Etude par microscopie électronique en transmission de la germination et de la croissance des nanotubes de carbone synthétisés à moyenne température

Marie-Faith Fiawoo

▶ **To cite this version:**

Marie-Faith Fiawoo. Etude par microscopie électronique en transmission de la germination et de la croissance des nanotubes de carbone synthétisés à moyenne température. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Français. NNT : . tel-00439903

HAL Id: tel-00439903
https://theses.hal.science/tel-00439903

Submitted on 8 Dec 2009

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.

N° D'ORDRE

Faculté des sciences d'Orsay

UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11

THÈSE DE DOCTORAT

SPECIALITE : PHYSIQUE

Ecole Doctorale « Sciences et Technologies de l'Information des Télécommunications et des Systèmes »

Présentée par

Marie-Faith Fiawoo

Etude par Microscopie Electronique en Transmission de la germination et la croissance des Nanotubes de carbone synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur

Soutenance prévue le 29 juillet 2009 à 14h

Devant les membres du jury :

M. BENOIT Jean-Michel	Examinateur
M. BICHARA Christophe	Rapporteur
Mme BONNOT Anne-Marie	Invitée
Mme GRANIER Agnès	Rapporteur
Mme LOISEAU Annick	Directrice de thèse
Mme STEPHAN Odile	Présidente du jury
Mme THIBAULT-PENISSON Jany	Co-directrice de thèse

Table des matières

1 Autour d'un tube nanométrique en carbone **1**
1.1 Description de l'objet . . . 1
1.1.1 Qu'est-ce qu'un nanotube de carbone ? . . . 1
1.2 Comment les synthétiser ? . . . 3
1.2.1 Les procédés de synthèse à haute température . . . 4
1.2.2 Les procédés de synthèse à moyenne température : CVD . . . 5
1.2.3 Les principaux paramètres des procédés à moyenne température . . . 7
1.2.4 La chiralité des tubes . . . 10
1.3 Mécanismes de croissance . . . 10
1.3.1 Les modèles à haute température . . . 11
1.3.2 Les modèles à moyenne température . . . 11
1.4 Apports des expériences *in-situ* et *ex-situ* par MET . . . 13
1.5 Conclusion et Démarche . . . 16

2 Synthèses et MET **19**
2.1 Les différentes techniques de synthèses . . . 19
2.1.1 Procédé de synthèse HFCVD de l'Institut Néel . . . 19
2.1.2 Procédé CVD thermique du LCVN (CVD-1) . . . 22
2.2 Le MET et ses outils d'analyses . . . 24
2.2.1 Le choix du MET . . . 24
2.2.2 Généralités sur le MET . . . 25
2.2.3 Les analyses chimiques en MET . . . 30

3 Préparation pour MET **35**
3.1 Objectifs et démarche . . . 35
3.2 Rendre le système observable au MET . . . 35
3.2.1 Préparation post synthèse . . . 36
3.2.2 Préparation avant synthèse . . . 40
3.3 Comportements . . . 42
3.4 Conclusion . . . 44

4 Vers une sélectivité d'hélicité ? **49**
4.1 Objectif et démarche . . . 49
4.2 Etat de l'art de l'hélicité des tubes . . . 49

4.2.1 Mesure de l'hélicité . . . 49
4.2.2 Données expérimentales de la littérature . . . 50
4.3 Hélicité et diffraction électronique . . . 52
4.3.1 Acquisition d'un cliché de diffraction . . . 52
4.3.2 Analyse d'un cliché de diffraction . . . 53
4.4 Résultats . . . 55
4.4.1 Différents types d'échantillons . . . 55
4.4.2 Conclusion . . . 61

5 Arrêt sur image de la croissance des tubes 63
5.1 Objectif . . . 63
5.2 Démarche expérimentale . . . 63
5.3 Les particules catalytiques . . . 64
5.4 Apport d'une étude en réflectivité . . . 71
5.5 Les tubes et leurs germes . . . 72
5.5.1 Définition du type de germe supprimer . . . 72
5.5.2 Evolution des germes au cours de la synthèse . . . 77
5.6 Discussion . . . 82
5.7 Conclusion . . . 84

6 Rôle du titane 85
6.1 Objectif . . . 85
6.2 Démarche expérimentale . . . 85
6.3 Aspects et structures des particules catalytiques . . . 86
6.4 Morphologie et densité . . . 87
6.5 La composition chimique des particules . . . 90
6.5.1 Composition chimique des particules issues de synthèse avec du Co pur . . . 90
6.5.2 Composition chimique des particules issues de synthèse avec Ti/Co 96
6.6 Discussion sur le rôle du titane . . . 97
6.7 Conclusion . . . 99

7 Discussion, conclusion générales et perspectives 101

Annexes 121

A Préparations aux ions argon 121
A.1 Préparation de section transverses . . . 121
A.1.1 Protocole . . . 121
A.2 Préparation de section plane . . . 124

B Préparation aux ions gallium 127
B.1 Procédure traditionnelle de réalisation de sections transverses . . . 127
B.2 Adaptation des procédures à notre étude . . . 128

B.2.1 Procédure traditionnelle par la face arrière 128
B.2.2 Modification d'un coin clivé à petit angle par FIB 129

C Perforation de membrane **131**
C.0.3 Perforation par FIB 131
C.0.4 Perforation par lithographie électronique 132
C.0.5 Dépôt de la résine 132
C.0.6 Lithographie électronique 132
C.0.7 Gravure et retrait du PMMA 132

D Résultats issus de la CVD-1 **135**
D.1 Les tubes, germes et particules catalytiques 135
D.1.1 Les tubes 135
D.1.2 Les germes 135
D.1.3 Les particules catalytiques dans les tubes 136
D.2 Influence des particules et des substrats 136
D.2.1 Influence du substrat 136
D.2.2 Influence des particules 137
D.3 Les particules catalytiques 137
D.4 Conclusion 137

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du LEM [1] à l'ONERA [2] de Châtillon, je tiens ainsi à remercier les directeurs de ce laboratoire, Denis Gratias et François Duscatelle ainsi que Alphonse Finel.

Merci à tous les membres du jury, Jean-Michel Benoit, Christophe Bichara, Anne-Marie Bonnot, Agnès Granier, Annick Loiseau, Jany Thibault-Pénisson et en particulier Odile Stephan pour l'avoir présidé.

J'ai eu la chance lors de ces travaux de collaborer avec de nombreux laboratoires. Mes premiers remerciements s'adressent naturellement à l'équipe DENOST [3] et à l'équipe contraintes mécaniques dans les objets de petites dimensions de l'IM2NP [4], où j'ai passé une grande partie de mon temps, et où j'ai pu constater qu'il était possible d'allier agréablement vie professionnelle et vie personnelle. Je remercie donc Bernard Pichaud de m'y avoir accueillie, et les membres du groupe : Jany Thibault-Pénisson, Franck Bassani, Luc Charrin, Claude Alphonso, Myriam Dumont-Nicolas, Maryse Lancin et Gabrille Régula, ainsi que les thésards. Je me souviendrai de la traditionnelle partie de ping pong à l'heure du goûter, des balades avec les thésards à la Sainte Baume, les peintures de Paul Cézanne à la Sainte Victoire ou encore le coucher de soleil après un bon repas autour d'un cours de CBED et de tripode.

Indissociable de mes missions à l'IM2NP, je ne peux pas oublier les membres du CP2M [5], que j'ai embêtés aussi bien depuis Paris au téléphone que quand j'y étais. J'ai pu apprécier les connaissances et le savoir-faire de Christian Dominici, Christian Vanni, Wahib Saikaly, Ingrid Raccurt et Thomas Neisus.

J'ai adoré travailler avec Anne-Marie Bonnot, pour son dynamisme, son enthousiasme et sa fraîcheur outre les nombreuses discussions aussi bien sur des questions expérimentales que sur la compréhension des phénomènes observés.

Je suis reconnaissante envers l'équipe de Jean-Louis Sauvajol, particulièrement Matthieu Paillet, dont la franchise m'a permis un gain de temps précieux au niveau expérimental, ainsi que Thierry Michel, Vincent Jourdain, et Mathieu Picher.

Je remercie Nathalie Brun et Odile Stephan pour les heures passées à chercher des germes ou des liaisons tube/particule, une recherche semblable à celle pour trouver une oasis au cours d'une longue traversée du désert, sans compter les heures supplémentaires pour s'assurer que l'objet et le signal détecté ne sont pas des mirages.
Je te suis reconnaissante Odile d'avoir interpellé ma curiosité lors d'une séance de microscopie en maîtrise : "Comment deux points peuvent-ils représenter un nanotube!!!! Elle se moque de moi!!! ". Ceci a initié ma recherche d'un sujet de thèse regroupant les

1. Laboratoire d'Etude des Microsctructures
2. Office National D'Etudes et de Recherches Aérospatiales
3. Défauts Etendus et Nano-Objets : Structure et Thermodynamique
4. Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
5. Centre Pluridisciplinaire de Microscopie Electronique

nanotubes, la microscopie électronique en transmission et l'électronique.
Je remercie également Mathieu Kociack pour sa disponibilité et ses réponses très pédagogiques qu'il m'a apportées.
J'ai apprécié l'ambiance familialle qui règne au sein de ce groupe aussi que les discussions concernant la science, la vie quotidienne et la révolte pour la défense de la recherche.

Je remercie également les collaborateurs de courtes durées. Tout d'abord merci à l'équipe de Christophe Strunk, à l'université de Regensburg. En particulier Elsa Thune avec qui j'ai longuement discuté des techniques de préparation de membranes. Je remercie l'équipe de Siegmar Roth au Max Planck, et particulièrement Jannik Meyer d'avoir trouvé un créneau dans son emploi du temps surchagé en plus de la venue de sa petite fille, pour m'initier à ses techniques de préparation de tubes suspendus. Par ailleurs, merci également à Suzanne Giorgio pour les tests de croissance de tubes in-situ dans un MET environné au CiNaM [6], et, Raul Arenal pour m'avoir accueilli chaleureusement à Chicago pour effectuer des clichés de diffraction électronique de nanotubes.

Merci à Véronique Mathet et Cédric Villebasse de la plate-forme technologique de l'IEF [7], pour leur prestation de préparation de membranes trouées.

Merci à Eric Leroy et Guillaume Wang pour leur disponibilité et les échanges sur les analyses d'images MET et de spectres EDX et EELS.

Grazie mille à mon compagnon de bureau de début de thèse, Andrea Parisi, pour les nombreuses discussions en anglo-franco-italien sur mon éternel question : "Qu'est-ce qui cloche dans mon raisonnement ?", aussi pour sa richesse personnelle, les discussions à propos du terminal macintosh et de programmation autour des bonnes assiettes de pasta et surtout la préparation interminable du café italien.

Merci à tous les permanents du LEM ou d'autre laboratoire de l'ONERA. Lionel Bresson qui m'a accordé sa confiance et les longues discussions toujours très instructives dans tous les domaines. Gilles Hug qui m'a guidé aussi bien en microscopie, analyses et qui m'a souvent mise devant mon idiotie avec beaucoup d'humour, ce qui m'a permis d'avancer plus vite. François Brisset qui m'a fait faire mes premiers pas en microscopie. Phillippe Penhou avec qui j'ai eu de longues discussions pour trouver des solutions aux limites des moyens techniques de préparation d'échantillon. Michel Armand de l'ONERA dont j'ai fait la connaissance pour ma plus grande joie grâce à un veto de la manipulation de "HF". Denis Gratias qui conte la cristallographie et les histoires aussi bien qu'il joue du piano, et dont j'ai usé le poignet dû aux nombreuses missions et commandes. Je lui suis aussi reconnaissante d'avoir pris le temps de relire un chapitre du manuscrit. Joël Douin et Mathieu Fèvre pour leur bonne humeur et leur bienveillance. Raul Arenal et Hakim Amara, jeunes permanents, pour avoir pris le temps de lire des parties du manuscrit. Xavier Jourdan malgré son emploi du temps surchargé sans compter les changements administratifs incessants, merci d'avoir consacré du temps pour me décoder les meli melo, et, pour tes conseils. Georges Saada, le grand sage au rire éternel, qui détient les clefs de nombreuses

6. Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille
7. Institut d'Electronique Fondamentale

anecdotes, toutes plus intrigantes les unes que les autres. Je ne peux pas oublier celui qui m'a embêté tout le temps, Patrick Veyssière, qui a eu la plus grande patience, le courage et l'énergie d'affronter l'ânesse, qui a finalement appris le français et beaucoup de savoir-vivre. Mais aussi ceux sans qui le LEM ne serait pas complet : Armelle Girard, Marianne Quiquandon, Jean-Sébastien Merot, Loïc Patout, Yann Le Bouar, Alphonse Finel, Ladislas Kubin et Benoît Devincre, Benard Willot et François Ducastelle.

Je remercie mes directrices de thèse qui m'ont guidée tout au long de ce travail. Merci à Annick d'avoir été un modèle exceptionnel. Je lui serai toujours reconnaissante de m'avoir permis d'acquérir un fort enrichissement professionnel et davantage personnel. Merci à Jany pour les courtes mais intenses et fructueuses discussions, ses directives à la fois claires et précises, et ses encouragements permanents lors de ce travail.

Chapitre 1

Autour d'un tube nanométrique en carbone

Dans ce chapitre nous définissons le nanotube de carbone dont la germination, la croissance et la chiralité sont étudiées dans les chapitres suivants. Les différents moyens pour le synthétiser sont abordés, en nous consacrant plus particulièrement au rôle des différents paramètres et à leurs conséquences sur les nanotubes synthétisés. Ensuite nous nous attarderons sur les différents modèles de mécanisme de croissance qui restent méconnus et détaillerons les réponses ou indications déjà apportées à certaines questions posées sur ces mécanismes de croissance. Enfin, nous examinerons comment nous pouvons contribuer aux incertitudes qui subsistent.

1.1 Description de l'objet

Nous savons que le carbone à l'état solide peut se présenter sous la forme d'une structure amorphe, de diamant, de graphite, d'une feuille de graphène, de fullérène ou de nanotube. Ces deux derniers objets sont construits à partir d'une couche monoatomique d'atomes de carbones localisés aux noeuds d'un réseau *nid d'abeille* (le graphène) soit sous forme sphérique ou ellipsoïdale pour un fullerène, soit sous forme de tube pour un nanotube.

1.1.1 Qu'est-ce qu'un nanotube de carbone ?

Un nanotube de carbone peut être vu comme est une feuille de graphène enroulée sur elle-même formant un tube d'un diamètre de l'ordre du nanomètre. Sa structure est parfaitement définie par son diamètre et son angle d'hélicité α (figure 1.1), ou encore par le vecteur $\vec{C} = n\vec{a}+m\vec{b}$ dont les coordonnées sur le réseau du graphène sont explicitées par les indices d'Hamada (n,m) (n et m appartenant aux entiers naturels) [1] (figure 1.1). Ces deux définitions sont équivalentes. A partir des indices de Hamada et sachant la distance séparant deux atomes de carbone dans le réseau en *nid d'abeille* du graphène, il est simple

de connaitre le diamètre d_{tube} et l'hélicité α d'un tube à partir des expressions suivantes :

$$d_{tube} = \frac{a_{C-C}\sqrt{3(m^2+n^2+mn)}}{\pi} = \|\vec{C}\|$$

$$\alpha = \arctan\left(\frac{m\sqrt{3}}{m+2n}\right)$$

avec la distance entre deux atomes de carbone $a_{C-C} = 0,1142\ nm$.

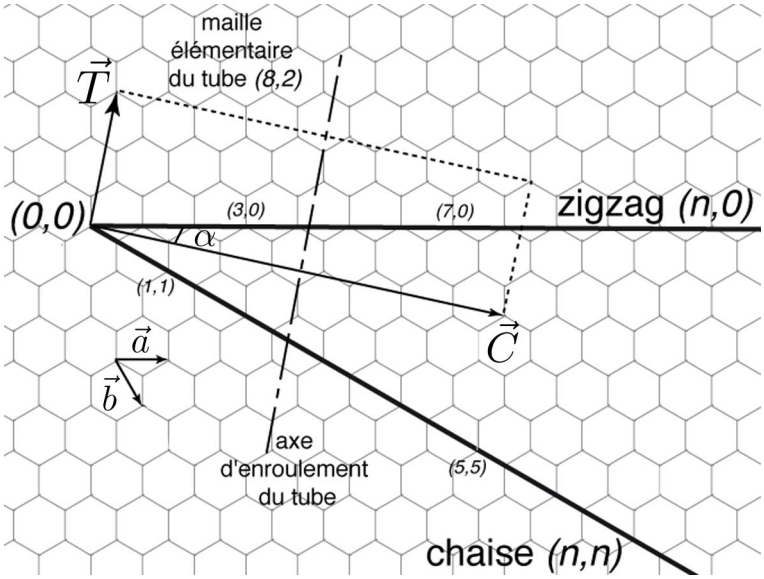


FIGURE 1.1 – *Feuille de graphène, indiquant les indices* (n, m) *définissant la géométrie d'un nanotube. Le nanotube est obtenu par fermeture circulaire de la feuille de graphène selon le vecteur* $\vec{C} = n\vec{a} + m\vec{b}$ *(ici* $n = 8$*,* $m = 2$*). L'hélicité est caractérisée par l'angle* α *de ce vecteur avec l'axe horizontal. Le vecteur* $\vec{T}$ *représente la périodicité longitudinale du tube* $(8, 2)$*.* $\vec{T}$ *est tel que* $\vec{T} = \frac{(2m+n)\vec{a}-(2n+m)\vec{b}}{d}$*, avec* d *le plus grand diviseur commun de* $(2n + m, 2m + n)$*. Lorsque* $\alpha = 0$*, le nanotube a une configuration dite* zigzag *et pour* $\alpha = 30°$ *elle est dite* chaise*.*

Les tubes indexés (n,0) ont un angle d'hélicité α nul (figure 1.1), et sont appelés *zigzag* (figure 1.1) car les atomes forment en bout de tube des zigzags (figure 1.2). Ceux indexés (n,n) (avec $n = m$), ont un angle d'hélicité $\alpha = 30°$ sont appelés tubes *chaise* (figure 1.1) car les atomes forment en bord de tube des dossiers à accoudoirs (figure 1.2). Le tube est dit *chiral* dans tous les autres cas (figure 1.2).

Le bout du tube peut être ouvert ou fermé. La feuille de graphène du tube doit obéir à la loi d'Euler, c'est-à-dire comporter six pentagones afin d'assurer sa fermeture hémisphérique ou polyédrique.

