
10.2.	Schéma des réactions de décomposition de l'acétonitrile et du tétrahydrofurane (THF) lors de la synthèse des nanotubes de type CN_x multifeuillets par CVD aérosol.	158
11.1.	Images MEB représentatives des échantillons ne contenant que des sous-produits de synthèse et des nanoparticules synthétisés par CVD aérosol (échantillons MB004-MB005).	166
11.2.	Images MEB représentatives des échantillons (a) MB010 (b) MB009 et (c) MB008 synthétisés par CVD aérosol.	168
11.3.	Images TEM représentatives de l'échantillon MB010 synthétisés par CVD aérosol.	169
11.4.	Images TEM représentatives de l'échantillon MB009 synthétisé par CVD aérosol.	169
11.5.	Images TEM représentatives de l'échantillon MB008 synthétisé par CVD aérosol.	170
11.6.	Spectre EELS obtenu sur un MWNTs de type CB_xN_y isolé avec un temps d'acquisition de 200 s sur une zone de 250 nm et une dispersion e énergie de 0.3 eV/canal. La concentration en bore et en azote dans ce nanotube est respectivement de $5.4 \pm 0.8 \%$ at. et $9 \pm 1 \%$ at.	170
11.7.	(a) Image en champ clair et (b) en champ sombre de nanotubes multifeuillets de différents diamètres. La flèche représente la ligne sondée allant du tube 1 (NT1) au tube 2 (NT2) et le rectangle représente les dimensions du spectre-image enregistré. (c) Représentation tridimensionnelle du spectre-ligne acquis sur la ligne sondée. Pour chaque position de la sonde, un spectre EELS est enregistré permettant d'analyser l'évolution de seuils d'absorption K des éléments B, C et N dans les deux nanotubes. (c) Somme des spectres EELS en bordure et au niveau des feuillets internes et des feuillets compartimentant le tube.	171
11.8.	(a) Profils des concentrations des éléments C, B et N et des rapports (b) B/N et (c) C/N obtenus à partir d'un spectre-ligne de 64 spectres EELS enregistré perpendiculairement à l'axe d'un MWNT- CB_xN_y et traversant un compartiment (cf. HAADF).	172
11.9.	(a) Spectre-image de $125 \times 62 \text{ nm}^2$ acquis sur le MWNT de la figure 11.7. Le balayage à 2D a permis de collecter 64×32 spectres avec un temps d'acquisition de 300 ms par spectre. Les cartes chimiques du bore (B) et de l'azote (N) sont également données. (b) Spectres EELS caractéristiques des feuillets I (internes) et II (externes) du nanotube.	173

11.10	Structures fines au niveau du seuil K du (a) bore et (b) de l'azote. Les seuils B_K et N_K de feuilles de nitrure de bore hexagonale sont des spectres de références (signalés par une astérisque). Les seuils qui suivent sont caractéristiques de zones sur le nanotube plus ou moins riches en B et N.	174
11.11	Schéma représentant la structure d'un nanotube multifeuillets compartimenté hétéroatomiques de type CB_xN_y synthétisé par CVD aérosol.	175
11.12	(a) Images HAADF à faible grandissement du nanotube multifeuillets et à plus fort grandissement de la nanoparticule encapsulée ayant servi à la croissance. L'approche spectre-image a été réalisée sur cette zone. (b) Cartographies chimiques des éléments C, Fe, O, B et N obtenues à partir du spectre-image de 64×32 pixels avec un temps d'acquisition de 100 ms. Les traits noirs sont des guides visuels. (c) Structures fines du seuil K du bore représentatives des feuillets externes (x), des feuillets internes et des compartiments (y) et des zones oxydées (z). (d) Modèle structurale de la zone analysée.	176
11.13	Seuils K de l'oxygène et L du fer pour les composés FeO , Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$ et $\gamma-Fe_2O_3$ [198]	177
11.14	Spectres EELS du seuil K de l'oxygène et L du fer enregistré sur une nanoparticule encapsulée au bout du MWNT. Une soustraction du fond continu du pré-seuil et du post-seuil a été réalisé pour les deux seuil et un ajustement par des lorentziennes a été effectué pour calculer le rapport des lignes blanches du fer.	178
12.1.	Images MEB à deux grandissements de deux types d'échantillons obtenus avec une pression de 300 mbar et avec (a,c) et (b,d) sans polarisation. Les conditions de synthèses sont identiques avec des cibles de type C :B :Ni :Co à 86.4 :9.6 :2 :2 % at.	184
12.2.	Images TEM représentatives des échantillons ne contenant (a) que des sous-produits de synthèse et (b) des nanotubes monofeuillet (SWNTs) organisés en faisceau (signalés par les flèches) obtenus avec une pression de 300 mbar de la vaporisation laser de cible de composition : C :B :Ni :Co à 86.4 :9.6 :2 :2 % at.. . . .	185
12.3.	Evolution de la puissance du laser et de la température frontale de la cible lors de la synthèse, ainsi que l'évolution du courant enregistré entre l'anode (plaque de tantale) et la cathode (cible). La cible vaporisée était une cible de composition en C/B : 95/5 % vaporisée via le réacteur laser continu CO_2 en configuration injecteur.	186
12.4.	Images MEB à grandissements croissants de nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y (éch. T219P) synthétisés par vaporisation laser.	186
12.5.	Images TEM à différents grandissements de nanotubes monofeuillet de type CB_xN_y (éch. T219P) synthétisés par vaporisation laser.	187
12.6.	Spectres Raman acquis sur diverses zones de l'échantillon T219 synthétisés par vaporisation laser à deux longueurs d'excitation différentes : 514.5 nm ((a) : RBM et (b) : TM) et 647.1 nm ((c) : RBM et (d) : TM).	188
12.7.	(a) Image en champ clair de faisceaux de SWNTs synthétisés par vaporisation laser de cibles C :B :Ni :Co. Le carré représente la zone analysée par EELS. (b) Spectre-image (Spim) de 32×32 pixels obtenu sur la zone carré de 25×25 nm ² avec un temps d'acquisition par spectre de 100 ms et un pas de 0.8 nm. (c) Représente les spectres EELS associés aux zones I, II et III du Spim. Chaque spectre EELS correspond à une zone de 6 nm ² et à la somme de 9 spectre EELS. (d) Cartes chimiques des éléments B, N et C. Les zones d'intensités intenses affichent une concentration en B et N de l'ordre de 20 % at.	189
12.8.	(a) Image en champ sombre (HAADF) de faisceaux de SWNTs synthétisés par vaporisation laser de cibles C :B :Ni :Co. La flèche représente la coupe analysée par EELS. (b) Profil des concentrations normalisés du carbone, bore et azote le long de la coupe représentée par la flèche sur l'image HAADF.	190
12.9.	(a) Image en champ clair d'un faisceau de nanotubes de 4-5 nm de diamètre et concernant au maximum 8 tubes. Le rectangle indique la zone analysée en mode spectre-image en EELS. (b) Image HAADF de la région analysée (98×24 nm ²) et cartes chimiques des éléments C, B et N. Les zones indexées aire I et aire II ont chacune une surface de 20×3 nm ²	190

12.10(a) Les spectres EELS I et II sont définis comme la somme de 30 spectres des zones I et II respectivement. Structures fines des seuils K du bore et de l'azote en encart. (b) Seuils K du carbone soustraits du fond continu pour les zones I et II.	191
12.11 Structures fines des seuils K du bore (a) selon différents états chimiques et orientations (q : faisceau \parallel feuillets, q' : faisceau \perp feuillets) pour des composés de références et (b) provenant d'analyses expérimentales sur des faisceaux de nanotubes de nitrure de bore (BN-SWNTs*)[167], des faisceaux de nanotubes de l'échantillon T219 étudié dans cette partie et du BN amorphe. (c) Structures fines des seuils K de l'azote provenant d'analyses expérimentales sur des faisceaux de nanotubes de nitrure de bore (BN-SWNTs*)[167], des faisceaux de nanotubes de l'échantillon T219 étudié dans cette partie et des nanotubes monofeuillet de type CN_x présentés dans la partie précédente.	192
12.12 Structures fines des seuils K du bore (a) des faisceaux de nanotubes de l'échantillon T219 étudié dans cette partie. (b) Structures fines des seuils K du bore obtenus sur différents MWNTs de type CB_y synthétisés par Vieira et coll. par arc électrique à partir d'anode contenant 5, 10 et 15 % de bore. Les dopages en bore sont inférieurs à 1% at. [201].	193
12.13(a) Image HAADF de faisceaux de nanotubes présentant dans les zones I et II des différences de contraste en intensité. (b) et (d) sont respectivement les cartes chimiques des zones II et I du silicium, oxygène et bore. La carte HAADF + B de (b) est la superposition de la présence du bore (points noirs) sur la carte HAADF en couleur de la zone II. (c) représente le profil des concentrations des éléments C, B N et Si, O à travers la coupe en diagonale de la zone I (coin supérieur gauche à coin inférieur droit).	195
12.14(a) Image HADF d'un faisceau de nanotubes de type CB_xN_y synthétisés par vaporisation laser. Le rectangle montre la zone analysée ($50 \times 12 \text{ nm}^2$ en STEM. (b) Spectre-image de 64×16 pixels de la zone analysée avec un temps d'acquisition pour chaque spectre EELS de 300 ms, et carte chimique du bore. (c) Spectres EELS associés aux zones I, II, III, IV et V. Chaque spectre est la somme de 44 spectres d'une zone de $3 \times 9 \text{ nm}^2$ dans le faisceau. La concentration en B et N dans les zones I, III et V n'excède pas les 4 % at. localement.	196
12.15 Configurations énergétiquement stables d'inclusions de BN dans un réseau hexagonal graphique : bandes et îlots de BN [62].	197
12.16(a) Schéma représentant un nanotube monofeuillet de type zig-zag et l'empreinte de la sonde électronique à sa surface. (b) Représentation de l'élément de surface infinitésimal (dS) considéré et (c) sa description géométrique dans un repère cartésien.	198
12.17 Modèle d'un faisceau de nanotubes monofeuillet présentant des domaines riches en BN.	199
12.18 Scénario dérivé des mécanismes de croissance des NTs-C et NTs-BN pour les nanotubes monofeuillet de type C-BN.	200
12.19. (a) Cartes chimiques des éléments bore (B), oxygène (O), nickel (Ni), cobalt (Co) et Ni/Co obtenues à partir d'un spectre-image de 64×64 pixels acquis sur une nanoparticule de $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ayant initié la croissance de nanotubes de type CB_xN_y par vaporisation laser. (b) Spectres EELS des seuils K du bore et des seuils $L_{2,3}$ des métaux de transitions Ni et Co constituant la nanoparticule.	201
13.1. Images TEM représentatives de la qualité de l'échantillon synthétisé par vaporisation laser d'une cible C :B à 95/5 % et 90 :10%.	204
13.2. Images TEM représentatives de la qualité de l'échantillon synthétisé par vaporisation laser d'une cible C :B à 70 :30%.	205
13.3. (a) Image HAADF d'un MWNT sur lequel ont été réalisées les analyses en STEM. (b) Spectre EELS correspondant à la somme des spectre EELS acquis pour chaque position de la sonde du spectre-image effectué sur le tube. (c) Cartes chimiques des éléments C, B et N obtenues à partir du spectre-image.	206
13.4. (a) Représentation 3D de l'évolution des spectres EELS enregistrés perpendiculairement à l'axe du nanotube de la figure 13.3(a). (b) et (c) sont respectivement les structures fines au niveau du seuil K de B et N.	207