Les différentes morphologies et configuration des nanotubes Suivant l'axe d'enroulement, le tube peut être (figure 1.3) :

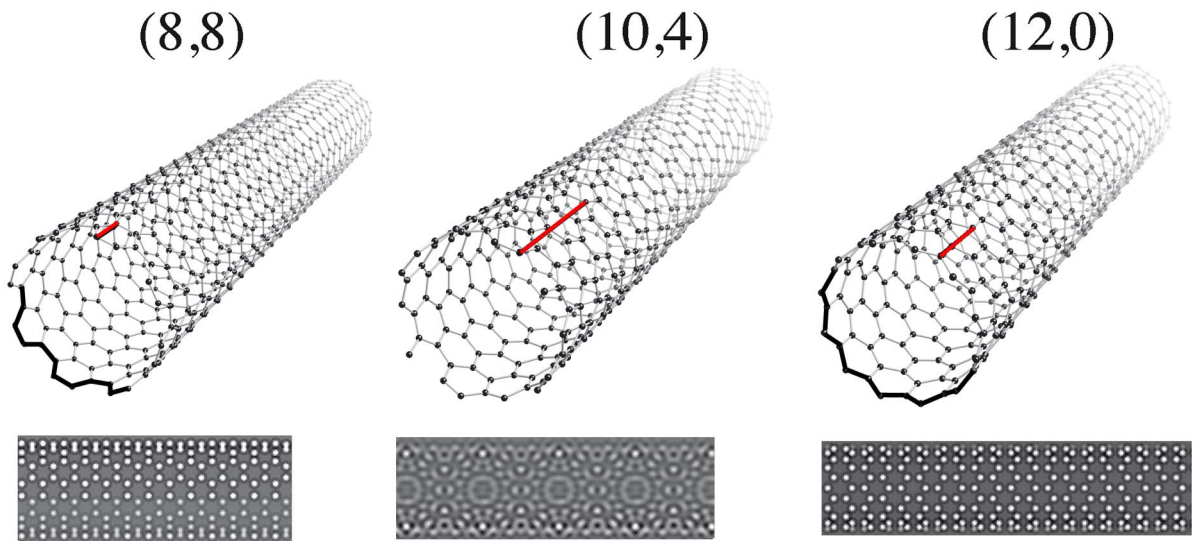


FIGURE 1.2 – *Exemples de nanotubes des trois familles d'hélicité et leurs images en microscopie électronique haute résolution simulées à partir du programme CRYSTAL et CRYSTAL MAKER™ pour un microscope idéal sans défauts optiques. Les périodicités longitudinales sont représentées en rouge. De gauche à droite : tube chaise* $(8,8)$ *de périodicité longitudinale* $T = \sqrt{3}$*, tube chiral* $(10,4)$ *de périodicité* $T = \sqrt{39}$ *et tube zigzag* $(12,0)$ *de périodicité* $T = 3$*. Figure et programme CRYSTAL de Denis Gratias.*

- seul, dans ce cas il est appelé nanotube *monoparoi* (ou *single wall nanotubes* (*SWNts*)) (figure 1.3a-b),
- constitué de plusieurs tubes emboîtés les uns dans les autres alors appelé nanotubes *multifeuillets*, soit *multiwall nanotubes* (*MWNts*) (figure 1.3e-l),
- empilés les uns sur les autres formant ce que l'on convient d'appeler des faisceaux, soit "bundle" (figure 1.3m-o).

Les tubes peuvent comprendre des défauts, des pentagones ou des heptagones créant respectivement une concavité ou une convexité. Ces défauts autorisent la formation de coudes (figure 1.3c-d), de jonctions en forme d'**Y** et de rétrécissements ou d'élargissements du diamètre de tube (figure 1.3g-h). Les multifeuillets peuvent se présenter soit droit (figure 1.3e-l), en arête de poisson (figure 1.3i-j) ou sous forme de bambou (figure 1.3k-l).

1.2 Comment les synthétiser ?

Il existe deux grandes familles de procédés de synthèse de nanotubes : ceux à moyenne température, entre 350°C [5] et 1200°C et ceux à haute température, supérieure à 3000°C. Les tubes produits sont comparables suivant les deux procédés, mais ils sont généralement mieux cristallisés par les procédés à haute température, tandis que leur diamètre est plus homogène à moyenne température.

Les procédés de synthèse à haute température demandent généralement une étape de purification du produit collecté contenant les nanotubes, alors qu'on s'affranchit de cette étape dans les procédés à moyenne température.

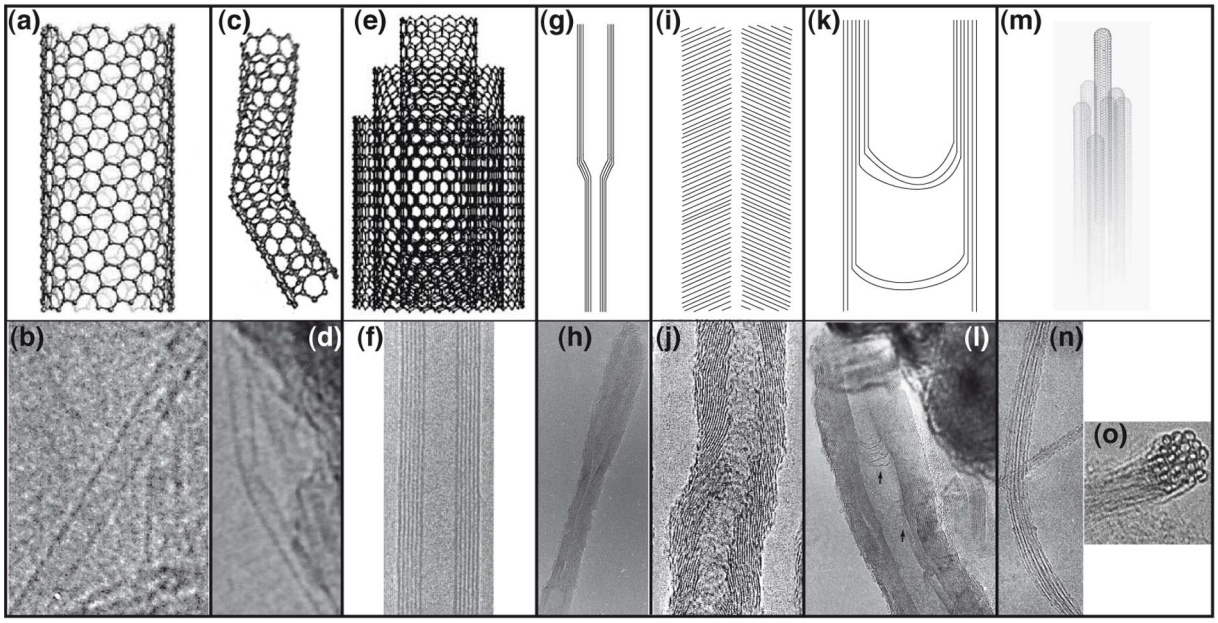


FIGURE 1.3 – *Schémas et images MET de différents nanotubes de carbone. (a) et (b) : tubes monoparois. (c) et (d) : tubes coudés dûs à des défauts pentagonaux et heptagonaux. (e) à (l) : tubes multifeuillets (e) et (f) droit (g) (h) à diamètre variable, (i) et (j) en arête de poisson, (k) et (l) bambou. (m) à (o) : faisceaux de tubes monoparoi, (m) vue en section. (f) d'après [2], (j) d'après [3] et (a-e) et (m) d'après [4].*

Ensuite sachant que les nanotubes poussent à partir de particules catalytiques, les procédés de synthèse CVD permettent de contrôler l'endroit où se produisent la germination et croissance des tubes via la disposition du catalyseur.

1.2.1 Les procédés de synthèse à haute température

Deux procédés à haute température permettent de synthétiser des tubes : l'arc électrique et l'ablation laser. Ces procédés consistent à vaporiser ou ablater une cible en carbone solide contenant ou non un catalyseur, généralement du fer, nickel ou cobalt. Le carbone se recondense à l'extérieur ensuite de la zone haute température pour former des nanotubes. La synthèse de SWNts se produit seulement si est ajouté un catalyseur dans la cible.

Arc électrique [7, 8] Ce procédé consiste à créer un arc électrique entre une anode et une cathode composée d'un barreau de graphite (dans une enceinte sous gaz inerte). Un plasma se forme ensuite entre les deux électrodes. L'arc électrique sublime l'anode. Le carbone se recondense à l'extérieur du plasma formant des nanotubes. La meilleure densité de nanotubes collectés se situe dans la collerette formée sur la cathode. La cristallisation des tubes et leur rendement dépendent de la pression et de la tension appliquée entre les deux électrodes pour former l'arc électrique. Le diamètre des tubes est déterminé par la température et la proportion de métal introduite dans la cible de carbone.

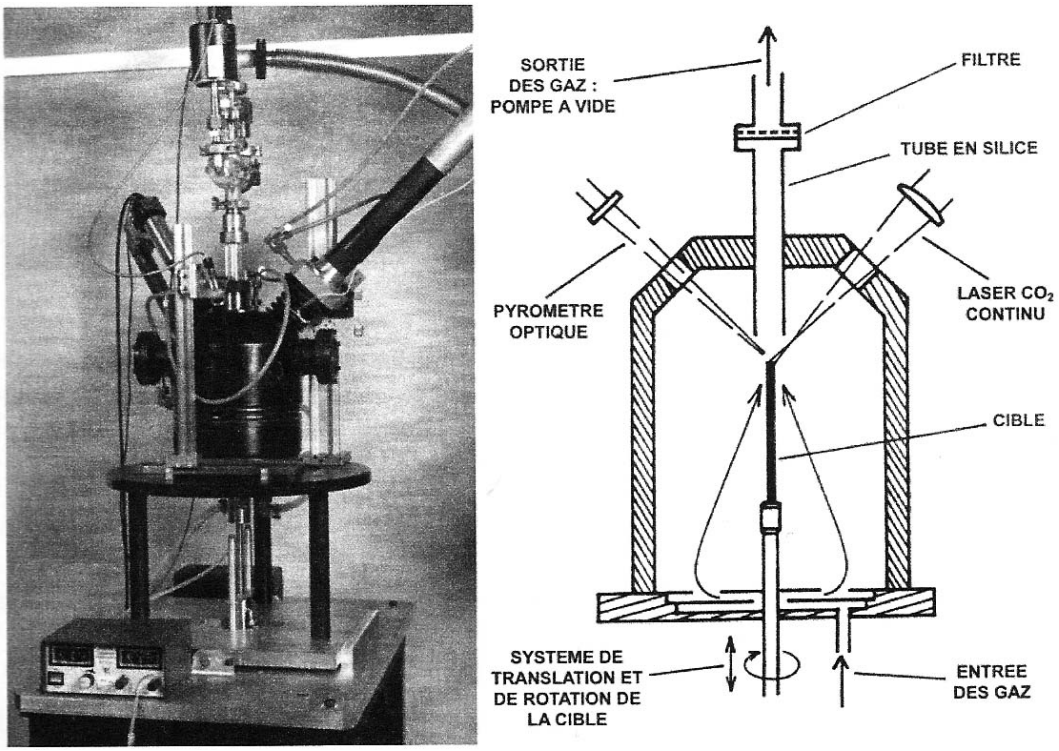


FIGURE 1.4 – *A droite la photo et à gauche le schéma du réacteur de synthèse à ablation laser continu de l'ONERA. (d'après [6])*

Ablation laser Ce procédé consiste à vaporiser la surface de la cible avec un faisceau laser pulsé [9] ou continu (comme celui de l'ONERA [10] (figure1.4)). L'ablation laser est une technique similaire à celle de l'arc électrique où la cible est pulvérisée par un laser.

1.2.2 Les procédés de synthèse à moyenne température : CVD

Dans les procédés CVD (Chemical Vapor Deposition, Dépôt chimique en phase vapeur), les nanotubes résultent d'une décomposition de gaz carboné à la surface d'une particule de catalyseur métallique dans un four porté à une température comprise entre 350°C [5] et 1200°C. Le métal utilisé est généralement un métal de transition, typiquement du Fe, Ni ou Co, ou un alliage de ces éléments. Le précurseur carboné est quant à lui généralement un hydrocarbure tel que CH_4, C_2H_4, C_2H_2 ou CO. Auparavant ce procédé de synthèse produisait essentiellement des MWNts mal cristallisés. Aujourd'hui, de nombreux groupes synthétisent des forêts de tubes monoparois [11, 12].

Ces dix dernières années les procédés de synthèse CVD ont beaucoup évolué. On en répertorie plusieurs types :

- thermique,
- à l'alcool,
- aérosol,
- à injection directe pyrolytique (Direct Injection Pyrolytic Synthesis dit DIPS),
- assisté par plasma,

– assisté par filament chaud,
– à haute pression (HiPco).

CVD thermique (figure 1.5) Ce procédé est le plus simple de tous. Il consiste généralement en deux étapes : le dépôt de nanoparticules (catalytiques ou non) suivi de la synthèse de nanotubes elle-même. La première étape est réalisée soit à partir d'un dépôt de nanoparticules présynthétisées sur un support massif [13] ou sur des particules (MgO, SiO_x, Al_2O_3, TiO_2,...), soit à partir d'un dépôt de film mince sur substrat. La seconde étape consiste à placer dans un four autour de 900℃, soit un substrat massif supportant les nanoparticules ou un film mince, soit des nanoparticules supportés par des particules sous forme de poudre dans une nacelle. On y introduit un gaz carboné (un hydrocarbure ou du monoxyde de carbone) qui va se décomposer sur la particule pour former les espèces nécessaires à la germination/croissance de nanotubes.

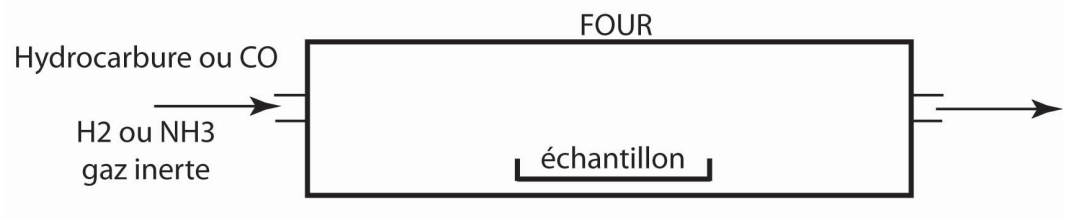


FIGURE 1.5 – *Schéma de principe d'une CVD thermique.*

CVD alcool [14] La démarche expérimentale est semblable à celle de la CVD thermique mais la source de carbone provient d'une vapeur d'alcool tel que l'éthanol (C_2H_6O) ou le méthanol (CH_4O), et non des hydrocarbures ou du monoxyde de carbone.

CVD aérosol [15] Il s'agit d'introduire dans une enceinte chauffée un aérosol constitué d'un gaz organométallique, tel que du ferrocène et d'un gaz carboné. La dissociation de l'organométallique (en phase vapeur ou sur le substrat) produit des atomes métalliques de catalyseur qui se regroupent pour former des agrégats, les nanoparticules.

Synthèse à injection directe pyrolytique (DIPS) [16] Ce procédé est semblable à la CVD aérosol. La différence réside dans la source de carbone utilisée qui est le toluène. Dans l'enceinte du réacteur on introduit du ferrocène dissout dans le toluène et du thiophène en proportions équivalentes.

CVD assisté par plasma (PECVD) La encore la décomposition des gaz est favorisée, sauf qu'ici le plasma aide à craquer les gaz pour apporter les espèces nécessaires à la formation de nanotubes. Le plasma est provoqué au choix, par une décharge continue (DC-PECVD), un couplage capacitif (radio-fréquence, avec une fréquence de 13,56 MHz(RF-PECVD)), une cavité résonnante (micro-ondes, avec une fréquence de

2,45 GHz (M-PECVD)) ou une résonance cyclotronique électronique (ECR-PECVD).

Ces deux derniers procédés permettent d'abaisser la température de synthèse, du fait qu'ils apportent l'énergie suffisante au craquage des gaz. Toutefois il reste nécessaire de chauffer le four pour la formation de tubes après le craquage.

CVD assisté par filament chaud (HFCVD) [17] Un filament chaud est placé au-dessus du catalyseur décomposant préalablement les gaz introduits comme pour les procédés assistés par plasma, réduisant ainsi le travail de décomposition des particules catalytiques.

CVD à haute pression (HiPco) C'est un procédé à haute pression autour de 10-50 bars contrairement à la CVD thermique où celle-ci fonctionne à une pression de quelques dizaines de millibars. Une synthèse bien connue utilisant un procédé à haute pression est le procédé HiPco (High pressure avec un précurseur de CO) mis en place par Nikolaev et al. [18]. L'avantage est la pureté des produits obtenus car on peut atteindre 97% de nanotubes.

1.2.3 Les principaux paramètres des procédés à moyenne température

Le catalyseur et la nature du support Les tubes croissent à partir de nanoparticules. Les plus communément utilisées sont le Fe, Ni et Co, mais le Mo, Cu, Pd, Pt, Au, Ag [19, 20, 21, 22] ainsi que des siliciures de cobalt [23] et quasicristaux [24] et de la silice [25]. De plus, selon la proportion de soufre, il est possible de contrôler le nombre de parois des tubes [26].

De nombreux groupes [27] ont observé une corrélation entre la taille des particules et celle des tubes. La taille de la particule fixe la taille maximale d'un SWNt et le diamètre interne d'un MWNt. Ainsi pour maîtriser le diamètre des tubes il suffit de contrôler celui des nanoparticules. En outre, en réduisant la taille des particules catalytiques on peut réduire le taux de production des MWNts au profit de celui des SWNts. Pour cela on sait :

- pré-synthétiser des nanoparticules par voie chimique [28] avec une distribution en taille restreinte,
- former des nanoparticules à partir d'un gaz organométallique,
- déposer un film mince qui démouille lors de la montée en température du four pour former des nanoparticules.

Quelle que soit la méthode choisie, la taille et la distribution spatiale des particules ne dépendent pas seulement de l'épaisseur du film mince ou de la taille des particules présynthétisées, mais aussi du support (typiquement du MgO, SiO_x, TiO_2 ou Al_2O_3) et des gaz environnants, à cause des interactions avec ceux-ci suivant les conditions de température, de pression et de flux de gaz.

Par exemple Chai et al. [29] observent qu'à pression atmosphérique et à 500 et 700 °C,

dans une atmosphère de méthane et d'azote, le méthane se décompose très bien sur des particules d'oxyde de cobalt supportées sur SiO_x, mais très peu à 700 ℃ voire pas du tout à 500 ℃ sur TiO_2, tandis que la qualité des tubes est meilleure sur un support Al_2O_3. En revanche Takenaka et al. [30] montrent qu'en réduisant le cobalt oxydé sous hydrogène, à pression atmosphérique et à 500℃, le cobalt est plus catalytique lorsqu'il est supporté sur des particules d'alumine que sur de la silice ou de l'oxyde de titane. Ainsi l'activité catalytique dépend également des pré-traitements subis par les particules et de la méthode utilisée pour les synthétiser.

Pour contrôler les sites de germination des tubes, le catalyseur peut être déposé suivant un motif par des procédés de lithographie électronique et *lift-off* comme [12, 31]. Il est ainsi possible de fabriquer des nanotubes isolés connectant des plots sur un substrat (figure 1.6). Les supports comme la silice mésoporeuse peuvent aussi servir de motifs. Les tubes croissent guidés par les pores où réside le catalyseur [32].

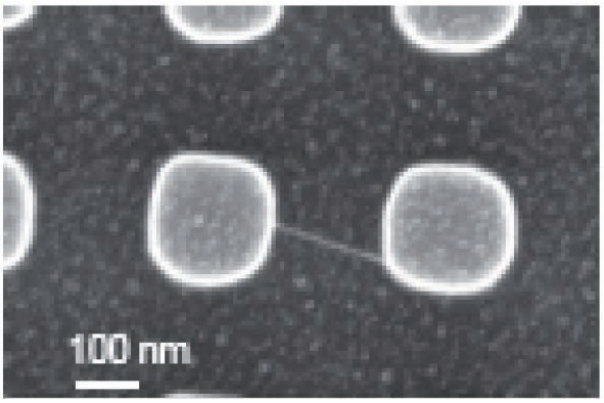


FIGURE 1.6 – *Image MEB d'un nanotube, suspendu entre deux plots de silicium oxydé thermiquement distant de 200 nm. Ce nanotube a été synthétisé à partir d'un film mince de cobalt par HFCVD. (d'après [31])*

Les gaz Les gaz carbonés réactifs sont l'acétylène (C_2H_2) [33, 34], le méthane (CH_4) [32, 35], l'éthylène (C_2H_4) [13, 36], l'éthane C_2H_6 et le monoxyde de carbone. Ces dernières années les synthèses au méthanol, à l'éthanol et au 2-propanol [37] se sont multipliées. La quantité d'oxygène dans ces gaz a une forte influence sur la croissance car elle détermine le taux d'humidité, modifiant ainsi les recombinaisons possibles entre les différentes espèces dans le réacteur. L'addition directe d'eau, comme le montrent les travaux de Hata et al. et Nishino et al. [12, 38], permet d'améliorer fortement le rendement des tubes. Yamada et al. [39] expliquent que l'addition d'eau permet de graver la couche de carbone désactivant la particule catalytique de fer afin de réactiver celle-ci.