13.5.	<i>En niveaux de gris : Images HAADF de la zone sondée dans l'échantillon. Elle correspond à une zone de $90 \times 90 \text{ nm}^2$. Une collection de 4096 spectres de pertes d'énergie ont été enregistrés sur cette zone avec un temps d'acquisition par spectre de 100 ms. En couleur : sont représentées les cartes chimiques correspondant aux éléments B (bore), C (carbone), N (azote) et Co (cobalt) obtenues à partir du spectre-image.</i>	208
13.6.	<i>(a) Spectre-image de 64×64 pixels de la zone considérée à la figure 13.5. Sont numérotées de I à IV, les zones d'intérêt correspondant aux spectres EELS en (b). Ces spectres EELS présentent les signatures pour la plupart des seuils K du bore, carbone et azote et une différence notable au niveau du seuil B_K.</i>	209
13.7.	<i>(a) Structures fines des seuils K du bore selon différents états chimiques et orientations (q : faisceau \parallel feuillets, q' : faisceau \perp feuillets) pour des composés de références. (b) Cartes chimiques du bore pour les deux types de signatures observées comme l'atteste l'allure des structures fines correspondantes en (c).</i>	210
13.8.	<i>En niveaux de gris : Images HAADF d'un nanotube multifeuillets et de nanoparticules encapsulées. La zone sondée correspond à une zone de $95.5 \times 47.7 \text{ nm}^2$. Une collection de 2048 spectres de pertes d'énergie ont été enregistrés sur cette zone avec un temps d'acquisition par spectre de 100 ms et un pas de 1.5 nm. En couleur : sont représentées les cartes chimiques correspondant aux éléments B (bore), C (carbone), N (azote) et Co (cobalt) obtenues à partir du spectre-image.</i>	211
13.9.	<i>(a) Spectre-image où sont numérotées de I à IV les zones d'intérêts. (b) Spectres EELS représentatifs des zones I à IV. (c) Structures fines des seuils K du bore des zones I à III. (d) Représentation à 3D de l'évolution des spectres EELS enregistrés le long de la ligne représentée par une flèche blanche en (a).</i>	212
13.10	<i>En niveaux de gris : Images HAADF d'un nanotube multifeuillets avec une particule encapsulée au bout. La zone sondée correspond à une zone de $47.7 \times 24.8 \text{ nm}^2$. Une collection de 2048 spectres de pertes d'énergie ont été enregistrés sur cette zone avec un temps d'acquisition par spectre de 100 ms et un pas de 0.8 nm. En couleur : sont représentées les cartes chimiques correspondant aux éléments B (bore), C (carbone), N (azote) et Co (cobalt) obtenues à partir du spectre-image.</i>	214
13.11	<i>Images seuillées au niveau des cartes chimiques du bore et du cobalt. Les spectres EELS correspondant à la somme des pixels contenus dans le seuillage sont représentés, ainsi que les structures fines au niveau du seuil K du bore.</i>	215
13.12	<i>(a) Image par microscopie optique d'une cellule unité mesurant $1.4 \text{ mm} \times 1.4 \text{ mm}$. Il y en a neuf dans chaque carré du masque ($6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$). Une cellule unité est constituée de plots d'or de $200 \mu\text{m}$ de côté (pour réaliser le contact macro) d'où partent les bras en direction du centre où se situe le champ d'investigation pour la nanolithographie électronique ($150 \times 150 \mu\text{m}$). Des plots pour le repérage des nanotubes à l'AFM ont été positionnés. La distance de bord à bord est de $60 \mu\text{m}$. Les petits carrés font $500 \times 500 \text{ nm}$. (b) Images AFM de la zone nano où sont déposés les nanotubes.</i>	221
A.1.	<i>Diagrammes de phase théoriques des systèmes B-C et C-N (a,b) [211] et du système C-BN (b,d) [206].</i>	225
A.2.	<i>Diagrammes $\ln(p_{N_2})$-T du système B-C-N pour (a) $B : C < 4$ et (b) $B : C > 4$ [207].</i>	226
A.3.	<i>Diagrammes de phase à pression atmosphérique pour les systèmes (a) Yttrium-Carbone, (b) Cobalt-Carbone, et (c) Nickel-Carbone [205].</i>	228
A.4.	<i>Diagrammes de phase à pression atmosphérique pour les systèmes (a) Bore-Yttrium (b) Cobalt-Bore, et (c) Nickel-Bore[205].</i>	229
B.1.	<i>(a) Schéma du réacteur arc-électrique utilisé au LCVN de l'université de Montpellier II. (b) Photographie des différentes zones où sont récupérés les échantillons à l'issue de la synthèse (Photos du LCVN).</i>	232

B.2. Spectres Raman enregistrés à des énergies excitatrices de 1.92 eV ($\lambda = 647.1$ nm) et 2.41 eV ($\lambda = 514.5$ nm), sur des échantillons synthétisés par arc électrique d'une cible Ni/Co/C sous une atmosphère de N_2 . Les différentes courbes pour une même énergie sont issues de différentes zones sur l'échantillon. Inclus dans la figure est présentée une image HRTEM de l'échantillon contenant des SWNTs.	233
B.3. Schéma de la procédure adoptée et des paramètres pour le traitement thermochimique. . . .	234

Bibliographie

- [1] S. Iijima. *Nature*, 354 :56–58, 1991.
- [2] N. Hamada, S.I. Sawda, and A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :1579–1581, 1992.
- [3] R. Arenal, O. Stéphan, M. Kociak, D. Taverna, A. Loiseau, and C. Colliex. *Phys. Rev. Lett.*, page 127601, 2005.
- [4] X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, and M.L. Cohen. *Europhys. Lett.*, 28 :335, 1994.
- [5] O. Stéphan, P.M Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J.M. Lambert, P. Bernier, and P. Lefin. *Science*, 266 :1683–1685, 1994.
- [6] Y. Miyamoto, A. Rubio, M.L. Cohen, and S.G.Louie. *Phys. Rev. B.*, 50 :4976, 1994.
- [7] R. Sen, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, K.R.Harikumar, G. Raina, J.-P Zhang, A.K.Cheetham, and C.N.R Rao. *Chem. Phys. Lett.*, 287 :671–676, 1998.
- [8] M. Nath, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, C.P. Vinod, and C.N.R. Rao. *Chem. Comm.*, 322 :330–340, 2000.
- [9] M. Glerup, M. Castignolles, M. Holzinger, G. Hug, A. Loiseau, and P. Bernier. *Chem. Comm.*, 20 :2542–2543, 2003.
- [10] A. G. Kudashov, A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, I. P. Asanov, Yu., V. Shubin, N. F. Yudanov, L. I. Yudanova, V. S. Danilovich, and O. G. Abrosimov. *J. Phys. Chem. B*, 26, 2004.
- [11] E.J. Liang, P. Ding, H.R. Zhang, X.Y. Guo, and Z.L. Du. *Diam. and Related Mater.*, 13 :69–73, 2004.
- [12] X. Wang, Y. Liu, D. Zhu, L. Zhang, H. Ma, N. Yao, and B. Zhang. *J. Phys. Chem. B*, 106 :933–937, 2002.
- [13] K. Suenaga, M. Yudasaka, C. Colliex, and S. Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, 316 :365–372, 2000.
- [14] C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, and F. Xu. *Carbon*, 42 :2625–2633, 2004.
- [15] M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D. R. M. Walton, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, J.P. Zhang, and A.K. Cheetham. *Appl. Phys. Lett.*, 75 :3932, 1999.
- [16] M. Terrones, P. Redlich, N. Grobert, S. Trasobares, W.K. Hsu, H.W. Kroto, H. Terrones, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, C.L. Reeves, A.K. Cheetham, M. Rühle, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. *Advanced materials*, 11 :655–658, 1999.
- [17] S. Trasobares, O. Stéphan, C. Colliex, W. K. Hsu, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton. *Journal of Chem. Phys.*, 116 :8966–8972, 2002.
- [18] T.Y. Kim, K.R. Lee, K.Y. Eun, and K.H. Oh. *Chem. Phys. Lett.*, 372 :603–607, 2003.
- [19] M. Glerup, J. Steinmetz, D. Samaille, O. Stephan, S. Enouz, A. Loiseau, S. Roth, and P. Bernier. *Chem. Phy. Lett.*, 387 :193–197, 2004.
- [20] K. Suenaga, C. Colliex, N. Demoncey, A. Loiseau, H. Pascard, and F. Willaime. *Science*, 278 :653–655, 1997.

- [21] W.Q. Han, J. Cumings, and A. Zettl. *Appl. Phys. Lett.*, 78 :2769–71, 2001.
- [22] X.D. Bai, E. Wang, J. Yu, and H. Yang. *Appl. Phys. Lett.*, 77 :485–489, 2000.
- [23] W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, and T. Sato. *Chem. Phys. Lett.*, 299 :368–373, 1999.
- [24] D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, and T. Sato. *Carbon*, 38 :2017–2027, 2000.
- [25] W.Q. Han, J. Cumings, X. Huang, K. Bradley, and A. Zettl. *Chem. Phys. Lett.*, 346 :368–372, 2001.
- [26] D. Golberg, P.S. Dorozhkin, Y. Bando, and Z.-C. Dong. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :1275, 2003.
- [27] N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, and A. Zettl. *Science*, 69, 1995.
- [28] J.-C. Charlier, X. Gonze, and J.-P. Michenaud. *Europhys. Lett.*, 28, 1994.
- [29] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, and R.E. Smalley. *Science*, 483 :483–487, 1996.
- [30] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and Ph. Avouris. *Introduction to carbon materials research*, volume 80. Topics in Appl. Phys. Eds., 2001.
- [31] J. Gavillet. PhD thesis, Université Paris VI, 2001.
- [32] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncey, G. Hug, and H. Pascard. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :4737–4740, 1996.
- [33] R. Arenal. PhD thesis, Université paris-Sud XI, 2005.
- [34] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris. *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer, 2001.
- [35] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus and. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [36] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, and R.E. Smalley. *Nature*, 386 :474–477, 1997.
- [37] P. Ajayan and O. Zhou. *Top. Appl. Phys.*, 80, 2001.
- [38] J.M. Kim, W.B. Bong Choi, N.S. Lee, and J.E. Jung. *Diam. and Related Mater.*, 9, 2000.
- [39] S.B. Sinnott, C.T. White, and D.W. Brenner. *MRS proceedings*, 359 :241–246, 1999.
- [40] E.W. Wong, P.E. Sheehan, and C.M. Lieber. *Science*, 277 :1971–1975, 1997.
- [41] M.R. Falvo, G.J. Clary, R.M. Taylor, and V. Chi. *Nature*, 389, 1997.
- [42] S. Iijima, Ch. Brabec, A. Maiti, and J. Bernholc. *J. of Phys. Chem*, 104 :2089–2092, 1996.
- [43] W. Kräschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman. *Nature*, 347 :354–358, 1990.
- [44] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. *Nature*, 318, 1985.
- [45] L. Alvarez. PhD thesis, Université de Montpellier II, 2000.
- [46] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4502–4505, 1998.
- [47] T. Dumitrica, H. Bettinger, G.E. Scuseria, and B. Yacobson. *Phys. Rev. B*, 68, 2003.
- [48] N.G. Chopra and A. Zettl. *Solid State Comm.*, 105 :10125, 1998.
- [49] K.B. Shelimov and M. Moskovits. *Chem. Mater.*, 12 :250–254, 2000.

- [50] O.R. Lourie, C.R. Jones, B.M. Bartlett, P.C. Gibbons, R.S. Ruoff, and W.E. Buhro. *Chem. Mater.*, 12 :1808–1810, 2000.
- [51] W.Q. Han, W. Mickelson, J. Cumings, and A. Zettl. *Appl. Phys. Lett.*, 81 :1110–1112, 2002.
- [52] D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, and H. Yusa. *Appl. Phys. Lett.*, 69 :2045, 1996.
- [53] 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, and Z. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, 72, 1998.