D'autres gaz actifs comme l'hydrogène ou l'ammoniac sont généralement introduits. De l'hydrogène atomique se forme par décomposition des hydrocarbures ou de l'ammoniac ou du dihydrogène. Celui-ci est connu pour son action de gravure du carbone amorphe, du graphite et des nanotubes. Ainsi en forte quantité il peut inhiber la croissance.

Par ailleurs, d'autres gaz inactifs comme l'azote et l'argon servent généralement de gaz

porteurs.

Par exemple avec une synthèse HFCVD Xu et al. [40] ont fait croître des forêts de SWNTs. Ils constatent que l'hydrogène atomique est essentiel à la germination et croissance des tubes et montrent par des mesures de spectroscopie infrarouge et transformée de Fourier (FTIR) que cet hydrogène se forme à partir d'acétylène et d'éthylène et des radicaux méthyl. En outre, plus la distance du filament est éloignée plus la vitesse de croissance est grande. La distance optimum est de l'ordre du centimètre. Les auteurs suggèrent que la germination de nanotube est d'autant plus favorisée que l'accroissement de la température est rapide. Ils constatent aussi que la vitesse de croissance diminue en l'absence de formation de méthane. Ils supposent que cet effet provient d'une plus forte concentration en hydrogène atomique qu'en présence de méthane. Ce rôle de gravure par des radicaux se retrouve dans les synthèses à l'alcool où Miyauchi et al [14] supposent que les tubes monoparois sont de bonne qualité grâce aux radicaux oxydant qui gravent le carbone amorphe. Ainsi un radical gravant le carbone est essentiel à l'activité catalytique ou d'adhésion du graphite avec la nanoparticule et donc à la croissance ultérieure des nanotubes.

La température Tout d'abord il est important de ne pas porter le four à une température trop élevée pour les gaz carbonés (monoxyde de carbone, méthane, éthylène, acétylène, benzène), car on risque d'obtenir du carbone amorphe. Lorsque la quantité de carbone amorphe formé est grande, le taux de diffusion sur le catalyseur diminue considérablement et son empoisonnement est rapide [35]. Il est bon de noter qu'il est possible de faire croître des tubes à très basse température, 350°C, comme le montrent les travaux de Cantoro et al. [5].

La pression Celle-ci varie de quelques millibars à une dizaine de bars. Wang et al. [41] par une CVD à l'éthanol modifient la chiralité des tubes en jouant sur la pression.

Ces cinq paramètres, nature et forme du catalyseur, nature et morphologie du support, nature du gaz, température et pression, dépendent les uns des autres car ils régissent la décomposition des gaz et la vitesse de diffusion des espèces formées, qui sont essentiels à la formation des nanotubes.

La durée Elle varie de quelques minutes à environ une heure. Ce facteur est très variable suivant les synthèses. Il dépend essentiellement de la compétition entre les rôles des paramètres cités ci-dessus.

Assister la CVD Le procédé CVD peut être assisté comme vu précédemment, par un filament chaud en tungstène [17] ou tantale [42] ou graphite [43], un plasma. Il est aussi possible de combiner ces méthodes par exemple une HFCVD assisté par plasma [42]. On utilise une source d'énergie pour craquer les molécules gazeuses rendant rapidement disponibles les différentes espèces réactives prêtes à diffuser sur/dans les particules catalytiques et/ou le substrat. Les PECVD favorisent généralement l'abaissement de la température de synthèse comme le montrent les simulations de Tam et al [44].

Conclusion Grâce aux divers procédés CVD mise au point ces dernières années la nature des tubes est plus homogène. Il est possible de contrôler la production de SWNts ou MWNts. Pourtant certains points restent à étudier : *(i)* Contrôler le nombre de parois et *(ii)* abaisser la température de synthèse demeurent des challenges. De même, *(iii)* la compréhension des mécanismes de croissances des différents produits carbonés formés en particulier les nanotubes et *(iv)* le contrôle de la chiralité des tubes ne sont pas du tout élucidés.

1.2.4 La chiralité des tubes

Les méthodes de tri de la chiralité post-synthèse ont explosé ces dernières années. De nombreux groupes [45] arrivent à trier les tubes après la synthèse soit par le diamètre des tubes, soit par type de tubes, soit par leur caractère semi-conducteur ou métallique, en utilisant des méthodes par voie chimique, par ultracentrifugation ou des techniques électrophorétiques. Toutefois la vérification de la sélectivité des tubes est généralement réalisée par des techniques de mesures optiques (spectroscopie photoluminescence et Raman) dont les signaux dépendent de différents paramètres comme l'orientation, la chiralité l'environnement des tubes, ce qui rend le traitement du signal complexe au vu des corrections à apporter. Ainsi les conclusions divergent de celles obtenues par diffraction électronique par MET comme le montrent Sato et al. [46]. Mais d'autres groupes accèdent au tri directement au cours de la synthèse. Nous détaillerons cette seconde voie dans le chapitre 4.

Dans ce mémoire nous nous consacrons aux deux derniers défis *(iii et iv)* exprimés dans la conclusion de la section précédente. Ainsi, les mécanismes de croissance, essentiels à la compréhension de ce mémoire, feront l'objet de la prochaine section. La question de la chiralité des tubes sera abordée dans le chapitre 4.

1.3 Mécanismes de croissance

Notons tout d'abord que la croissance des SWNTs nécessite une nanoparticule contrairement aux MWNTs qui n'ont pas besoin de catalyseur car l'interaction lèvre-lèvre de deux feuillets adjacents stabilise l'extrémité du tube et favorise l'incorporation de carbone. En revanche, les SWNTs ont besoin d'une nanoparticule pour stabiliser l'extrémité du tube.

Bien qu'un nanotube pousse à partir des mêmes espèces carbonées, les modèles diffèrent selon que la synthèse a lieu à haute ou à moyenne température. En effet dans les synthèses à haute température le refroidissement s'opère en conservant une très forte concentration de carbone[47]. En revanche les procédés à moyenne température s'apparentent à un déplacement isotherme sur le diagramme de phase. De plus l'état des particules, solide, ou liquide, ou visqueuse diffère suivant les conditions de température et de pression. Il est toutefois certain qu'à une période donnée la particule catalytique est totalement liquide dans les procédés à haute température, tandis qu'elle est plus ou moins visqueuse dans les procédés à moyenne température suivant les conditions de température, de pression et d'atmosphère gazeuse adoptées.

1.3.1 Les modèles à haute température

Différents modèles expliquent la croissance des nanotubes. Ils reposent sur des observations expérimentales.

Le modèle Vapeur-Liquide-Solide (VLS) Il a été proposé par Saito et al. [7] et précisé et complété par Gavillet et al. [48]. Un procédé à haute température consiste à vaporiser le carbone et le métal. Dans l'enceinte, la température chute brutalement au voisinage immédiat de la cible puis atteint progressivement un plateau. Ainsi lorsque le carbone s'éloigne de la cible, le métal et le carbone se condensent sous l'effet de ce gradient. Le métal est à l'état liquide, en-dessous de 2500℃ et coexiste avec de petits agrégats de carbone solide ou moléculaire. La solubilité du carbone dans un métal liquide est faible (2,7% dans le nickel, 4,1%dans le cobalt et 0,4% dans le fer) mais elle peut encore augmenter de par la taille nanométrique de la particule et du fait que le système carbone/particule est hors équilibre thermodynamique. La solubilité du carbone diminue dans la particule métallique lors de son refroidissement. Ainsi la particule se sursature en carbone, ce qui entraîne la ségrégation du carbone dû à sa faible tension de surface ($\gamma_{\text{graphite}} = 150\text{mJ/m}^2$) comparée au métal (par exemple celle du nickel : $\gamma_{\text{nickel}} = 1820\text{mJ/m}^2$ à 1500℃ [49]). Le carbone arrivant en surface de la particule se cristallise alors sous forme de coquille (figure 1.8a) ou de SWNt (figure 1.8b) suivant la vitesse de ségrégation en surface. Lorsque la vitesse de refroidissement du catalyseur est lente, le carbone ségrège à la surface de la particule sous forme de petits feuillets graphitiques solides formant une coquille (fullerène) solide, tandis qu'un refroidissement rapide, hors équilibre thermodynamique, entraîne une ségrégation rapide du carbone qui s'organise en surface sous forme de petites hémisphères graphéniques, ce sont les germes des tubes. Notons que la quantité de carbone contenu dans une particule est insuffisante à la croissance d'un tube de longueur micrométrique. Lors de la croissance la particule doit être alimentée en carbone, on porte à une température permettant une croissance en *régime d'équilibre* afin de maintenir une alimentation en carbone de la particule nécessaire à la construction du tube à l'interface métal/nanotube. Ce mécanisme d'insertion d'atomes de carbone à l'interface métal/nanotube s'appuie sur les observations MET de Gavillet et al. [48] où un carbure d'yttrium a été identifié en surface de la particule (figure 1.8b).

Le modèle Solide-Liquide-Solide (SLS) Ce modèle proposé par Gorbunov et al.[50] est semblable au modèle VLS. Ces auteurs montrent qu'il n'est pas nécessaire que le carbone soit sous forme de vapeur pour fournir des SWNts. Le processus met en jeu des agrégats solides de carbone. Celui-ci se dissout dans le catalyseur liquide puis précipite sous forme de SWNt solide.

1.3.2 Les modèles à moyenne température

Ils sont fondés sur le modèle VLS de croissance des filaments de carbone proposé par Baker [51] lui-même adapté du modèle VLS des filaments de silicium proposé par Wagner

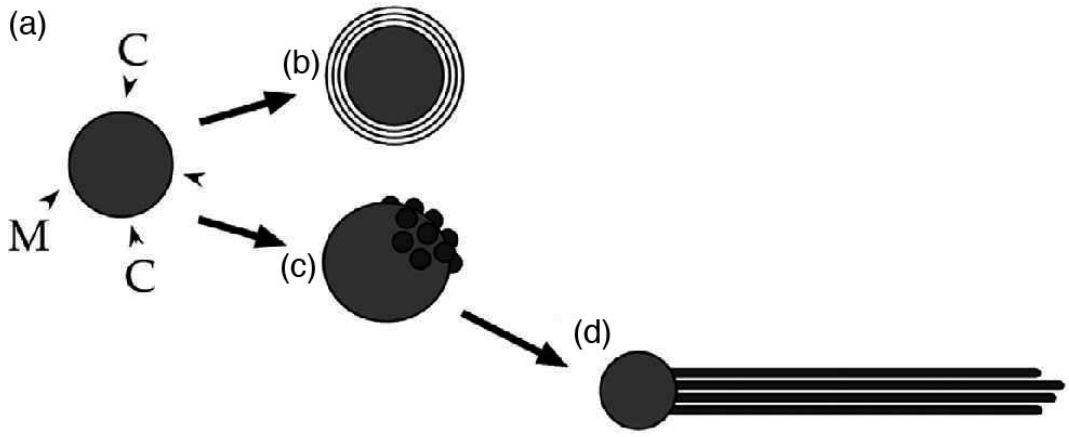


FIGURE 1.7 – *Représentation schématique du modèle de croissance proposé par J. Gavillet et al. [48]* ***(a)*** *Production de nanoparticules de catalyseur.* ***(b)*** *Formation d'oignons après une ségrégation lente des atomes de carbone vers la surface de la particule et ne pouvant être alimenté en carbone via l'extérieur.* ***(c)*** *Formation de germes de nanotubes après une ségrégation rapide des atomes de carbone en surface de la particule.* ***(d)*** *Croissance des nanotubes par insertion d'atomes de carbone à l'interface nanotube/métal.*

et Ellis [52]. Notons que ces modèles sont aussi à la base des mécanismes de germination et croissance à haute température. Comme nous l'avons vu, ils consistent à dissoudre du carbone dans la particule métallique pour l'expulser ensuite sous forme de nanotube. Ils procèdent en quatre étapes : *(i)* adsorption et décomposition du gaz carboné à la surface de la nanoparticule, *(ii)* dissolution et/ou diffusion du carbone dans ou/et sur la nanoparticule, *(iii)* graphitisation à la surface de la particule pour former un germe de tube et *(iv)* finalement croissance de tube par l'incorporation du carbone à l'interface carbone/nanoparticule et le long du tube.

Baker [51] et Ducati et al. [53] considèrent la particule à l'état liquide. Dans un cas, Baker suppose que la particule présente un gradient en température ce qui génère la diffusion du carbone en surface. Dans l'autre cas, Ducati et al. supposent que cette force de

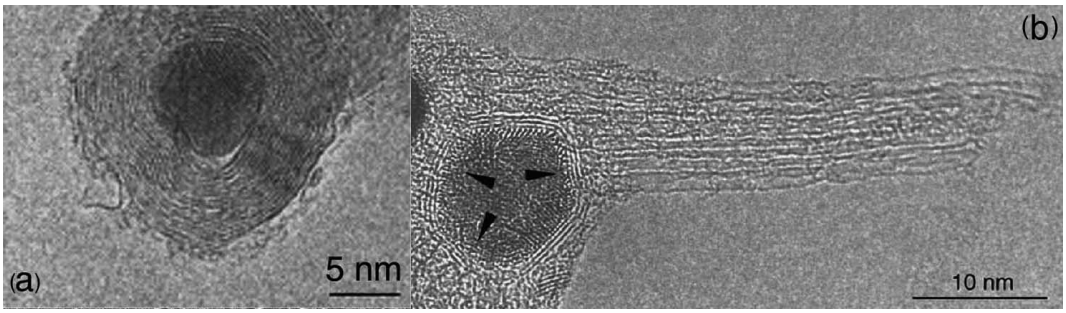


FIGURE 1.8 – ***(a)*** *Coquilles graphéniques entourant la feuille de graphène.* ***(b)*** *Particule catalytique d'où émerge un faisceau de nanotube, et entourée de coquilles graphéniques. Les flèches indiquent la partie en surface de la particule qui contient du carbure, séparé du coeur de la particule qui est métallique. (d'après Gavillet et al. [48])*

diffusion provient d'un gradient de concentration en carbone au sein de la particule.

Daï et al. [54] suggèrent que la clef du mécanisme de croissance est d'interdire une configuration où la feuille de graphène est libre car elle présenterait des liaisons pendantes énergétiquements coûteuses. Ils proposent que la germination des tubes provient de la différence entre la tension de surface de la particule, qui est très grande de par sa taille nanométrique, et la faible énergie de surface du graphite (nous noterons que ce modèle se rapproche de celui des procédés à haute température de par la minimisation de l'énergie de surface du système carbone/nanoparticule). Le modèle de Daï et al. suggère aussi *(1)* que la particule demeure attachée au tube afin de minimiser l'énergie à son extrêmité, empêchant que le tube reste ouvert et *(2)* que la formation de coquille (fullérène) autour de la particule interdit l'incorporation d'atomes de carbone et désactive la croissance de tube. L'importance de la liaison avec la particule est corroborée par les simulations de Monte Carlo de Amara [55] et de dynamique moléculaire Ding et al. [56] qui montrent que l'énergie d'adhésion du nanotube à la nanoparticule, permet en outre de préserver la fermeture du tube lors de sa croissance.

Tout ces modèles suggèrent une incorporation du carbone à l'interface carbone / nanoparticule.

Les différentes configurations

Croissance perpendiculaire ou parallèle Les tubes émergent *perpendiculairement* ou *parallèlement* à la surface de la particule. La croissance *perpendiculaire* est généralement rencontrée pour les procédés à haute température où les SWNts s'arrangent en faisceau sur des grosses particules ($\geqslant$ 5 nm) et rarement par les procédés CVD. La croissance *parallèle* du nanotube à la surface du catalyseur se rencontre dans les procédés CVD, mais aussi ceux à haute température sur les petites particules de 2 à 5 nm [48].

Croissance par la tête ou par le pied La particule, peut être propulsée à l'extrémité du tube, ou rester attachée au support. Dans le premier cas nous parlerons de croissance par la tête, et dans le second de croissance par le pied. Ces deux situations dépendent de l'interaction particule/support.

1.4 Apports des expériences *in-situ* et *ex-situ* par MET

Des expériences *in-situ* dans un MET environné ont permis les premières observations directes de la formation des germes à la surface des particules et leur croissance (figure 1.9, 1.10 et 1.11). De nombreuses expériences MET *in-situ* dans un MET environné et *ex-situ* cherchent à répondre aux interrogations suivantes :

***(a)* La diffusion du carbone s'effectue-t-elle en surface, ou au sein de la particule, ou les deux à la fois ?** Les expériences de croissance de tube *in-situ* dans un

MET environné de Hoffmann et al. [57] complétés par des mesures de l'énergie d'activation Hofmann et al. [58] sont cohérentes avec une diffusion du carbone plus favorable en surface de la particule. Par contre, les expériences *in-situ* MET de croissance de feuillets au sein d'un nanotube montrent plutôt une diffusion du carbone au sein de la particule [59]. La question demeure non élucidée. Il semblerait en fait que les deux voies de diffusion, en surface et au sein de la particule soient en jeu selon les conditions de synthèse et en particulier, de la nature de la nanoparticule, de son pouvoir de décomposition des gaz et ses liaisons avec les atomes de carbone.

***(b)* A quel endroit le carbone est-il incorporé lors de la croissance des tubes ?** Selon les expériences de Helveg et al. [60] de croissance de tubes multifeuillets *in-situ* dans un MET environné sur les surfaces (111) de particules de nickel, le carbone est incorporé à l'interface particule/nanotube (figure1.9). D'autres expériences de croissance de multifeuillets confirme cela [57]. Toutefois même si l'alimentation en carbone semble se dérouler essentiellement à l'interface nanoparticule/tube, les expériences de Jin et al. [61] permettent de voir qu'il est en outre possible d'incorporer des atomes de carbone via les défauts du tube lors de sa croissance.

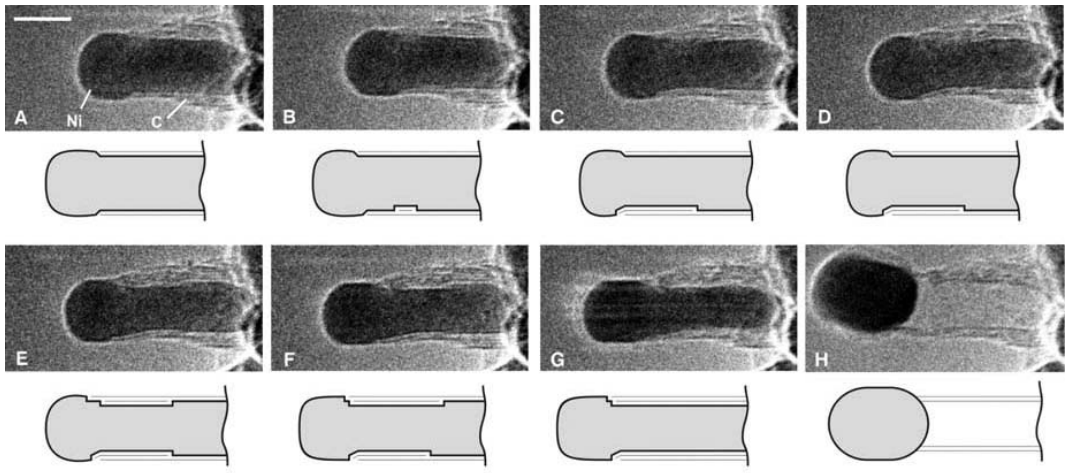


FIGURE 1.9 – *Séquence de croissance in-situ dans un MET environné de nanotube de carbone multifeuillet à partir d'une particule de nickel. (d'après [60])*

***(c)* Quels sont les paramètres contrôlant l'augmention de la vitesse de croissance ?** Sharma et al. [62] montrent que la vitesse de croissance peut être contrôlée par la pression. Il est bon de noter que cette vitesse diffère dans les phases de germination et de croissance propre qu'il faut prendre en compte. Les conditions favorisant la germination diffèrent de celle favorisant la croissance [63]. Il peut être alors nécessaire de prendre en compte le temps de germination qui peut ralentir la croissance. Cette question reste cependant ouverte car les expériences *in-situ* et *ex-situ* n'ont pas fourni de réponse claire à ce jour.

***(d)* Quel est le rôle de la nature de la nanoparticule sur le rendement ?** Nous avons vu que les tubes poussent a priori à partir de toute sorte de nanoparticule métallique ou non. Toutefois le rendement diffère selon la nature de la particule. Des expériences de croissance à partir de catalyseur de diverses natures [22], ainsi que des simulations de dynamique moléculaire [56] indiquent que la nanoparticule servirait également à empêcher la fermeture du tube, et que la clef de ceci réside dans la force de liaison entre les atomes de la particule et le carbone.

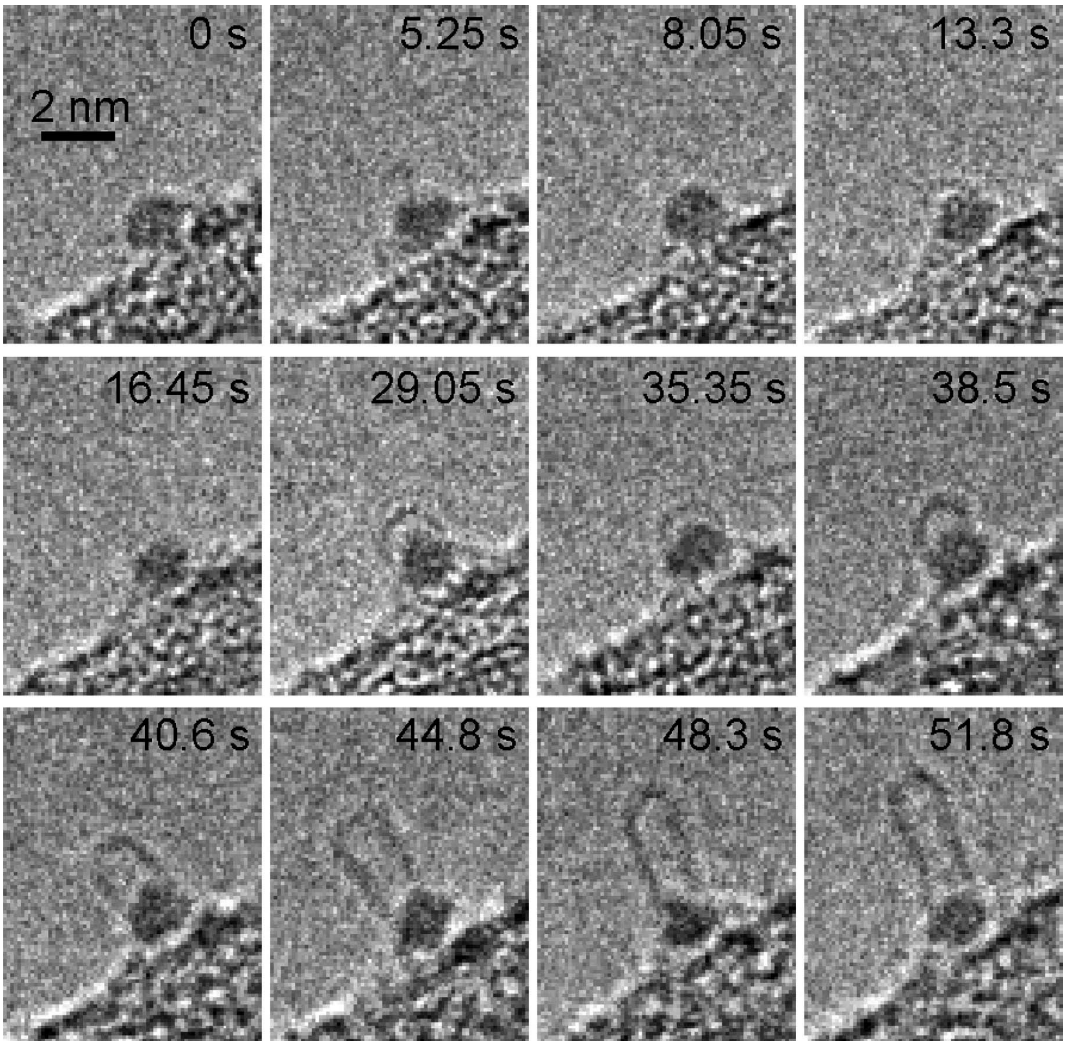


FIGURE 1.10 – *Séquence de croissance* in-situ *dans un MET environné de nanotube de carbone monnoparoi et à partir d'une particule de fer. (d'après [64])*

***(e)* Comment pouvons nous contrôler la chiralité des tubes ?** La chiralité détermine les propriétés électronique du nanotube. Comme nous le verrons au chapitre 4 de nombreux groupes essaient de trouver des voies quant au contrôle de la chiralité en testant l'influence des différents paramètres de synthèse. Ce qui semble plus probable à ce jour est le lien entre la structure de la nanoparticule avec la vitesse de décomposition et celui

entre la force d'adhésion des atomes de la particule et le carbone. Même si nous disposons de différents moyens pour maîtriser la taille des particules qui limite le diamètre maximal des tubes, le contrôle de l'hélicité n'est pas encore acquis, et bien du chemin reste à faire pour élucider cette question.

***(f)* La formation de carbure est-elle nécessaire au mécanisme de croissance ?** Les mesures XPS *in-situ* de [65, 22, 66] suggèrent que la formation de carbure est évidente lors de la croissance. En revanche nous ne savons pas pour l'instant si ce carbure se forme ou non en surface de la particule. Nous ne savons pas non plus si la formation du carbure est essentielle à la croissance, puisque certaines nanoparticules, par exemple l'or, ne présentent aucune adhésion avec le carbone et permettent néanmoins de former des nanotubes. Ce qui est certain c'est que les atomes des nanoparticules pouvant se lier avec le carbone, comme Fe, Co, Ni sont plus favorables à la croissance de tubes. Les expériences ne mettent pas en évidence la forme carburée des métaux Ni et Co, mais seulement celle de Fe. Ce qui s'explique par le fait que les deux premiers carbures sont métastables.

***(g)* Quel est le rôle des interactions du catalyseur avec le substrat sur la croissance des tubes ?** Mattevi et al. [65] montrent que pour maîtriser la taille des particules il est nécessaire de bien connaître leurs interactions avec le support et les gaz environnants. Les processus mis en jeu sont extrêmement complexes car, interviennent pour la particule, sa forme, sa nature, sa taille mais aussi la nature du support et la microstructure de celui-ci, et, pour les gaz, leurs réactivités qui est fonction étroite des paramètres précédents.

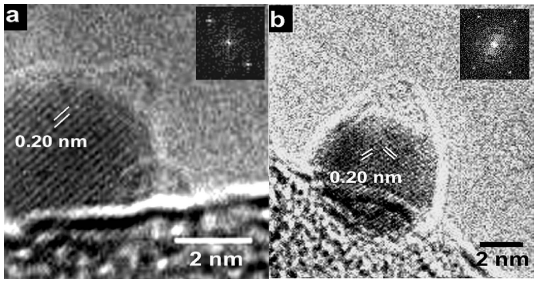


FIGURE 1.11 – *Observation ex-situ après une synthèse in-situ dans un MET environné. (d'après [57])*

1.5 Conclusion et Démarche

Le mécanisme généralement admis pour expliquer la formation des nanotubes est unique, et ce, quelle que soit la technique de synthèse. Il s'inspire en effet de celui développé antérieurement pour la croissance de filament de carbone. Les expériences *in-situ* ont permis de mettre en évidence la croissance des feuillets sur les marches des nanoparticules catalytiques. Mais les phénomènes de diffusion, d'alimentation en carbone, et surtout la manière dont les atomes s'organisent sur la particule catalytique pour former

le tube ne sont pas élucidés. La compréhension et l'étude du mécanisme de germination et de croissance sont rendues très délicates à cause des nombreux paramètres intervenant dans les synthèses. Plusieurs groupes tentent de déterminer l'action de chacun d'eux et, depuis quelques années de relier ceux-ci à la chiralité des tubes.

Les expériences *in-situ* de la germination et de la croissance sont d'une grande utilité, mais elles ne permettent qu'une étude très locale. Ainsi dans ce mémoire nous nous proposons d'effectuer une étude *ex-situ* de la morphologie, de l'organisation et de la composition chimique des particules, de même que de la nature et de la structure des tubes. Ceci est non seulement destiné à fournir une vue globale de la germination et de la croissance des tubes au cours du temps, mais vise également à identifier le rôle de quelques paramètres de synthèse. Afin de lier notre travail aux différents types de synthèse CVD existantes, nous choisissons une synthèse traditionnelle, la CVD thermique, et une synthèse assistée, celle par filament chaud (HFCVD). Le microscope électronique est un instrument puissant permettant d'accéder à toutes les informations citées ci-dessus (morphologie, organisation spatiale, structurale et chimique) à l'échelle nanométrique. Cet instrument et ses applications font l'objet du chapitre suivant.

Dans ce mémoire, nous aurons l'occasion de revenir à plusieurs reprises sur le rôle essentiel de l'hydrogène qui peut à l'occasion soit activer soit désactiver la germination et la croissance des tubes, voire détruire ceux-ci dans un stade ultérieur.

Chapitre 2

Procédés de synthèse et l'outil de caractérisation

Ce chapitre est scindé en deux sections. La première expose les procédés CVD utilisés dans ce travail pour la production de nanotubes, dont la croissance fait l'objet des chapitres suivants. La seconde section décrit le MET, en introduit les caractéristiques essentielles à la compréhension de cette étude et montre que cet outil est incontournable pour mener à bien ce travail.

2.1 Les différentes techniques de synthèses

Deux procédés de synthèse CVD ont été étudiés :
- la CVD assisté par filament chaud à l'Institut Néel (Grenoble),
- la CVD thermique au LCVN [1] (Montpellier).

Les conditions de synthèses ont été optimisées pour la production de nanotubes de carbone isolés en faible densité de manière à étudier commodément leur structure et leur mode de croissance à partir des particules de catalyseur.

2.1.1 Procédé de synthèse HFCVD de l'Institut Néel

Le groupe d'A.-M. Bonnot a mis à profit son procédé de synthèse de diamant par CVD assisté par filament chaud (HFCVD : Hot Filament Chemical Vapor Deposition) [17], en modifiant les paramètres de pression et de température ainsi qu'en ajoutant un catalyseur pour favoriser la croissance des nanotubes.

Description du réacteur (figure 2.1) La chambre du réacteur abrite un porte-substrat en molybdène fixé sur un support en Nitrure de Bore Pyrolitique (PBN) muni de résistances chauffantes en graphite. Le substrat supporte le catalyseur métallique à partir duquel les nanotubes germent et croissent. Comme nous le verrons dans le prochain chapitre, ce support peut se présenter soit massif soit comme une membrane de quelques

1. Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux.

dizaine de nanomètres d'épaisseur. Un filament de tungstène est suspendu à environ 1 cm au-dessus du porte-substrat entre deux arrivées de courant en molybdène. Il demeure horizontal grâce à deux contrepoids situés à ses extrémités. La température du porte-substrat est mesurée à l'aide d'un thermocouple affleurant sa surface, et celle du filament par un pyromètre bichromatique. Une pompe à palette et une pompe à diffusion assurent un vide secondaire de 10^{-7} mbar. Les gaz sont introduits en continu par des orifices dans les tiges en molybdène et évacués en fin de synthèse. Ce réacteur est muni d'un équipement de réflectivité et de diffusion élastique de la lumière. Les mesures *in-situ* permettent de suivre l'évolution de la rugosité et des propriétés d'absorption de la surface du substrat et ainsi d'avoir accès à l'évolution de la morphologie du dépôt de carbone sur le substrat et donc à la cinétique de croissance des nanotubes. Ces mesures optiques *in-situ* sont effectuées sous une longueur d'onde de 633 nm à l'aide d'un laser hélium-néon placé à l'extérieur de l'enceinte en quartz et focalisé sur le substrat sous une incidence de 30°. La lumière diffusée est collectée à travers un objectif photo dans la direction perpendiculaire au substrat. Les résultats de ces mesures sont présentés et analysés en détail, en liaison avec les observations MET, au chapitre 5.

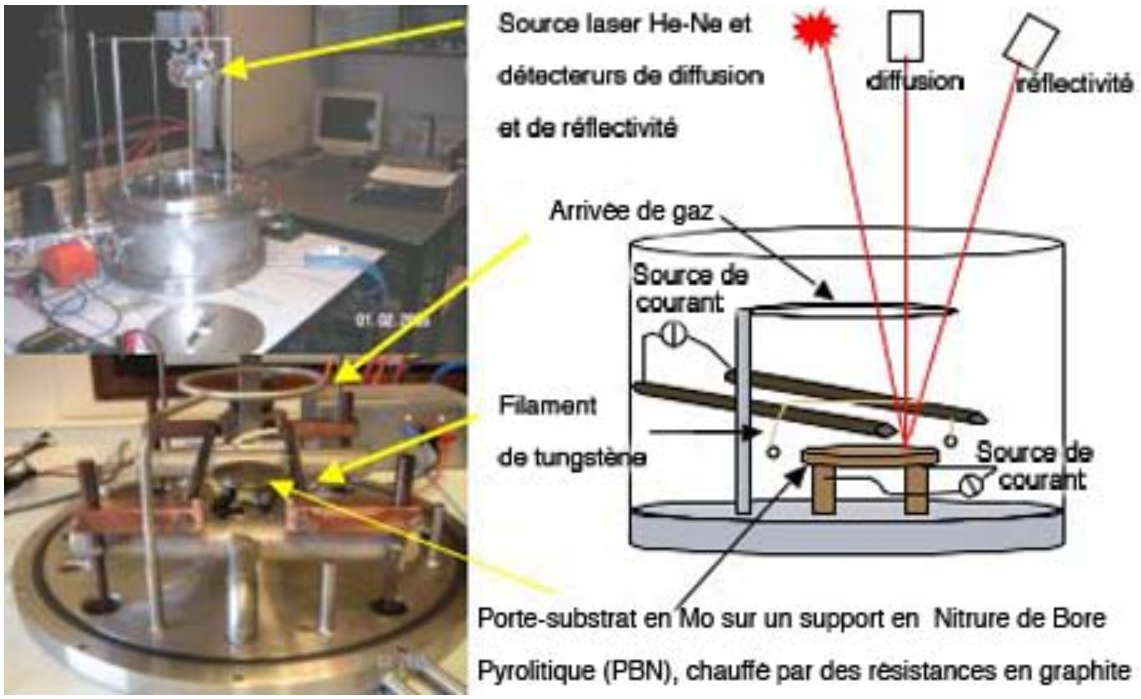


FIGURE 2.1 – *Le réacteur HFCVD de l'Institut Néel.*

Déroulement de la synthèse Le cobalt, qui sert de catalyseur, est déposé par évaporation sous forme d'un film mince sur les substrats. Trois systèmes de dépôt catalytique ont été réalisés (figure 2.2) :

- un dépôt d'une couche mince de cobalt sur les substrats,
- un dépôt d'une multicouche titane/cobalt,

– un système de plots de cobalt dont le motif est pré-défini par lithographie électronique.

Les épaisseurs de dépôt varient entre environ 0,1 nm et 2 nm.

Les substrats sont alors placés dans le réacteur. La synthèse se déroule alors comme schématisé en figure 2.2. La température du porte-substrat est portée à $T_{réduction}$ (entre 420℃ et 450℃), en même temps qu'est introduit de l'hydrogène gazeux sous un débit de 100 sccm [2] et une pression totale de 60 mbar. Les substrats sont maintenus à cette température pendant 40 à 150 mn afin de réduire le cobalt oxydé lors de son transfert. Pendant cette phase la couche mince démouille et commence à former des nanoparticules.

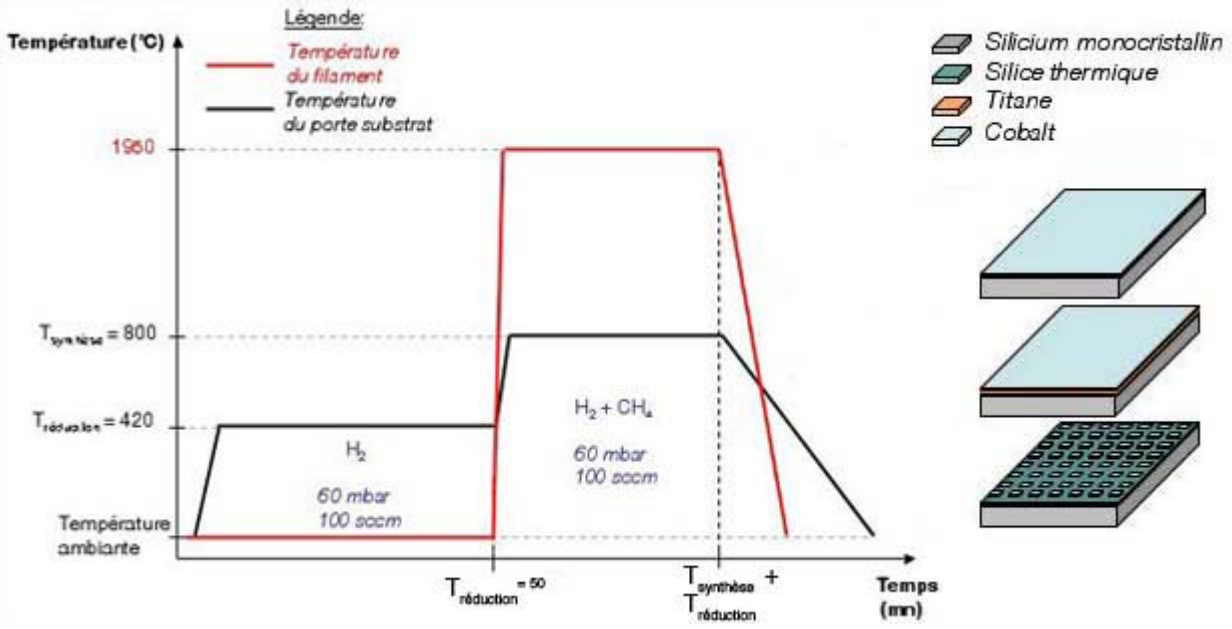


FIGURE 2.2 – *Schéma du déroulement de la synthèse (à gauche). Différents types de dépôts de film mince de catalyseur réalisés sur les substrats avant la synthèse (à droite). Du haut vers le bas, des substrats recouverts d'une couche mince de cobalt, d'une multicouche titane/cobalt, de plots de cobalt sont schématisés.*

Tout en maintenant le débit et la pression totale, une faible proportion de méthane est ensuite introduite (9 à 9,5% de CH_4 et 90,5% à 91% de H_2) et la température du porte-substrat est consignée à $T_{porte\text{-}substrat} = 800$℃ et celle du filament à $T_{filament}$ entre 1900℃ et 2000℃. Dans nos conditions expérimentales l'inertie thermique du porte-substrat est de 100 s et celle du filament dix fois moindre. Une fois les températures $T_{filament}$ et $T_{porte\text{-}substrat}$ stabilisées, nous estimons que la température des substrats vaut environ $T_{porte\text{-}substrat}+$ 200℃. Après une durée de synthèse $t_{synthèse}$, généralement d'une heure, les gaz sont repompés et les chauffages du porte-substrat et du filament arrêtés. Cette dernière étape de repompage et de refroidissement demande entre 15 mn et 1 h.