- [54] R.S. Lee, J. Gavillet, M. Lamy de la Chapelle, A. Loiseau, J.-L. Cochon, D. Pigache, J. Thibault, and F. Willaime. *Phys. Rev. B.*, 64 :121405, 2001.
- [55] T. Laude, Y. Matsui, A. Marraud, and B. Jouffrey. *Appl. Phys. Lett.*, 76 :3239–3241, 2000.
- [56] M. Paillet. PhD thesis, Université de Montpellier II, 2005.
- [57] V. L. Kuznetsov. *Phys. Rev. B*, 64 :235401, 2001.
- [58] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, and B. Drevet. *Wettability at high temperatures*. Pergamon Materials Science, 1999.
- [59] D.R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2003.
- [60] H. Dai. *Chem. Phys. Lett.*, 260 :471–475, 1996.
- [61] N. Bendiab. PhD thesis, Université de Montpellier II, 2003.
- [62] H. Nozaki and S. Itoh. *J. Phys. Chem. Solids*, 57 :41–49, 1996.
- [63] P. E. Lammert, V. H. Crespi, and A. Rubio. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :136402, 2001.
- [64] X. Blase, J.-Ch. Charlier, A. De Vita, and R. Car. *Appl. Phys. Lett.*, 70 :197, 1997.
- [65] X. Blase, J.C. Charlier, A. De Vita, and R. Car. *Appl. Phys. A*, 68 :293–300, 1999.
- [66] C.Y. Zhi, J.D. Guo, X.D. Bai, and A.G. Wang. *J. of Appl. Phys.*, 91 :5325–5332, 2002.
- [67] H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, and H. Yamakawa. *Appl. Phys. Lett.*, 76 :1776–1778, 2000.
- [68] J.-C. Charlier, M. Terrones, M. Baxendale, V. Meunier, T. Zacharia, N. L. Rupesinghe, W. K. Hsu, N. Grobert, H. Terrones, and G. A. J. Amarantunga. *NanoLetters*, 2 :1191–1195, 2002.
- [69] J.M. Bonard, J.P. Salvetat, T. Stöckli, W.A. De Heer, L. Forro, and A. Châtelain. *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1998.
- [70] J.M. Bonard, F. Maier, T. Stöckli, A. Châtelain, W.A. De Heer, J.P. Salvetat, and L. Forro. *Ultra-microscopy*, 73 :7–15, 1998.
- [71] D. Golberg, P.S. Dorozhkin, Y. Bando, Z.-C. Dong, C.C. Tang, Y. Uemura, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones. *Appl. Phys. A*, 76 :499–507, 2003.
- [72] P. Ding, E. Liang, M. Chao, X. Guo, and J. Zhang. *J. of Phys. Chem.*, 654, 2005.
- [73] C.Y. Zhi, J.D. Guo, X.D. Bai, and A.G. Wang. *J. of Appl. Phys.*, 91 :5325–5332, 2002.
- [74] J. Yu, J. Ahn, S.F. Yoon, Q. Zhang, R.B. Gan, K. Chew, and M.B. Yu. *Appl. Phys. Lett.*, 80 :1949–1951, 2000.
- [75] J. Wu, W.Q. Han, W. Walukiewicz, J.W. Ager, W. Shan, E.E. Haller, and A. Zettl. *NanoLetters*, 4, 2004.
- [76] D. Tomanek, R.M. Wentzcovitch, S.G. Louie, and M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 37 :3134, 1988.

- [77] S. Lee, J. Mazurowski, G. Ramseyer, and P.A. Dowben. *J. Appl. Phys.*, 72 :4925, 1992.
- [78] A.A. Ahmad, N.J. Ianno, P.G. Snyder, D. Wellipitiya, D. Byun, and P.A. Dowben. *J. Appl. Phys.*, 79, 1996.
- [79] A.A. Ahmad, N.J. Ianno, S.D. Hwang, and P.A. Dowben. *Thin Solids Films*, 335 :174–177, 1998.
- [80] S. Mondal and A.K. Banthia. *J. of the Europ. Ceram. Soc.*, 25 :287–291, 2005.
- [81] J. Kouvetakis, R.B. Kaner, M.L. Sattler, and N. Bartlett. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1758, 1986.
- [82] Y. Miyamoto, A. Rubio, S.G. Louie, and M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 50 :4976, 1994.
- [83] A.Y. Liu and M.L. Cohen. *Phys. Rev. B.*, 41 :10727–10734, 1990.
- [84] J.J. Cuomo, P.A. Leary, D. Yu, W. Reuter, and M. Frisch. *J. Vac. Sci. Technol.*, 16 :299–302, 1979.
- [85] S. Muhl and J.M. Mendez. *Diam. Relat. Mat.*, 8 :1809–1830, 1999.
- [86] E.G. Wang. *Prog. mater. Science*, 41, 1997.
- [87] N. Hellgren, M.P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, and J.-E. Sundgren. *Phys. Rev. B.*, 59, 1999.
- [88] H. Sjöström, L. Hultman, J.-E. Sundgren, S.V. Hainsworth, T.F. Page, and G.S.A.M. Theunissen. *J. Vac. Sci. Techn.*, 14 :1–7, 1996.
- [89] H. Sjöström, S. Stafström, M. Boman, and J.-E. Sundgren. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :1336–1339, 1995.
- [90] L.C. Chen, T.R. Lu, C.T. Kuo, D.M. Bhusari, J.J. Wu, K.H. Chen, and T.M. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, 72, 1998.
- [91] E. Betranhandy and S. F. Matar. *Diam. and Related Mater.*, 15 :1609–1613, 2006.
- [92] M.L. Cohen. *Phys. Rev. B.*, 39 :7988, 1985.
- [93] D.M. Teter and R.J. Hemley. *Science*, 271 :53–55, 1996.
- [94] Y. Guo and W.A. Goddard. *Chem. Phys. Lett.*, 237 :72–76, 1995.
- [95] A.Y. Liu and R.M. Wentzcovitch. *Phys. Rev. B.*, 50 :10362–10365, 1994.