2. sccm : standard cubic centimetre per minute.

2.1.2 Procédé CVD thermique du LCVN (CVD-1)

La technique de synthèse CVD développée par le groupe de J.-L. Sauvajol au LCVN de l'Université de Montpellier II [13] utilise des substrats en silice sur lesquels ont été déposées des nanoparticules présynthétisées par chimie douce (voie colloïdale).

Description du réacteur Le réacteur, figure 2.3, est un cylindre en quartz de 7,5 cm de diamètre. Un régulateur de débit contrôle le flux des gaz injectés dans le réacteur placé dans un four tubulaire à trois zones de régulation pilotant la rampe de chauffe, la température et la durée du palier de synthèse.

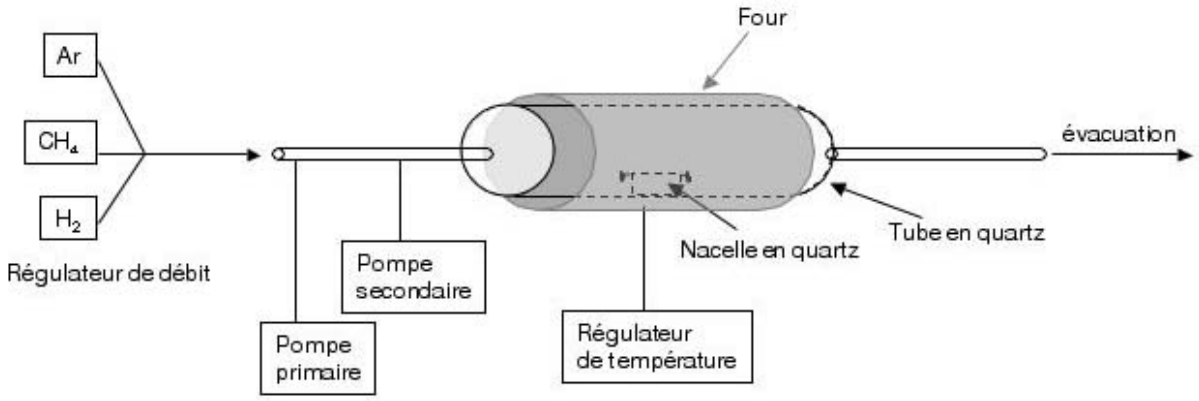


FIGURE 2.3 – *Réacteur CVD du LCVN.*

Les nanoparticules Plusieurs types de particules ont été utilisées. Elles sont à base de fer et de nickel et ont été synthétisées par voie colloïdale soit sous forme d'oxyde soit sous forme métallique. Les nanoparticules d'oxyde de fer, Fe_2O_3 et Fe_3O_4, d'un diamètre d'environ 12 nm sont préparées au LCVN par V. Jourdain suivant une méthode décrite par J. Park [67]. Celles d'oxyde de nickel, (NiO de 2 nm de diamètre) sont fabriquées d'après une autre méthode due à J. Park [68, 69]. Par ailleurs, les nanoparticules de nickel, d'un diamètre moyen de 4,5 nm sont synthétisées par le groupe de B. Chaudret et al. [28] au LCC [3].

Déroulement de la synthèse Il est schématisé sur la figure 2.4. La poudre de nanoparticules de Ni du LCC est dispersée dans de l'éthanol. Les particules d'oxyde de nickel sont dispersées dans une solution de méthanol et celles d'oxyde de fer dans une solution d'hexane issues de chacune des synthèses. Les nanoparticules sont mises en suspension

3. Laboratoire de Chimie de Coordination (Toulouse).

dans la solution par un traitement aux ultrasons. L'imprégnation des particules sur le substrat s'effectue soit en le trempant directement dans la suspension de nanoparticules, soit en déposant une goutte de la suspension sur le substrat en rotation afin d'évaporer le solvant. Les substrats sont alors observés par AFM afin de s'assurer de leur bonne dispersion et de leur densité (en moyenne 70 nanoparticules par micromètre carré) (figure 2.4) en vue de former des tubes isolés. Les substrats imprégnés de nanoparticules sont placés au centre du réacteur porté à $T_{pyrolyse}$ (600 ou 650°C) sous air pour brûler tous les résidus organiques. L'enceinte est ensuite fermée, le vide est établi en même temps que la température est portée à 900°C sous un flux de 5000 sccm d'argon. Afin de produire des nanotubes, 1200 sccm de méthane et 600 sccm d'hydrogène sont introduits pendant tout le temps de la synthèse, environ une heure. Pour finir un flux d'argon est introduit jusqu'à la fin du refroidissement du réacteur à température ambiante.

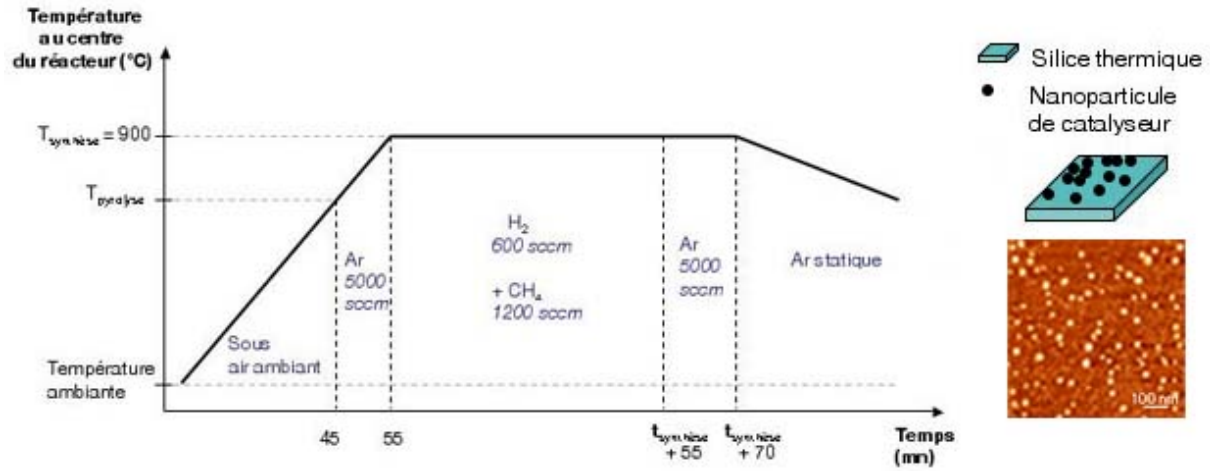


FIGURE 2.4 – *Schéma du déroulement de la synthèse (à gauche). Dépôt typique de nanoparticules sur un substrat (à droite). Du bas vers le haut, une image de microscope à force atomique d'un substrat supportant des nanoparticules d'une densité de 70 nanoparticules/μm^2, et son schéma.*

Les synthèses décrites précédemment ont été optimisées afin d'identifier plus facilement les particules ayant donné naissance à des tubes monoparois isolés. Il est en effet nécessaire de fabriquer des tubes en faible densité afin de pouvoir isoler (en moyenne 1 tube/μm^2 sur l'ensemble des échantillons). Néanmoins cette densité doit être suffisante pour autoriser une étude statistique.

Maintenant que nous disposons de nanotubes monoparois individuels, examinons le moyen d'en caractériser la croissance.

2.2 Le MET et ses outils d'analyses

2.2.1 Le choix du MET

Dans cette sous-section nous justifions le choix du MET comme la technique la plus adaptée à notre étude en comparant ses possibilités à celles d'autres techniques de caractérisation.

Comprendre la croissance des nanotubes de carbone, nécessite de déterminer la composition chimique et la structure du catalyseur. Il est également nécessaire de caractériser son interaction avec le substrat et les nanotubes ainsi que la cristallisation, la nature et la structure des tubes synthétisés. Le *microscope électronique à balayage* permet d'observer globalement les tubes sur un substrat massif, mais il ne différencie pas un nanotube d'un filament nanométrique même dans des conditions de faible tension permettant la localisation des tubes [70]. Le *microscope électronique en transmission*, en revanche, distingue ces objets sans ambiguïté. Les *diffractions de rayons X* et *de neutrons* permettent une étude globale et une caractérisation statistique rapide de la pureté en nanotubes de l'échantillon, des diamètres, de la nature des tubes (monoparois ou multifeuillets) ainsi que du nombre de feuillets et leur organisation en faisceaux. En revanche, ces techniques d'analyses sont macroscopiques et nécessitent une forte quantité de nanotubes [3, 71]. Les substrats ne supportant qu'une faible densité de tubes, ces techniques ne peuvent donc pas être appliquées à notre étude de la croissance de tubes individuels. La *spectrométrie Raman*, au contraire, permet une investigation plus locale, mais moins riche. Dans un spectre Raman [72] l'information sur le diamètre est contenue dans le mode à basse fréquence (entre 70 et 280 cm^{-1}), appelé mode de respiration radiale qui est un mode de vibration acoustique. L'intensité du mode D à plus haute fréquence (autour de 1340 cm^{-1}) représente le désordre structural, et celui aux très grandes fréquences (entre 1500 et 1600 cm^{-1}), le mode G, porte l'information sur le caractère semi-conducteur ou métallique des tubes. Toutes ces informations peuvent être recueillies après une mesure sur un tube unique, mais si le spectre porte sur un ensemble de tubes il devient difficile de distinguer les familles des indices chiraux présentes dans l'échantillon. La difficulté est d'autant plus grande que l'observation des modes n'est possible que lorsque la longueur d'onde du laser excitateur correspond à une transition électronique inter-bande dans le nanotube (condition dite de résonance). Une caractérisation complète suppose de balayer toute la gamme de longueur d'onde du visible. La *photoluminescence* [73, 74, 75, 76, 77] est également une technique locale qui sonde directement les transitions interbandes, par mesure de la longueur d'onde correspond à l'énergie de transition. Les énergies de transition dépendant du diamètre et de l'hélicité des nanotubes, il est ainsi possible de déterminer les familles d'indices chiraux présentes dans la zone sondée. Cette technique est sensible au milieu environnant, tel que le substrat sur lequel nous synthétisons les tubes, et caractérise les tubes semi-conducteurs mais pas les tubes métalliques. Les résultats de la spectrométrie Raman et de la photoluminescence ne permettent pas de nous renseigner sur le catalyseur.

Le MET prime sur toutes ces techniques en autorisant une accessibilité locale aux

informations complètes sur la croissance de tubes :

- l'observation immédiate des sous-produits synthétisés, de la nature et de l'organisation des tubes,
- la possibilité de suivre les tubes jusqu'à leur particule catalytique,
- l'identification de leur mode de germination.

Grâce à l'analyse des images et diagrammes de diffraction, le MET permet de distinguer entre l'organisation individuelle ou en faisceaux des tubes, et de déterminer leurs structures. En outre le MET équipé d'outils d'analyse chimique locale, donne accès à la composition chimique du catalyseur. Même si le *STM* (Scanning Tunneling Microscope [4]) combiné au STS (Scanning Tunneling Spectroscopy [5]) [78, 79] fournit les mêmes informations sur la chiralité des tubes que celles accessibles par MET, la durée d'acquisition par MET en est beaucoup plus rapide.

Pour ces raisons, de rapidité, caractérisation structurale et chimique locale, visualisation de la pureté de l'échantillon à l'échelle microscopique, le MET s'impose comme l'outil de caractérisation le plus approprié à cette étude de la croissance des nanotubes.

2.2.2 Généralités sur le MET

Cette sous-section examine les grandes lignes du fonctionnement du MET et les différents modes utilisés dans ce travail en se référant aux ouvrages [3, 80, 81, 82, 83], auxquels le lecteur pourra se reporter pour de plus amples détails.

Principe du MET Le microscope électronique en transmission fonctionne sur le même principe que les microscopes optiques : l'électron joue le même rôle que le photon. Des électrons accélérés par une haute tension possèdent une longueur d'onde et donc une résolution de l'ordre du picomètre. En pratique, les aberrations des lentilles magnétiques en limitent la résolution au subnanomètre. De l'ordre des distances interatomiques, celle-ci est bien adaptée à l'étude des nanotubes et des nanoparticules catalytiques.

Structure et fonctionnement de l'instrument Le microscope électronique en transmission se compose d'une colonne sous vide, d'une source d'électrons, de diaphragmes, de lentilles électromagnétiques, d'un écran fluorescent et de systèmes d'acquisition de signaux de natures variées (par exemple en imagerie : caméra CCD, en spectroscopie : détecteur EDX (Electron Dispersive X ray) et spectromètre de pertes d'énergie des électrons). Les images et diffractions proviennent essentiellement des électrons diffusés élastiqement. Les électrons diffusés inélastiquement et dont les interactions avec la matière ont produit des électrons secondaires, Auger, rétrodiffusés, photons X fournissent des informations spectrales sur les propriétés chimiques ou électroniques (figure 2.5).

4. Microscope tunnel à balayage.
5. Spectroscopie tunnel en balayage.

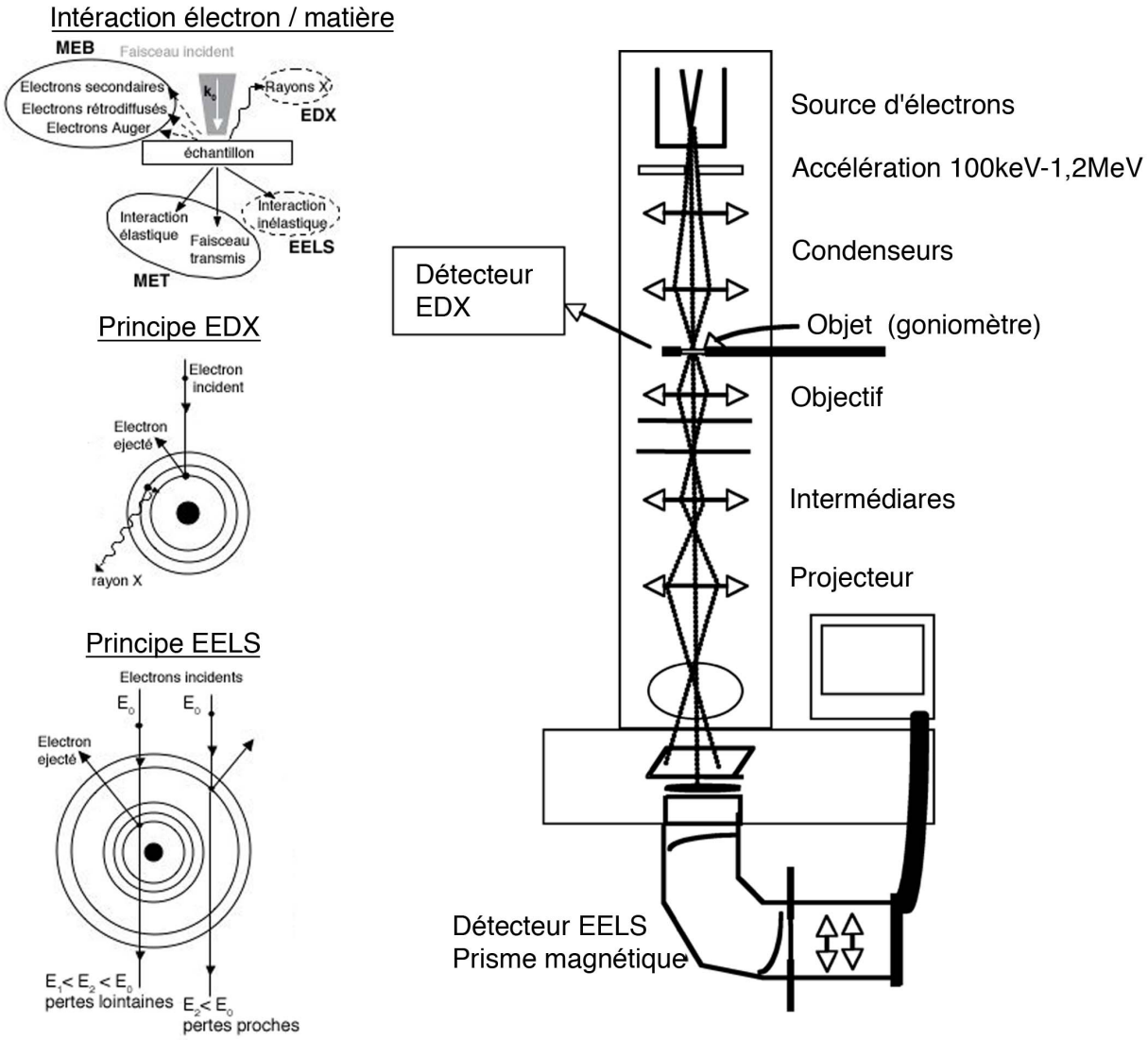


FIGURE 2.5 – *Schéma d'un MET avec ses analyseurs chimiques EDX et spectromètre de pertes d'énergie des électrons et leur principe. A gauche, les interactions des électrons avec la matière sont schématisées.*

La microscopie à balayage met à profit les électrons secondaires et rétrodiffusés pour former des images. Les photons X et les électrons Auger permettent l'analyse chimique. Dans notre travail, seules l'imagerie MEB (Microscopie à Balayage) à l'aide des électrons secondaires et l'analyse dispersive en énergie de rayon X ont été utilisées.

Les principaux résultats utiles à l'interprétation de l'interaction des électrons avec la matière pour l'imagerie, la diffraction et l'analyse vont être rapidement décrits.

Formation de l'image MET Le faisceau est considéré comme une onde plane monochromatique interagissant avec le champ de potentiel de l'échantillon cristallin. L'onde résultant de cette interaction est solution de l'équation de Schrödinger dépendant du

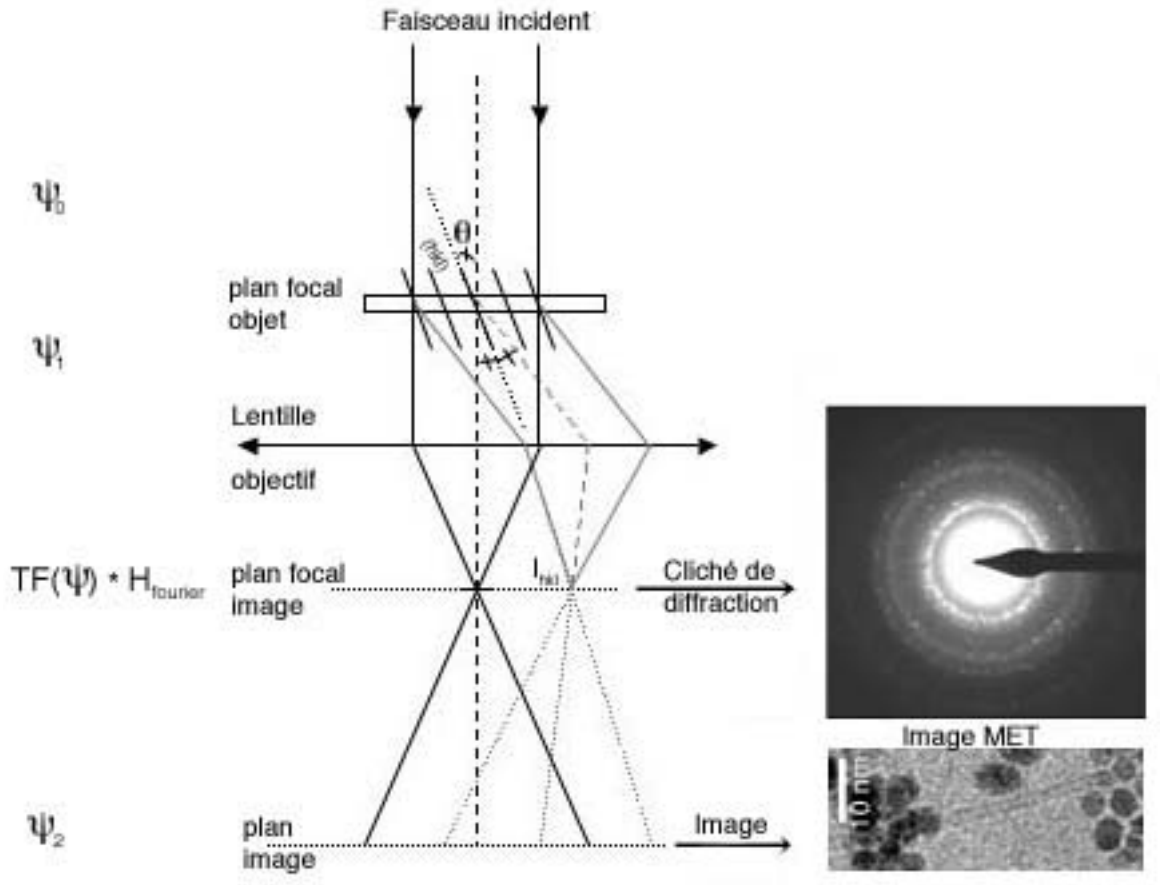


FIGURE 2.6 – *Schéma de formation d'image et d'un cliché de diffraction.* Ψ_0 *est l'onde plane incidente après passage des lentilles condenseurs et des diaphragmes condenseurs.* Ψ_1 *est l'onde de sortie de l'échantillon* Ψ_{sortie} *affectée des aberrations.* $TF(\Psi) \times H_{Fourier}$ *est la transformée de Fourier de l'onde de sortie affectée de la fonction de transfert de la lentille objectif et des aberrations. La lentille objectif est convergente, donc tous les faisceaux incidents parallèles à l'axe optique convergent au point focal image de la lentille. Ainsi le signal dans le plan focal image de la lentille est un cliché de diffraction du cristal, chaque point* I_{hkl} *représentant une famille de plan (hkl) diffracté selon la loi de Bragg. En mode diffraction la première lentille intermédiaire conjugue le plan focal image de l'objectif et l'écran fluorescent ou le système d'acquisition. Lorsque le MET opère en mode image, c'est le plan image qui est repris par la lentille intermédiaire.*

temps, où le temps joue le rôle de la coordonnée de propagation. Cette solution pour un cristal parfait est la superposition d'ondes planes dans l'espace réel. La théorie dynamique, qui considère les diffusions multiples des électrons dans la matière, permet de calculer les solutions d'ondes planes sortant de l'échantillon à l'aide d'une approche optique par la technique des multicouches (multislice) [6]. Les hypothèses de base sont (i) que le potentiel

6. Elle consiste à découper l'échantillon en tranches et à calculer les amplitudes et phases en sortie de chaque tranche de manière itérative.

électrostatique est lentement variable dans la direction de propagation des électrons [7], dont on fait la moyenne projetée suivant l'axe optique $V_p(\mathbf{r})$ suivant l'épaisseur de la tranche (ii) que le potentiel électrostatique coulombien (de quelques dizaines à quelques centaines de volts) est très faible par rapport à la haute tension du microscope U(quelques centaines de kilovolts). Aussi les solutions de l'équation de Schrödinger sont telles que seule la phase de l'onde incidente est perturbée par l'échantillon (approximation de phase). Cette perturbation de phase s'exprime comme $\sigma V_p(\mathbf{r}) z_{epaisseur}$ (où σ est la constante d'interaction et $z_{epaisseur}$ l'épaisseur de l'objet).

Les nanotubes sont des objets très minces et constitués d'atomes légers très faiblement diffusant, de sorte que la probabilité de diffusions multiple est faible. Nous sommes ainsi placés dans les conditions d'approximation cinématique, où l'amplitude de l'onde transmise est très grande par rapport à celle de l'onde diffusée $\sigma V_p(\mathbf{r}) z_{epaisseur} \ll 1$. Un nanotube se comporte comme un objet de phase faible. Après la traversée d'un nanotube par l'onde plane incidente, l'onde de sortie $\Psi_{sortie}(\mathbf{r})$ est une combinaison de l'onde plane transmise ($\Psi_{incident}$) et d'une onde diffusée ($i\Psi_{incident}(\mathbf{r})\sigma V_p(\mathbf{r}) z_{epaisseur}$) de faible amplitude et déphasée de $\pi/2$ par rapport à l'onde transmise :

$$\Psi_{sortie}(\mathbf{r}) \approx \Psi_{incident}(\mathbf{r}) + i\Psi_{incident}(\mathbf{r})\sigma V_p(\mathbf{r}) z_{epaisseur}$$

Cette onde de sortie de la lentille objectif forme une image dans le plan image ou le diagramme de diffraction dans le plan focal image (dans lequel peut être inséré un diaphragme). L'onde formant l'image visualisée n'est pas exactement celle Ψ_{sortie} explicitée ci-dessus car celle-ci a été elle-même modifiée par les aberrations du microscope. Les aberrations géométriques sont des aberrations de champ et/ou d'ouverture. On ne considère que ces dernières qui introduisent un changement de phase de l'onde de sortie. Si le microscope n'a pas de corrections, ce déphasage dépend principalement du coefficient d'aberration sphérique C_s de la lentille objectif et de la défocalisation [8]. Les aberrations dues aux instabilités de la haute tension et à l'agitation thermique du filament sont dites chromatiques [9] et entraînent des changements de l'amplitude. Les aberrations de l'instrument sont représentées par la réponse impulsionnelle H. L'onde de sortie réelle $\Psi_{ReelleSortie}$ produisant l'image observée s'écrit [10] :

$$I(r) = |\Psi_{ReelleSortie}(\mathbf{r})|^2 = |\Psi_{sortie}(\mathbf{r}) \otimes H(r)|^2$$

La fonction de transfert T(f) est la transformée de Fourier de H(r).

Contraste de l'image en haute résolution L'intensité I est le module au carré de la fonction d'onde de sortie $\Psi_{ReelleSortie}(\mathbf{r})$, qui dépend seulement de la phase et de l'épaisseur de l'échantillon. Le contraste d'image C est défini par $I - 1$. Il est optimum lorsque

7. Elle peut être identifié à l'axe optique du MET avec une excellente approximation.

8. Fixée par l'opérateur, car tout changement du courant objectif déplace le point focal de cette lentille, modifiant la mise au point.

9. Ils induisent une petite variation de la longueur d'onde.

10. $\otimes$:produit de convolution.

la défocalisation correspond à la bande passante maximale de la fonction de transfert $T(f) = TF(H)$ du microscope dans l'espace de Fourier, cette défocalisation est appelée la défocalisation de Scherzer et vaut $1,2(C_s\lambda)^{1/2}$, où λ est la longueur d'onde du faisceau incident. A cette défocalisation, le contraste vaut $-\sigma V_p(\mathbf{r})z_{epaisseur}$ et est donc directement proportionnel au potentiel atomique projeté et donc les atomes sont vus en noir (signe -).

Dans notre cas l'approximation d'objet de phase faible s'applique aux nanotubes et aux petites nanoparticules, mais elle n'est plus valable pour des objets plus absorbants pour lesquelles il faut prendre en compte les variations d'amplitude.

Formation de l'image d'un nanotube Le contraste des images des nanotubes a été étudié par J. Thibault et A. Loiseau [3] à l'aide des simulations réalisées avec le code EMS (Electron Microscopy Image Simulation) [84], dans le cadre de la théorie dynamique décrite ci-dessus. Il a été montré que pour un microscope standard, c'est-à-dire dont la résolution est supérieure à 0.14 nm (distance carbone-carbone dans le réseau graphitique) ce n'est pas une image directe des atomes de carbone qui est obtenue à la défocalisation de Scherzer. Le nanotube étant visualisé en projection perpendiculairement à son axe, deux franges noires sont produites à l'aplomb des maxima des densités atomiques projetés. Les franges noires sont bordées d'un réseau de franges blanches intenses, dites franges de Fresnel. Comme le montre la figure 2.7, l'espacement des franges noires (contraste des atomes noirs) fournit une mesure du diamètre du tube.

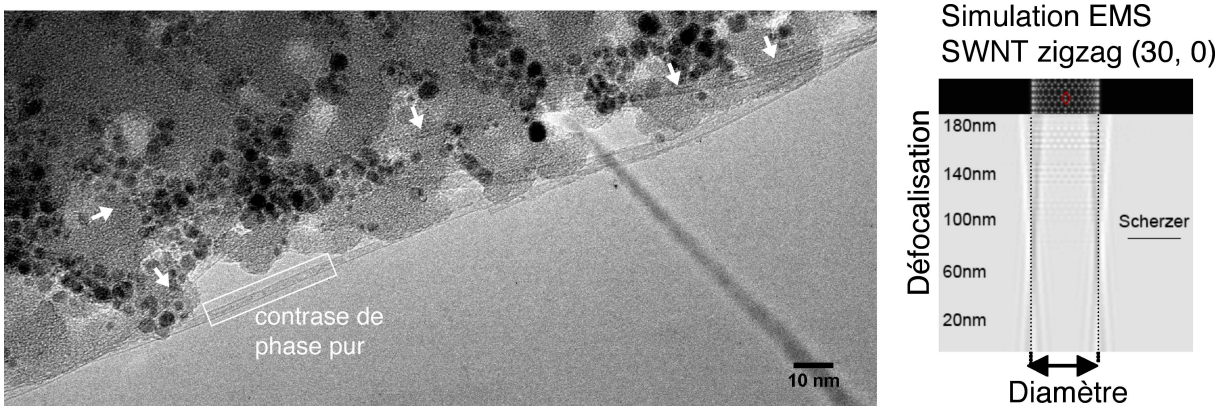


FIGURE 2.7 – *Image MET de nanoparticules sur une membrane en silice, supportant quelques tubes indiqués par les flèches et un tube suspendu dans le vide. Le contraste de la partie de l'image à l'intérieur du rectangle est un contraste de phase, alors que les autres parties de l'images sont un mélange de contraste d'amplitude et de phase. A droite une image simulée au moyen du programme EMS à différentes défocalisations d'un nanotube (extraite de [3]).*

Le mode conventionnel d'imagerie et de diffraction Dans ce travail, le microscope conventionnel a été couramment utilisé pour établir la statistique de taille de particules et leur morphologie ainsi que pour les observations rapides de l'état des échantillons et des sous-produits de synthèse. Le mode employé en MET est l'image en champ clair obtenue

à partir des électrons transmis mais également diffusés à plus ou moins fort angle [11], et qui participent à la construction de l'image telle que celle de la figure 2.7. La membrane supportant les particules étant amorphe et constituée d'éléments légers, son contraste est faible à condition que son épaisseur le soit également vis à vis du libre parcours moyen élastique.

Aux plus grandes épaisseurs, s'ajoute un contraste qui dépend de trois paramètres : la masse de l'élément observé, l'épaisseur de l'objet et l'orientation du cristal. Les images traitées dans la suite de ce manuscrit, le contraste d'amplitude et de phase coexistent, comme le montre l'image d'un nanotube et de particules sur une membrane amorphe de la figure 2.7.

L'imagerie en champ sombre sera utilisée lors de l'acquisition de spectre de pertes d'énergie d'électrons en mode STEM (Microscope électronique en transmission à balayage), avec soit un MET soit un STEM. En mode STEM, les électrons sont collectés par des détecteurs dont un est central et les autres sont annulaires centrés sur l'axe optique. Le détecteur central acquiert les images de champ clair, celles de champ sombre collectent ainsi des électrons plus ou moins fortement diffractés par rapport à l'axe optique, d'où l'appellation HADF (champ sombre à fort angle). L'avantage d'un STEM dédié par rapport au mode STEM dans un MET [12] est d'acquérir simultanément un spectre de pertes d'énergie d'électrons et une image HADF.

En outre, des informations sur la structure de l'objet sont obtenues en mode diffraction (la figure 2.6). Nous reviendrons en détail sur ce mode dans les prochains chapitres lors de son application aux particules et aux nanotubes.

2.2.3 Les analyses chimiques en MET

Nous avons utilisé deux types d'analyse chimique par MET : la dispersion en énergie de rayons X (EDX) et la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons.

EDX (figures 2.5 et 2.8) Un détecteur de rayons X monté sur un MET est composé : d'une fenêtre séparant le vide du détecteur de celui du MET, d'un volet de protection de la diode en cas de flux trop élevé de photons, d'un cristal Si (implanté de Li) qui assure la conversion proportionnelle des photons en charges électriques, d'un transistor à effet de champ convertissant les charges en tension et d'un cryostat pour limiter le bruit. Il permet de recueillir les photons émis par l'échantillon et dont l'énergie dépend de l'élément chimique. Le principe de la spectroscopie d'énergie dispersive est décrit sur le schéma de la figure 2.5. Les électrons apportent une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation critique de l'élément. Des électrons des couches K et L sont excités vers la bande de conduction créant des lacunes qui sont comblées par des électrons de couches supérieures provoquant alors l'émission de photons X. Le spectre de photons X comporte des raies discrètes distinctes, signatures d'un élément chimique particulier. L'outil d'analyse EDX a été utilisé pour identifier les éléments composant les particules catalytiques.

11. Dépendant de la taille du diaphragme objectif sélectionné.
12. Equipé d'un GIF (Gatan Imaging Filter), et pas d'un filtre omega.

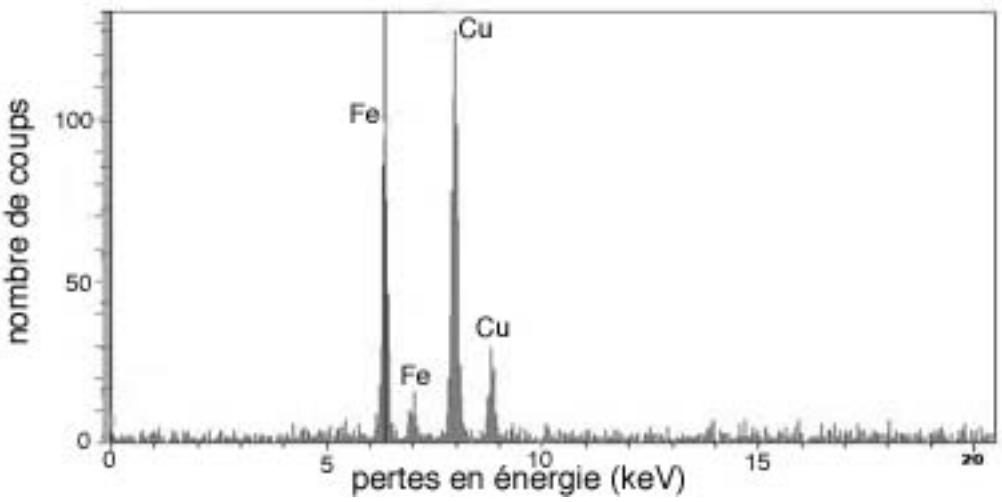


FIGURE 2.8 – *Spectre EDX de nanoparticules d'un échantillon dont les nanotubes ont crû à partir de particules de fer. Le signal du cuivre provient d'une contamination lors de la préparation de l'échantillon (Annexe A).*

Spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) (d'après [81, 85, 86]) La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) consiste à collecter les électrons diffusés inélastiquement et élastiquement après la traversée de l'échantillon et à les disperser en fonction de leur énergie à l'aide d'un prisme magnétique (figure 2.5). Un spectre EELS est composé de deux régions. La première, désignée région des pertes proches, contient le pic élastique ainsi que les électrons ayant perdu jusqu'à 50 eV, correspondant aux transitions des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, ainsi qu'aux plasmons qui sont les résonances associées à des excitations collectives des électrons de la bande de valence. La seconde région, celle des pertes lointaines, débute au-delà de 50 eV. Les électrons collectés ont subi des pertes d'énergie correspondant à l'excitation d'électrons de coeur vers la bande de conduction. Les états électroniques étant déterminés et distincts pour chaque élément chimique, ces seuils d'absorption sont caractéristiques des éléments chimiques contenus dans la zone analysée. Les pertes d'énergies lointaines permettent ainsi l'identification des éléments constituant le matériau et l'intensité des seuils d'absorption est liée à leur concentration. Il faut pour cela retrancher le fond continu qui provient :

- du bruit du détecteur,
- de la diffusion simple inélastique des électrons de la bande de valence ou de plus faible niveau,
- de la diffusion multiple inélastique des électrons qui renforce le spectre au delà du pic élastique.

S'il est considéré que seules des ionisations simples se produisent, alors l'intensité du seuil E_1 s'écrit :

$$I_{E_1} = N_{E_1} \sigma_{E_1} I_{incident} \exp\left(\frac{z_{epaisseur}}{\lambda_{E_1}}\right)$$

où I_{E_1} est l'intensité du seuil E_1, N_{E_1} le nombre d'atomes par unité de surface de l'échantillon d' épaisseur $z_{epaisseur}$ et σ_{E_1} est la section efficace. L'échantillon étant mince I_{E_1}

devient $N_{E_1}\sigma_{E_1}I_{incident}$, ce qui rend possible la quantification des seuils d'absorption. Le fond continu est modélisé par une loi en puissance AE^{-r}. Difficilement optimisable sur l'ensemble du spectre, cette loi est optimisée localement pour une extrapolation sous le seuil. Ainsi les mesures de la section efficace et de l'intensité I_{E_1} dépendent de la fenêtre en énergie ΔE, choisie sur le seuil. Ils dépendent aussi de l'angle de collection β, car les électrons ne sont pas collectés suivant l'angle solide entier 4π srad mais par l'angle solide β sélectionné par l'opérateur à l'aide d'un diaphragme. La quantification relative des éléments est utilisée dans ce travail de la manière suivante : pour deux seuils d'absorption E_1 et E_2 [13] d'éléments différents A et B, leur concentration relative s'exprime :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A^{E_1}(\beta, \Delta E)\sigma_A^{E_1}(\beta, \Delta E)}{I_B^{E_2}(\beta, \Delta E)\sigma_B^{E_2}(\beta, \Delta E)}$$

Les électrons diffusés sont collectés dans un angle solide de collection β et ΔE est la fenêtre en énergie sélectionnée sur le seuil. Cette quantification peut varier de $\pm$ 10 à 20% selon l'extrapolation et la fenêtre en énergie choisies sur le seuil, et selon la précision sur de l'angle de collection.

L'épaisseur de l'échantillon est mesurée essentiellement grâce aux plasmons. En effet, la quantité d'électrons élastiques diminue de manière exponentielle avec l'épaisseur ; le libre parcours moyen inélastique du matériau λ_i est généralement connu. Par conséquent, si I_0 est l'aire du premier pic représentant les électrons élastiques et I celle du reste du spectre spécifique des électrons inélastiques, l'épaisseur de la zone analysée est donnée par [14] :

$$epaisseur = \lambda_i ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \tag{2.1}$$

La diffusion inélastique d'un objet dépend de sa structure cristallographique et électronique. Elle contient des informations structurales sur l'orientation et sur la forme des structures fines qui composent la bande d'absorption. Les pertes lointaines nous permettent d'identifier les éléments chimiques et de les quantifier. La structure fine des seuils des pertes lointaines renseigne sur l'orientation des structures, dont celle des feuillets de carbone, et sur l'environnement atomique local d'une espèce chimique donnée.

Différents modes de spectroscopie de pertes d'énergie ont été utilisés.