- [96] M. Mattesini, S.F.Matar, and J.Etourneau. *J.Mater.Chem*, 10 :709, 2000.
- [97] R. Riedel. *Adv. Mater.*, 6 :759–761, 1994.
- [98] K.M. Yu, M.L. Cohen, E.E. Haller, W.L. Hansen, A.Y. Liu, and I.C. Wu. *Phys. Rev. B.*, 49, 1994.
- [99] Y. Fahmy, TD. Shen, DA. Tucker, RL. Spontak, and CC. Koch. *Journal of Materials Research*, 14, 1999.
- [100] S. F. Lim, A. T. S. Wee, J. Lin, D. H. C. Chua, and C. H. A. Huan. *Chem. Phys. Lett.*, 306 :53–56, 1999.
- [101] L.W. Yin, Mu-Sen Li, Yu-Xian Liu, Jin-Ling Sui, and Jing-Min Wang¹. *J. Phys. Condens. Matter*, 15 :309–314, 2003.
- [102] H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. *Nature*, 318, 1985.
- [103] J.C. Hummeln, B. Knight, J. Pavlovich, R. Gonzales, and F. Wudi. *Science*, 269, 1995.
- [104] L. Hultman, S. Stafström, Z. Csigány, J. Neidhardt, N. Hellgren, I. F. Brunell, K. Suenaga, and C. Colliex. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :225503, 2001.

- [105] D. Schultz, R. Droppa, F. Alvarez, and M. C. dos Santos. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :225503, 2001.
- [106] K. Montasser, S. Hattori, and S. Morita. *Thin Solids Films*, 117, 1984.
- [107] J. Kouvetakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagiwara, M. Lerner, K.M. Krishnan, and N. Bartlett. *Synth. Metals*, 34 :1–7, 1989.
- [108] M. Kawaguchi. *Adv. Mater.*, 9, 1997.
- [109] M. Kawaguchi, Y. Wakukawa, and T. Kawano. *Synth. Metals*, 125 :259–263, 2002.
- [110] A. Stanishevsky, H. Li, A. Badzian, T. Badzian, W. Drawl, L; Khriachtchev, and E. McDaniel. *Thin Solids Films*, 398 :270–274, 2001.
- [111] C. Kimura, K. Okada, S. Funakawa, S. Sakata, and T. Sugino. *Diam. and Related Mater.*, 14, 2005.
- [112] M.P. Johansson, N. Hellgren, T. Berlind, E. Broitman, L. Hultman, and J.-E. Sundgren. *Thin Solids Films*, 360, 2000.
- [113] S.C. Ray, H.M. Tsai, J.W. Chiou, J.C. Jan, K. Kumar, W.F. Pong, F.Z. Chien, M.H. Tsai, S. Chattopadhyay L.C. Chen, S.C. Chien, M.T. Lee, S.T. Lin, and K.H. Chen. *Diam. and Related Mater.*, 13 :1553–1557, 2004.
- [114] O. Stéphan, Y. Bando, C. Dussarrat, K. Kurashima, T. Sasaki, T. Tamiya, and M. Akaishi. *Appl. Phys. Lett.*, 70, 1997.
- [115] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, K.R. Harikumar, J.P. Zhang, A.K. Cheetham, and C.N.R Rao. *Chem. Phys. Lett.*, 300 :473–477, 1999.
- [116] W. Xu, T. Kyotani, B.K. Pradhan, T. Nakajima, and A. Tomita. *Adv. Mater.*, 15, 2003.
- [117] R. Sen, B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, K.R.Harikumar, M.K.Renganathan, and C.N.R.Rao. *Mater.Chem.Comm*, 12 :2335–2337, 1997.
- [118] R. Sen, B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, K.R.Harikumar, G.Raina, J-P. Zhang, A.K.Cheetham, and C.N.R Rao. *Chem. Phys. Lett.*, 287 :671–676, 1998.
- [119] G. Keskar, R. Rao, J. Luo, J. Hudson, J. Chen, and A.M. Rao. *Chem. Phys. Lett.*, 412 :269–273, 2005.
- [120] W.Q. Han, P. Kholer-Redlich, T. Seeger, F. Ernst, and M. Rühle. *Appl. Phys. Lett.*, 77 :1807–1809, 2000.
- [121] M. Jung. *Diam. and Related Mater.*, 10 :1235–1240, 2001.
- [122] R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, Ph. Kohler-Redlich, M.Rühle, Y.A. Kim, T. Hayashi, and M. Endo. *Appl. Phys. Lett.*, 77 :3385, 2000.
- [123] M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Rühle, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. *Chem. Phys. Lett.*, 338 :101–107, 2001.
- [124] S.R.C. Vivekchand, L.M. Cele, F.L. Deepak, A.R. Raju, and A. Govindaraj. *Chem. Phys. Lett.*, 386 :313–318, 2004.
- [125] K. Edgar and J.L. Spencer. *Current Appl. Phys.*, 4, 2004.
- [126] S. Enouz. Master’s thesis, Université de Rennes 1, 2003.
- [127] M. Castignolles. PhD thesis, Université de Montpellier 2, 2004.
- [128] M. Glerup, H. Kanzow, R. Almairac, M. Castignolles, and P. Bernier. *Chem. Phys. Lett.*, 377 :293–298, 2003.

- [129] M. Castignolles. PhD thesis, Université de Montpellier II, 2004.
- [130] Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N.G. Chopra, X. Blase, Y. Miyamoto, A. Rubio, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, and R. Gronsky. *Phys. Rev. B*, 51 :11229–11231, 1995.
- [131] Ph. Redlich, J. Loeffler, P. Ajayan, J. Bill, F. Aldinger, and M. Rühle. *Chem. Phys. Lett.*, 260 :465–470, 1996.
- [132] W.K. Hsu, S. Firth, P. Redlich, M. Terrones, H. Terrones, Y.Q. Zhu, N. Grobert, A. Schilder, R.J.H. Clark, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. *Journal of Materials Chemistry*, 12 :1425–1429, 2002.