Le mode spectroscopie consiste à sélectionner les électrons inélastiques diffusés dans un certain angle de collection β à l'aide d'un diaphragme [15], puis à les disperser spatialement en énergie, pour finalement les collecter avec le détecteur (figure 2.9). C'est ainsi que nous recueillons les spectres ci-dessous.

13. E_x étant indifféremment un seuil K, L ou M.

14. Attention ici I_0 et I sont des intensités correspondant au signal dans le spectre. Ce sont donc des intensités provenant d'électrons ayant subi les mêmes pertes d'énergie à différents instants. Sachant que le temps d'intégration est le même sur la totalité du spectre, le rapport vaut 1 et revient donc à l'expression (2.1).

15. Au moyen du diaphragme objectif dans un MET et du diaphragme d'entrée du spectromètre dans un STEM.

Le mode imagerie filtrée est possible seulement lorsque le MET est équipé d'un filtre en énergie. Dans notre travail les images filtrées ont été obtenues par un GIF (Gatan Imaging Filter) placé après la colonne du microscope (figure 2.5). Les électrons sont tout d'abord dispersés en énergie puis sélectionnés grâce à une fenêtre en énergie. Si cette fenêtre d'énergie comprend un seuil d'absorption d'un niveau de coeur d'un élément chimique, l'image obtenue à partir des électrons sélectionnés représente une carte chimique de la répartition spatiale de cet élément (figure 2.9). En sélectionnant successivement plusieurs seuils, nous construisons des cartes chimiques des différents éléments présents dans l'échantillon.

Le mode spectroscopie ligne ou image permet l'analyse chimique de l'échantillon point par point le long d'une ligne ou dans une aire. La résolution spatiale en est définie par la largeur de la sonde. En mode de spectre image, on peut également utiliser le STEM dédié et utiliser des tailles de sonde très petites, de l'ordre du nanomètre ou subnanomètre. Outre l'acquisition des spectres, le STEM fournit simultanément une image HADF (en champ sombre). Il est ainsi possible de reconstruire, pour toute la zone d'acquisition, des images chimiques ou en énergie en sélectionnant en chaque point le même intervalle d'énergie correspondant à un seuil d'absorption d'un élément chimique. Contrairement aux images filtrées obtenues directement avec un filtre en énergie, les images filtrées reconstruites permettent de reconstituer de manière quantitative et spatialement fidèle la cartographie des éléments présents [16].

Nos observations et analyses par MET ont été réalisées sur les microscopes suivants :
- le CM20 de l'ONERA pour des observations de routine,
- le Tecnaï F20 du GLVT [17] de Vitry et du ANL [18] de Chicago muni d'une source à effet de champ et d'une caméra CCD, pour une acquisition rapide et une vérification immédiate des clichés de diffraction sur les tubes ; celui de Vitry équipé d'un GIF et d'un détecteur EDX a permis des analyses chimiques de routine,
- le Tecnaï G2 équipé d'un détecteur EDX du CP2M [19] de l'université Saint Jérôme de Marseille a servi à la vérification des états des échantillons réalisés au FIB (Focused Ion beam),
- le STEM VG avec une source à effet de champ du LPS de l'université d'Orsay pour des analyses EELS d'une excellente résolution spatiale et spectrale,

Les observations MEB occasionnelles ont été effectuées au CP2M sur le Philips XL30 SFEG STEM équipé d'un détecteur EDX.

Conclusion Nous avons exposé les différents procédés de synthèses CVD utilisées dans ce travail. Nous avons vu que le MET permet de procéder à une analyse de l'organisation

16. Pour obtenir une corrélation spatiale similaire avec un filtre en énergie, il est nécessaire de corriger la dérive spatiale de l'échantillon entre deux acquisitions d'images filtrées de différents intervalles d'énergie.
17. Groupe des Laboratoires de Vitry et Thiais.
18. Argonne National Laboratory.
19. Centre Pluridisciplinaire de Microscopie Electronique et de Microanalyse.

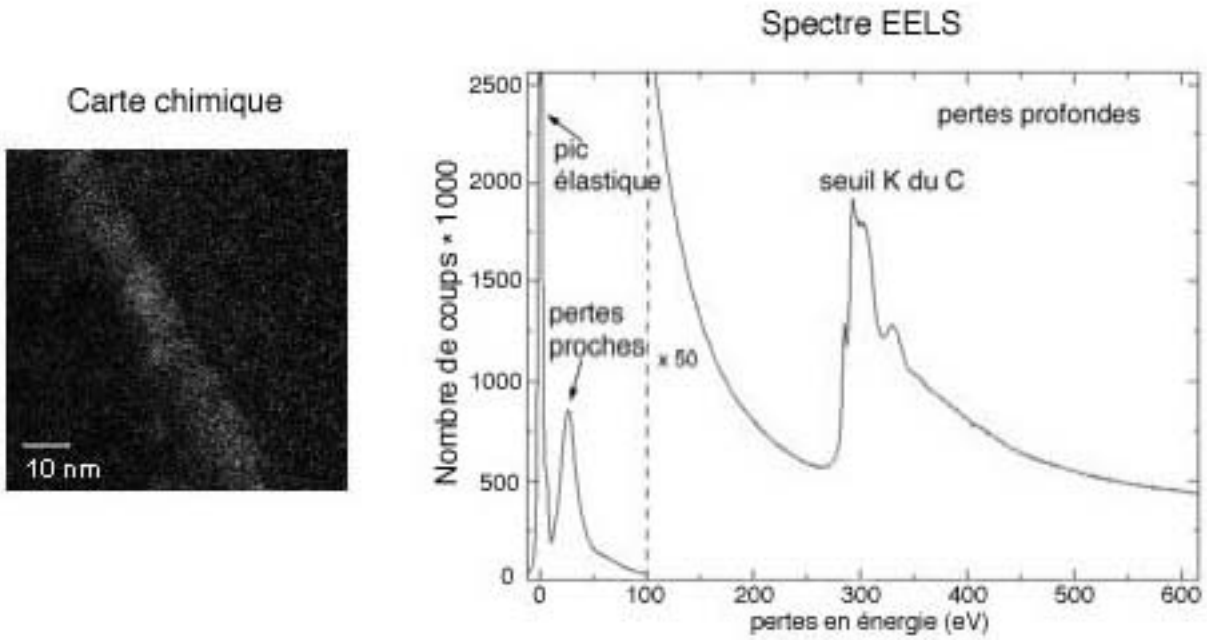


FIGURE 2.9 – *A gauche une carte chimique du cobalt, d'un échantillon où un film mince de cobalt a été déposé sur de la silice. A droite un spectre EELS complet, comportant le pic élastique, les pertes proches et les pertes lointaines.*

et de la structure des tubes, mais aussi des particules, ainsi qu'à une analyse chimique. Les échantillons de MET doivent être très fins pour permettre de distinguer les germes et les nanotubes. La préparation des substrats, supports de synthèse est donc critique. C'est à cet aspect que le chapitre suivant sera entièrement consacré.

Chapitre 3

Préparation pour l'observation par MET : Une étape cruciale

3.1 Objectifs et démarche

L'objectif de ce chapitre est d'obtenir un système substrat / catalyseur / tube transparent aux électrons qui soit observable au MET sans pour autant altérer la structure originelle, afin de permettre l'étude spécifique à la germination et croissance des nanotubes.

La démarche consiste à tester différentes techniques et d'en sélectionner les meilleures. Les tests comprennent deux volets. Dans un premier volet, nous examinerons les critères de qualité pour l'observation en MET comme le temps de préparation et la transparence des substrats. Nous y discutons les difficultés à résoudre. Afin d'observer des objets nanométriques déposés sur un support opaque (section 3.2). Dans un second volet, nous étudions la tenue à la synthèse et l'observation MET des substrats sélectionnés dans le premier volet (section 3.3).

3.2 Rendre le système substrat / catalyseur / nanotube monoparoi observable au MET

Nous cherchons à analyser les interfaces, les phénomènes de diffusion des particules, ainsi que la nature et la structure du catalyseur et des tubes. Il convient de garder en tête que la méthode de préparation doit prendre en compte le fait que les tubes doivent être suspendus dans le vide afin d'en déterminer la structure par diffraction électronique. La figure 3.1 schématise les différentes configurations possibles pour l'observation d'un nanotube par MET.

Le lecteur intéressé par les détails des protocoles des différentes techniques testées et par quelques astuces pourra se reporter aux annexes A, B et C.

Le tableau 3.3 récapitule les différents types de préparation et la nomenclature utilisés dans la suite de ce manuscrit.

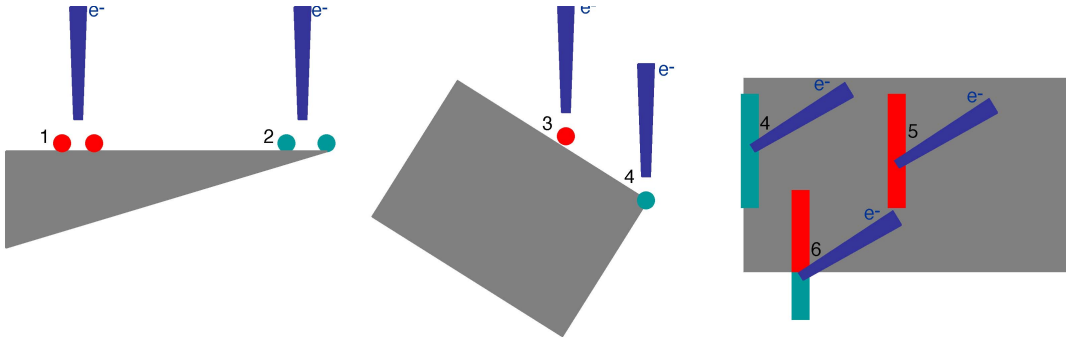


FIGURE 3.1 – *Schéma de l'orientation du faisceau incident du MET par rapport au nanotube et son support. Les tubes schématisés en rouge sont invisibles au MET car le support est trop épais, tandis que ceux en vert sont observables. Ainsi les configurations d'observation 1, 3 et 5 ne permettent pas de visualiser le nanotube. En revanche les configurations 2 et 4 le permettent. La configuration 6 présente un nanotube dont la partie sur le support n'est pas visible tandis que sa partie suspendue l'est. Seule cette configuration de nanotube suspendu permet d'identifier sa structure par diffraction à condition que le support soit suffisamment éloigné du faisceau incident pour ne pas voiler le cliché de diffraction du nanotube qui est peu intense par rapport à celui du support.*

3.2.1 Préparation du système substrat / catalyseur / nanotube après la synthèse de tubes

Les tubes synthétisés par CVD-1 et HFCVD, ont poussé sur des substrats massifs soit de silice (SiO_x) soit de silicium revêtu d'une couche oxydée thermiquement (SiO_2). Ces synthèses sont optimisées pour la production de SWNTs individuels. Pour cette raison la densité de tubes est intrinsèquement faible, environ 1 tube par micromètre carré pour la CVD-1, voire moins pour la HFCVD. Les préparations du système substrat / catalyseur / nanotube sont dans un premier temps réalisées après la synthèse des nanotubes (tableau 3.2).

Les techniques les plus courantes de préparation de tubes synthétisés sur substrat sont le grattage ou la réplique. La première consiste à gratter le substrat à l'aide d'une brucelle ou d'une pointe diamant. Les tubes et morceaux de substrats grattés sont récupérés sur une grille MET munie d'une membrane trouée. Les inconvénients de cette technique sont qu'elle demande une densité de tubes assez élevée ($\gg$1 tube par micromètre carré), qu'elle casse les tubes, et que les morceaux de substrat transparents aux électrons sont orientés au hasard ce qui limite l'observation des interfaces. La réplique consiste à déposer un film de carbone sur le substrat, puis à éliminer la couche d'oxyde de silicium dans une solution d'acide fluorhydrique. Après plusieurs rinçages à l'eau, le film de carbone supportant des tubes est récupéré sur une grille MET. Cette technique [87] et une de ses variantes [88] n'ont pas été testées au cours de ce travail car la faible densité de tubes rend leur observation difficile sur la peau de carbone et ne permet pas d'effectuer des diffractions électroniques.

Deux techniques moins courantes permettent d'obtenir des sections planes (figure 3.2) et conduisent au même résultat que la réplique du point de vue de l'observation MET. La première consiste à amincir mécaniquement le substrat par la face arrière (côté opposé aux tubes) et à terminer l'amincissement par un bombardement ionique d'argon jusqu'à la transparence aux électrons. De son côté, la méthode du tripode [89] consiste à polir mécaniquement le substrat par l'arrière jusqu'à la transparence aux électrons. Dans les deux méthodes, les étapes de collage et de décollement impliquent des efforts mécaniques qui arrachent des tubes et réduisent davantage leur densité rendant leur observation encore plus difficile.

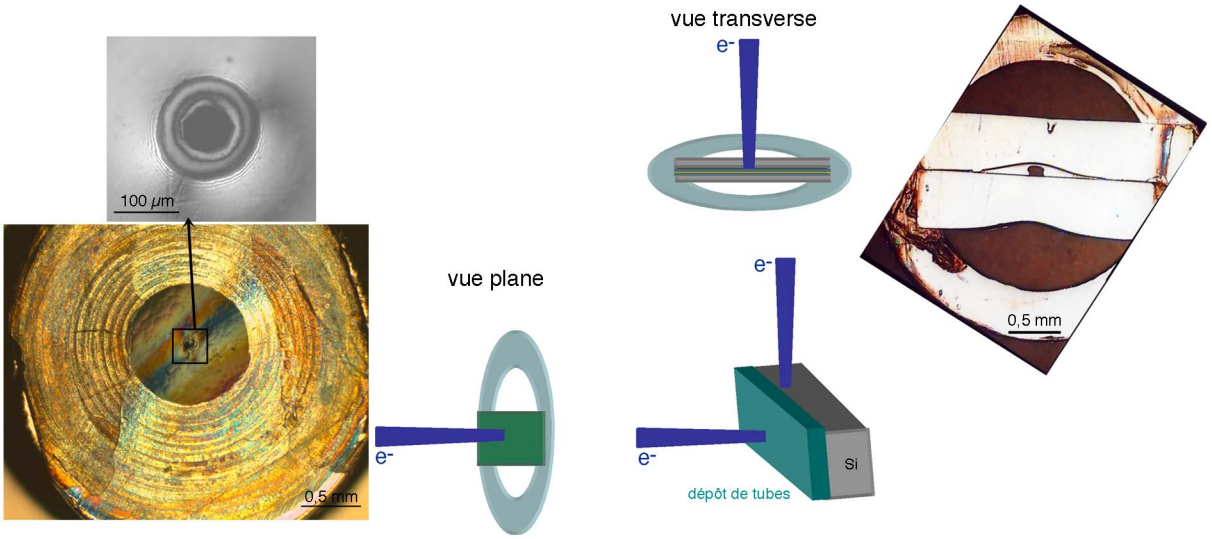


FIGURE 3.2 – *Vues plane et transverse. En vue plane le faisceau d'électrons est perpendiculaire à la surface du substrat. En vue transverse le faisceau est parallèle à la section du substrat. A droite : image optique d'une section transverse montée sur une rondelle de cuivre de diamètre 3 mm. A gauche : section plane en silice sur un porte-objet en cuivre, réalisée par bombardement ionique, et un agrandissement des franges d'épaisseur de la section plane autour du trou central. Du bord du trou, à la première frange l'épaisseur est inférieure à 114 nm ou 266 nm pour λ=300 nm ou 700 nm respectivement, or au-delà de 30 nm il est impossible de faire de la haute résolution, et les tubes ne sont pas visibles sur une épaisseur de 100 nm. Ainsi seule la zone du trou à la première frange est observable au MET.*

D'autres procédures ont été testées, comme le FIB (Focused Ion Beam) qui est rarement utilisé pour l'étude des nanotubes [90], ou comme le clivage pour lequel nous n'avons trouvé aucune référence.

Dans cette dernière méthode, le substrat de silicium monocristallin est clivé afin d'obtenir un coin transparent aux électrons. Deux procédures ont été testées. La première suivant les plans (110) du substrat de silicium qui produit un coin clivé d'un angle de 90°. La seconde consiste à cliver le substrat de silicium à petit angle (connue sous le nom de SACT : Small Angle Cleavage [91, 92]) suivant les plans (110) et (120) (ou (130)) afin d'obtenir un coin d'un angle de 18° (ou respectivement 26°) et donc une zone d'observa-

tion, de quelques micromètres, plus grande que pour le coin clivé à 90°. Le coin clivé à petit angle permet l'observation et l'analyse des particules aussi bien en vue plane qu'en vue transverse (figure 3.3). Toutefois, les tubes qui sont en faible densité, sont donc majoritairement couchés sur la surface du substrat par les forces de Van der Walls réduisant d'autant la probabilité de les observer en vue transverse. En vue plane la zone transparente n'est pas suffisamment étendue pour observer un tube.

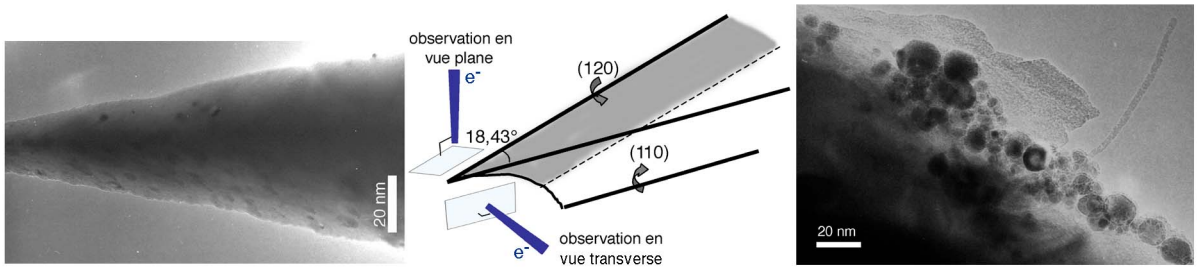


FIGURE 3.3 – *Schéma d'un coin clivé à petit angle au centre, et les différentes configurations d'observation au MET. Pour une observation en vue transverse le faisceau d'électron est parallèle à la direction <110>, et en vue plane à la direction <100>. Images MET en champ clair d'un SACT en vue plane à gauche, et en vue transverse à droite.*

Le FIB produit des lames minces par bombardement d'ions. Il existe plusieurs techniques d'amincissement par FIB telles que le H-bar, vue plane et vue transverse par *lift-out in-situ ou ex-situ*[1] [93, 94, 95, 96]. Par la suite, toutes les préparations par FIB ont été réalisées avec le FIB 200 TEM Philips du CP2M doté d'un canon à ions gallium et trois injecteurs (Pt, I_2 et XeF_2).

Une section transverse a été réalisée en protégeant les tubes par une couche de platine (annexe B), mais cette protection s'est avérée insuffisante. Les tubes ont été fortement endommagés comme dans [97], seule la couche de catalyseur est restée intacte. Après un polissage mécanique jusqu'à une épaisseur de substrat de 10 μm, le même type de préparation, d'une couche de protection mais sans dépôt, a été réalisé en découpant les lames par l'arrière du substrat[2]. Aucun tube n'a été cependant observé sur les lames de 20 μm de long, cela signifie soit que les tubes ont été totalement détruits par le faisceau soit qu'aucun tube n'était présent à l'origine dans ces zones et donc la méthode n'est pas sûr. Ces préparations ont été effectuées, cette fois en protégeant les tubes dans le PMMA (PolyMéthAcrylate de Méthyle), un polymère, qui peut être normalement dissout dans une solution d'acétone. Le polymère s'est néanmoins transformé sous le faisceau lors de sa courte exposition rendant impossible la récupération de la lame par *lift-out*, ou sa dissolution. En parallèle, nous avons rencontré les mêmes problèmes lors de la fabrication de sections planes sur les mêmes échantillons interdisant la préparation de lames minces.