- [133] C.S. Kim, S.M. Jeong, W.H. Koo, H.K. Baik, S.J. Lee, and K.M. Song. *Materials Letters*, pages 2878–2881, 2004.
- [134] R. Droppa, P. Hammer, A. Carvalho, M. Dos Santos, and F. Alvarez. *J. of Non-Cryst. Solids*, 39 :874–879, 2002.
- [135] D.L. Carroll, P. Redlich, X. Blase, J.C. Charlier, S. Curran, P.M. Ajayan, S. Roth, and M. Rühle. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :2332, 1998.
- [136] Y. Zhang, H. Gu, K. Suenaga, and S. Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, 279 :264–269, 1997.
- [137] P.L. Gai, O. Stéphan, K. McGuire, A.M. Rao, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and C. Colliex. *J. Mater. Chem.*, 14 :669, 2004.
- [138] C.E. Lowell. *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 :142, 1967.
- [139] L.E. Jones and P.A. Thrower. *J. Chem. Phys.*, 84 :1431–1438, 1987.
- [140] E. Borowiak-Palen, T. Pichler, G.G. Fuentes, A. Graff, R.J. Kalenczuk, M. Knupfer, and J. Fink. *Chem. Phys. Lett.*, 378 :516–520, 2003.
- [141] E. Borowiak-Palen, T. Pichler, A. Graff, R.J. Kalenczuk, M. Knupfer, and J. Fink. *Carbon*, 42 :1123–1126, 2004.
- [142] O. Jost, A.A. Gorbunov, J. Müller, W. Pompe, A. Graff, R. Friedlein, X. Liu, M.S. Golden, and J. Fink. *Chem. Phys. Lett.*, 339 :297, 2001.
- [143] D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, and T. Sato. *Chem. Phys. Lett.*, 308 :337–342, 1999.
- [144] T. Epicier and J. Thibault. *Ecole thématique : Microscopie des défauts cristallins, St Pierre d’Oléron*. Société française de Microscopie, 2001.
- [145] X. Blase, J.Ch. Charlier, P. Gadelle, C. Journet, C. Laurent, A. Loiseau, and L. Peigney. in *“Understanding Carbon Nanotubes : From Basics to Applications”*, volume 677. A. Loiseau et al. Eds, Lecture Notes in Physics, Springer, 2006.
- [146] L.M. Peng, S.L. Dudarev, and M.J. Whelan. *High-Energy Electron Diffraction and Microscopy*, volume 61. Oxford Science Publications, 2004.
- [147] D.B. Williams and C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy : a textbook for Materials Science*, volume 1 à 4. Plenum Press, New York, 1996.
- [148] *Advances in Optical and Electron Microscopy*, volume 9. eds R. Barer and V.E. Cosslett, Academic Press, London and New York, 1984.
- [149] P.B. Hirsh, A. Howie, R.B. Nicholson, D.w. Pashley, and J.M. Whelan. *Electron microscopy of thin crystals*. Butterworths, London, 1967.
- [150] J.P. Stadelmann. *Ultramicroscopy*, 21, 1987.

- [151] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. *Synth. Metals*, 103 :2555, 1999.
- [152] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorin, E. Richter, and P.C. Eklund. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :3779, 1998.
- [153] J. Kürti, G. Kresse, and H. Kuzmany. *Phys. Rev. B.*, 58 :8869, 1999.
- [154] S. Rols, A. Righi, L. Alvarez, E. Anglaret, C. Journet, P. Bernier, J.L. Sauvajol, A.M. Benito, W.K. Maser, E. Munoz, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, A. Girard, and J.C. Ameline. *Eur. Phys. J. B*, 18 :201, 2000.
- [155] N. Nakamura, M. Fujitsuka, and M. Kitajima. *Phys. Rev. B.*, 41 :12260, 1990.
- [156] S.D.M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and K. Kneipp. *Phys. Rev. B.*, 63 :155414, 2001.
- [157] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique Quantique*. Hermann, 1998.
- [158] M. Inokuti. *Review of Modern Physics*, 43 :297, 1971.
- [159] B. Rafferty, P.D. Nellist, and S. Pennycook. *Japanese Society of Electron Microscope*, 50 :227, 2001.
- [160] L. Reimer. *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*, volume 71. Springer series in Optical Sciences, 1995.
- [161] R. Castaing and L. Henry. *C.R. Acad. Sci. Paris B*, 255, 1962.
- [162] J. Hillier and R. F. Baker. *J. of Appl. Phys.*, 15, 1944.
- [163] A. V. Crewe, M. Isaacson, and D. Johnson. *Rev. Sci. Instrum.*, 42, 1971.
- [164] C. Colliex, M. Tencé, M. Lefèvre, C. Mory, H. Gu, D. Bouchet, and C. Jeanguillaume. *Mikrochim. Acta*, 71 :114, 1994.
- [165] C. Jeanguillaume and C. Colliex. *Ultramicroscopy*, 28 :252–257, 1989.
- [166] R.F. Egerton. *Electron Energy Loss Spectroscopy*. Oxford University Press, 1971.
- [167] R. Arenal. PhD thesis, Université de Paris-Sud XI, 2005.
- [168] C. Souche, B. Jouffrey, G. Hug, and M. Nelhiebel. *Micron*, 29 :419, 1998.
- [169] O. Stéphan. PhD thesis, Université de Paris-Sud XI, 1996.
- [170] P.L. Gai, O. Stéphan, K. McGuire, A.M. Rao, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and C. Colliex. *J. Mater. Chem.*, 14 :669, 2004.
- [171] N. Hellgren. *Sputtered Carbon Nitride Thin Films*. PhD thesis, Linköping University, Suède, 1999.
- [172] M. Glerup, H. Kanzow, R. Almairac, M. Castignolles, and P. Bernier. *Chem. Phys. Lett.*, 377 :293–298, 2003.
- [173] A. Renoux and D. Boulaud. *Les aérosols, physique et métrologie*. Lavoisier, 1998.
- [174] Y. Hao, L. Quingwen, Z. Jin, and L. Zhongfan. *Chem. Phys. Lett.*, 380 :347–351, 2003.
- [175] R. Che, L.-M. Peng, Q. Chen, X. F. Duan, and Z. N. Gu. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :3319–3321, 2003.
- [176] J.-L. Cochon, J. Gavillet, M. Lamy de la Chapelle, A. Loiseau, M. Ory, and D. Pigache. *AIP Proc.*, 486 :237, 1999.
- [177] A. Foutel. PhD thesis, Conservatoire National des Arts et Métiers, 2003.

- [178] N. Haddad. Master's thesis, Université de Paris-Sud XI, 2005.
- [179] W. Merchan-Merchan, A.V. Saveliev, and L.A. Kennedy. *Carbon*, 42 :599–608, 2004.
- [180] W. Merchan-Merchan, A.V. Saveliev, and L.A. Kennedy. *Carbon*, 2006.
- [181] N. Grobert, M. Terrones, S. Trasobares, K. Kordatos, H. Terrones, H. Terrones, J. Olivares, J.P. Zhang, Ph. Redlich, W.K. Hsu, C.L. Reeves, D.J. Wallis, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, A.J. Pidduck, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. *Appl. Phys. A*, 70 :175–183, 2000.
- [182] M. Pinault. PhD thesis, Université de Paris XI, Orsay, 2005.
- [183] C. Journet. PhD thesis, Université de Montpellier II, 1998.
- [184] C.T. Chen, Y. Ma, and F. Sette. *Phys. Rev. A*, 40 :6737, 1989.
- [185] H.C. Choi, S.Y. Bae, J. Park, K. Seo, C. Kim, B. Kim, H.S. Song, and H.J. Shin. *Appl. Phys. Lett.*, 85 :5742, 2004.
- [186] J.H. Yang, D.H. Lee, M.H. Yum, Y.S. Shin, E.J. Kim, C.Y. Park, M.H. Kwon, C.W. Yang, J.B. Yoo, H.J. Song, H.J. Shin, Y.W. Jin, and J.M. Kim. *Carbon*, 44 :2219–2223, 2006.
- [187] J. M. Ripalda, E. Roman, N. Diaz, L. Galan, I. Montero, G. Comelli, A. Baraldi, S. Lizzit, A. Goldoni, and G. Paolucci. *Phys. Rev. B.*, 60 :3705–3708, 1999.
- [188] N. Hellgren, J. Guo, C. Sathe, A. Agui, J. Nordgren, Y. Luo, H. Agren, and J.-E. Sundgren. *Appl. Phys. Lett.*, 79 :4348–4350, 2001.
- [189] I. Jiménez, R. Gago, J.M. Albella, D. Caceres, and I. Vergara. *Phys. Rev. B.*, 62 :4261–4264, 2000.
- [190] G. Comelli, J. Stöhr, C.J. Robinson, and W. Jark. *Phys. Rev. B*, 1988, 38.
- [191] J.E. Rubensson, M. Neeb, M. Biermann, Z. Xu, and W. Eberhardt. *J. Chem. Phys.*, 99, 1993.
- [192] 1992.
- [193] Y. Miyamoto, M.L. Cohen, and S.G. Louie. *Solid State Comm.*, 102 :605–608, 1997.
- [194] H. K. D. H. Badeshia. *Steels - Microstructure and Properties*. Elsevier, 2006.
- [195] C.P. Ewels and M. Glerup. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5 :1345–1363, 2005.
- [196] P. Bernier and S. Lefrant. *Le carbone dans tous ses états*. Gordon and Breach, 1997.
- [197] I. Shimoyama, G. Wu, T. Sekiguchi, and Y. Baba. *Phys. Rev. B*, 62 :6053, 2000.
- [198] C. Colliex, T. manoubi, and C. Ortiz. *Phys. Rev. B.*, 44 :11402, 1991.
- [199] A.V. Sverdlin and A. R. Ness. *Steel Heat Transfer Handbook*. Marcel Dekker.
- [200] K. Suenaga, E. Sandre, C. Colliex, C.J. Pickard, H. Kataura, and S. Iijima. *Phys. Rev. B.*, 63 :165408, 2001.
- [201] S.M.C. Vieira, O. Stéphan, and D.L. Carroll. *J. of Mater. Res.*, 21 :3058, 2006.
- [202] V. Serin, R. Brydson, A. Scott, Y. Kihn, O. Abidate, B. Maquin, and A. Derré. *carbon*, 38 :547–554, 2000.
- [203] R.D. Leapman, P.L. Fejes, and J. Silcox. *Phys. Rev. B*, 28, 1983.
- [204] P. Schattschneider, C. Héber, and B. Jouffrey. *Ultramicroscopy*, 86, 2001.
- [205] H. Okamoto. *Phase Diagram for Binary Alloys*. Handbook, ASM international, 2000.

- [206] B. Kasper. PhD thesis, Stuttgart University, 1996.
- [207] H.J. Seifert, H.K. Lukas, and F. Aldinger. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 102, 1998.
- [208] S. Trasobares, O. Stéphan, C. Colliex, G. Hug, W. K. Hsu, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. *Eur. Phys. J. B*, 22, 2001.
- [209] H.C. Choi, S.Y. Bae, W.S. Jang, J. Park, H.J. Song, H.J. Shin, H. Jung, and J.P. Ahn. *J. Phys. Chem. B*, 109, 2005.
- [210] W.L. Wang, X.D. Bai, K.H. Liu, Z. Xu, D. Golberg, Y. Bando, and E.G. Wang. *J. of Amer. Chem. Soc. B*, 2006.
- [211] Jianqiang Peng. *Thermochemistry and Constitution of Precursor-Derived Si-(B-)C-N Ceramics Derived Si-(B-)C-N Ceramics*. PhD thesis, Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, 2002.
- [212] A. Zahab. PhD thesis, Université de Montpellier II, 1992.
- [213] J.M. Lambert. PhD thesis, Université de Montpellier II, 1995.