Le dernier test réalisé par FIB est l'affinage d'un coin clivé à petit angle comme dans [98], mais en opérant par la face arrière du substrat afin de minimiser l'exposition

1. Extraction de la lame à l'aide d'une pointe.
2. Face opposée à celles où les tubes ont été déposés.

des tubes au faisceau d'ions pour que les tubes voient le moins possible le faisceau d'ions. Cet affinage de coin clivé à permis d'élargir la zone d'observation en vue transverse des particules (figure 3.4).

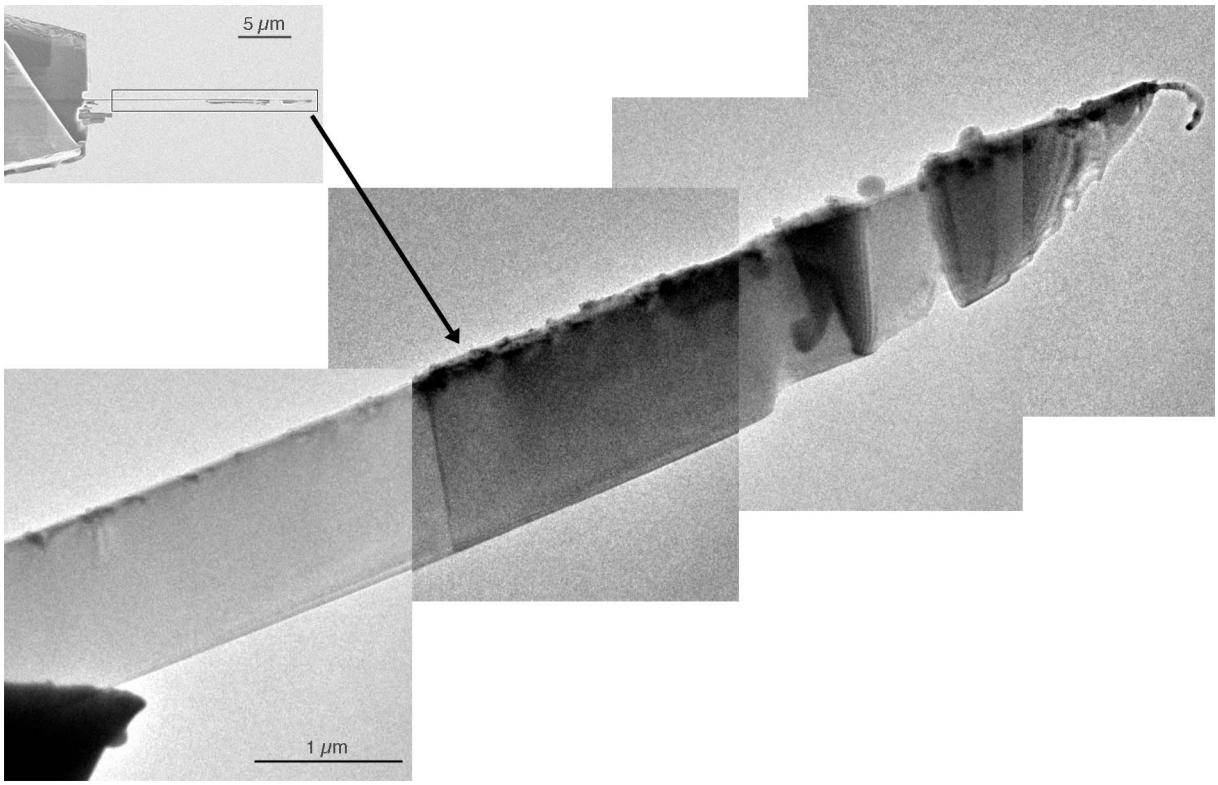


FIGURE 3.4 – *En haut à gauche une image FIB d'un coin clivé à petit angle après affinage par la face arrière. Le montage photographique est constitué d'images MET de ce même coin clivé transparent au électrons sur plus de 10 µm.*

Une dernière technique efficace pour l'observation des phénomènes de diffusion est la préparation de sections transverses par un bombardement ionique d'argon. Elle consiste à couper deux morceaux de substrat et à les coller tête bêche de manière à ce que les tubes soient emprisonnés dans la couche de colle. Cette première phase est suivi d'un amincissement mécanique, puis d'un amincissement final par bombardement d'ions argon pour atteindre la transparence des électrons. Cette technique fonctionne très bien pour une étude du catalyseur et de tubes multifeuillets [99, 100, 101], mais dans notre cas où les SWNTs subsistent en très faible densité, seule la diffusion du catalyseur est aisément accessible.

Avec le grattage exposé plus haut, l'unique technique pour obtenir des tubes suspendus après synthèse, est celle mise au point par J. Meyer [102]. Après avoir déposé un réseau d'électrodes d'or sur les tubes, deux gravures sont possibles : soit à l'aide d'une solution de TMAH (hydroxyde de tétraméthylammonium) qui permet de graver simultanément le silicium et la silice, soit d'abord à l'aide d'une solution de KOH (hydroxyde de potassium) qui grave sélectivement le silicium, suivi d'un passage dans une solution

d'acide fluorhydrique pour la silice. Toutefois les particules catalytiques sont inaccessibles en pratique car elles sont situées majoritairement sous les électrodes d'or. Seules quelques rares particules sont visibles aux bords des électrodes. Nous n'avons pas poursuivi dans cette direction.

Seules les techniques de préparation de coin clivé à petit angle et de section transverse pour l'étude de la diffusion du catalyseur dans le substrat ont pu être retenues. Les autres, récapitulées dans le tableau ci-dessus, sont longues, excepté le grattage, et souvent fastidieuses sans pour autant conduire à des résultats convaincants.

Les objectifs que nous nous sommes fixés pour les observations, en particulier l'analyse de tubes suspendus, n'étant pas tous atteints au moyen des techniques exposées ci-dessus, nous avons préféré travailler sur des substrats préparés avant la synthèse.

3.2.2 Préparation du système substrat / catalyseur / nanotube avant la synthèse de tubes

Certaines techniques utilisées précédemment pour la préparation post synthèse ont été reprises. Nous avons dû écarter les coins clivés usinés par FIB (annexe B), à cause des nombreuses étapes de fabrication et de la délicatesse des manipulations. En revanche des sections planes, plus adaptées à la manipulation et au transport (la section 3.2.1) ont été réalisées à partir de substrats massifs vierges SiO_x et Si/SiO_2 (annexe A).
Seulement un tube a été observé sur les coins clivés à petit angle préparés après la synthèse. Ayant constaté que les étapes de collage et décollement de l'échantillon lors de la préparation diminuaient la densité de tubes, nous avons préparé des substrats près à être clivés à petit angle avant la réalisation de la synthèse.

Grâce à une collaboration avec le groupe de C. Strunk à l'université de Regensburg, des membranes de nitrure de silicium [3] de 30 nm d'épaisseur supportées par des substrats de silicium massifs comportant une fenêtre [4] ont été amincies dans une solution d'acide fluorhydrique à 40% par E. Thune, et ensuite trouées par FIB au CP2M (figure 3.3 et annexe C). Ces membranes satisfont quasiment tout notre cahier des charges, à l'exception de l'accès à la diffusion en vue transverse. Ainsi pour la suite du travail, des membranes de nitrure de silicium de 20 et 30 nm pleines ont été achetées chez SPI Supplies [5]. Ces membranes ont été amincies jusqu'à environ 10-15 nm d'épaisseur dans une solution d'acide fluorhydrique avec M. Armand (DMSM, ONERA) ou au IM2NP [6] (Université Paul Cézanne Aix-Marseille III) afin de faciliter l'observation des tubes et des particules en haute résolution (annexe C). Quelques membranes ont été perforées à l'IEF (Institut d'Electronique Fondamentale) de l'université d'Orsay par gravure sèche avec du CHF_3 suivant un motif pré-défini afin de faire croître des nanotubes suspendus. Le protocole suivi est décrit dans l'annexe C et a découlé de nombreuse discussions avec E. Thune.

3. Proche de la composition des substrats massifs habituellement utilisés pour nos synthèses.

4. Cette fenêtre est produite par gravure anisotrope du silicium (gravure plus rapide suivant les plans (100)), après la croissance de la couche de nitrure de silicium.

5. Dont le revendeur français est NEYCO.

6. Dans le groupe DENOST.

Méthodes de préparation	**Etudes possibles par MET**	**Inconvénients de la méthode**	**Temps de réalisation de la préparation**
Grattage du substrat avec une brucelle	– morphologie des tubes – structure des tubes – interfaces	Elle nécessite une densité $\gg 1$ tube/μm^2 et casse les tubes.	15 mn
Section transverse par bombardement d'ions argon	– morphologie des particules – diffusion dans le support	Elle emprisonne les tubes dans la colle rendant impossible la diffraction électronique.	2 jours
Tripode et *Section plane par bombardement d'ions argon*	– nature des tubes – interfaces	Les étapes de collage et décollement réduisent la densité de tubes, la probabilité d'observation d'un tube.	1 jour
Clivage à petit angle	– nature des tubes – structure des tubes – interfaces	Elle nécessite une forte densité de tubes ($\gg 1$ tube/μm^2) qui sont majoritairement couchés sur le support rendant leur observation difficile.	1 jour
Sections plane et transverse par FIB (bombardement d'ions gallium)	– diffusion du catalyseur dans le support – interfaces	Elle ne permet pas d'étudier les tubes, car elle les détruit.	1 jour
Affinage d'un coin clivé à petit angle par FIB	– diffusion du catalyseur dans le support – interfaces	Elle ne permet pas d'étudier les tubes, car elle les détruit.	1 et 1/2 jour

TABLE 3.2 – *Tableau récapitulatif des différentes techniques essayées post synthèse.*

D'autres membranes du commerce en nitrure de silicium et en silice (SiO_x) plus épaisses, environ 50 nm, et trouées permettent d'opérer des diffractions électroniques de tubes

suspendus. Malheureusement leur épaisseur rend difficile l'analyse de l'évolution des propriétés morphologiques et chimiques le long d'un tube jusqu'à sa liaison avec la particule catalytique.

Enfin des grilles MET en Mo avec une membrane de SiO_x en lacets ont été achetées. Nous avons renoncé aux grilles en tungstène car les membranes SiO_x n'adhèrent pas.

Il est connu qu'une solution de TMAH grave lentement la silice et le nitrure de silicium, et beaucoup plus rapidement le silicium. En revanche une solution d'acide fluorhydrique grave très rapidement la silice et plus lentement le nitrure de silicium. Sachant que la vitesse de gravure augmente rapidement avec la température de la solution et/ou sa concentration, ces solutions ont été testées pour des amincissements de membrane de silice et de nitrure de silicium (annexe C).

Tous les tests d'amincissement dans une solution (soit de TMAH, soit d'acide fluorhydrique) ou par bombardement ionique, ont été effectués sur des membranes de SiO_x et de nitrure de silicium. Par contre les perforations suivant un motif (soit par FIB, soit par gravure sèche) ont été accomplies seulement sur les membranes de nitrure de silicium. Des tests complémentaires d'amincissement dans une solution de TMAH et par bombardement d'ions argon ont été réalisés sur des membranes de SiO_x trouées (d'épaisseur 50 nm et trous de 2 μm). Les amincissements par bombardement ionique n'étant pas reproductibles d'une membrane à l'autre, cette voie a été abandonnée.

La mise en oeuvre de toutes ces techniques de préparation avant la synthèse nécessite moins d'une demi-journée, à l'exception de la préparation de sections planes à partir des substrats massifs qui demande une journée. Les préparations suivantes menées à terme avant la synthèse ont été sélectionnées :

- membranes de nitrure de silicium et de silice commerciales perforées ou pas,
- membranes de nitrure de silicium et de silice commerciales amincies chimiquement à l'acide fluorydrique ou TMAH,
- membranes de nitrure de silicium et de silice commerciales trouées par FIB ou par procédé de gravure sèche,
- grilles commerciales de molybdène recouvertent d'une membrane en lacet de SiO_x,
- substrats destinés à être clivés à petit angle après la synthèse,
- sections planes de substrat de silice ou silicium oxydé thermiquement.

Leurs comportements sont évalués dans la section suivante.

3.3 Etudes des comportements des supports MET lors de la synthèse

Les propriétés des supports préparés précédemment sont testées en deux temps. Nous nous assurons tout d'abord qu'à l'issue de la synthèse, la même densité de tubes est obtenue sur les supports MET comme sur les substrats massifs habituellement utilisés. Ensuite leur comportement sous le faisceau d'électrons est évalué.

Les substrats préparés avant la synthèse et clivés après la synthèse HFCVD présentent une densité de tubes semblable à celle des substrats massifs, et les nanoparticules de cobalt sont aisément observables au MET. L'inconvénient est qu'ils ne supporte pas beaucoup plus de tubes que lorsqu'ils sont préparés après la synthèse. La densité de tubes produits par la synthèse HFCVD est trop faible pour autoriser une observation de routine sur des coins clivés. Ultérieurement une épaisseur plus importante de film mince de cobalt (1,5 nm au lieu de 0,5 nm) sera utilisée pour augmenter la densité de tube, et facilitant donc la visualisation des tubes et du catalyseur.

Toutes les membranes commerciales de nitrure de silicium ont été testées pour les deux synthèses (HFCVD et CVD-1 [7]). Nous avons constaté qu'elles supportent une densité de tubes semblable à celle obtenue sur les substrats massifs, et qu'elles ne présentent aucune instabilité sous le faisceau. Les membranes pleines de nitrure de silicium qui ont été trouées par gravure sèche ont subi la synthèse HFCVD. Les résidus de PMMA déposés sur la membrane lors du procédé de fabrication modifient la croissance des tubes : à la place des tubes, seuls des filaments et de gros MWNTs ont été observés (annexe C). Ce test a été réalisé trop tardivement pour que nous ayons pu identifier l'origine de ce comportement.

Les membranes de nitrure de silicium amincies chimiquement ont passé avec succès les tests après synthèse HFCVD. Elles sont modérément stables sous le faisceau, elles se dilatent par endroit et vibrent. Des tubes ont été synthétisées par le procédé CVD-1 sur ces mêmes membranes trouées au FIB (figure 3.3). Leur comportement reste identique sous le faisceau. Après la synthèse, elles supportent une densité de tubes considérablement plus faible (3 tubes/100 μm^2) que celle observée sur substrat massif (environ 100 tubes/100 μm^2). En revanche, elles possèdent une forte densité ($>$ 1 filament/μm^2) de filaments cristallisés, non identifiés (annexe C). Ainsi l'implantation de gallium lors de la préparation de la membrane inhibe la croissance par le procédé CVD-1.

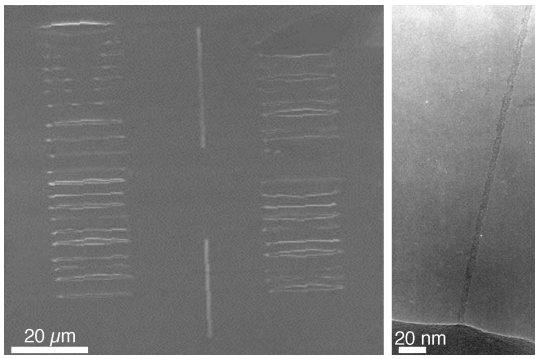


FIGURE 3.5 – *Images MET d'une membrane Si_3N_4 trouée au FIB avant la synthèse HFCVD à gauche et d'un nanotube suspendu à droite.*

Les grilles MET en Mo comportant des membranes en lacets SiO_x ont été testées pour la synthèse HFCVD. Elles réagissent de la même manière que les substrats massifs sauf que

7. HFCVD : synthèse CVD assistée par filament chaud à partir d'un film mince de cobalt. CVD-1 : synthèse CVD à partir de nanoparticules catalytiques de nickel ou d'oxyde de nickel ou d'oxyde de fer.

ceux-ci produisent davantage de gros MWNTs de par leur planéité aléatoire qui favorise la formation de grosses particules par comparaison avec un substrat massif destiné à la microélectronique. Des particules de molybdène provenant de la grille polluent toutefois la synthèse mais ne l'inhibent pas ni la modifient pas au premier abord. Ces grilles sont très stables sous le faisceau, à l'exception d'une contraction des lacets de la membrane SiO_x qui exerce une traction sur les tubes entraînant parfois leur rupture.

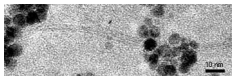
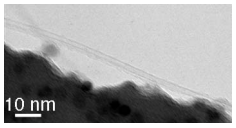
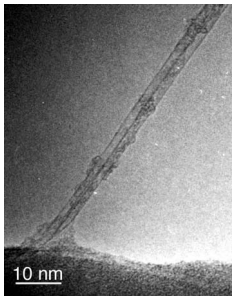
Les sections planes réalisées sur des substrats massifs SiO_x ont été testées pour la synthèse CVD-1. La densité des SWNTs synthétisés est semblable à celle sur substrats massifs, sauf pour la synthèse avec des nanoparticules de nickel au cours de laquelle aucun tube n'a poussé. Ceci peut s'expliquer par le fait que tous les échantillons se sont recouverts d'un film mince de cuivre provenant de l'étape de préparation au bombardement d'ions argon. Le porte-objet utilisé lors de ce bombardement était en cuivre et les atomes de cuivre pulvérisés se sont re-déposés sur l'échantillon formant une couronne en périphérie de l'échantillon (voir l'annexe A). Par ailleurs des sections planes réalisées à partir de substrats massifs Si/SiO_x ont été testées pour la synthèse HFCVD. La densité des tubes est semblable à celle obtenue sur substrat massif. Contrairement à ce que nous observons lors de la synthèse CVD-1 où la contamination est totale, ici le cuivre n'a contaminé que la périphérie de l'échantillon, hors des zones d'observation en bordure du trou central qui restent propres. En périphérie de l'échantillon, ce ne sont pas des tubes qui ont poussé mais des filaments (annexe A). Pour remédier à ce problème, les préparations suivantes de section plane ont été réalisées avec un porte-objet en molybdène.

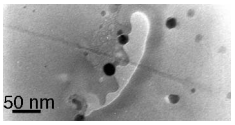
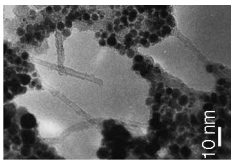
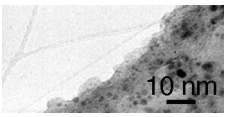
Ayant accès à toutes les informations nécessaires à notre étude avec les membranes testées précédemment, nous n'avons pas poursuivi notre investigation avec les membranes commerciales trouées de 50 nm d'épaisseur initiale et amincies chimiquement.

3.4 Conclusion

Nous avons testé plusieurs techniques de préparation de lames minces destinées à l'observation et aux analyses par MET des particules catalytiques, des nanotubes et des interfaces. Nous avons vérifié que certaines de ces techniques, citées dans le tableau ci-dessous, permettent d'observer le substrat (sous forme de membrane), le catalyseur et les tubes (sur membrane ou suspendus) sans modifier le processus de croissance.

Dans la suite du manuscrit, nous utiliserons les noms du tableau ci-dessous pour décrire les supports ou les préparations utilisés.

Nomemclature	**Description**	**Image MET et avantages**
Membrane Si_3N_4	Membrane Si_3N_4 d'une fenêtre de $80 * 80\mu m^2$ d'une épaisseur de 20 nm ou de 30 nm supportée par un substrat de silicium	 Possibilité d'observer en haute résolution des tubes et des particules catalytiques en vue plane.
Membrane Si_3N_4 amincie	Membrane Si_3N_4 d'une fenêtre de $80 * 80\mu m^2$ d'une épaisseur de 30 nm supportée par un substrat de silicium aminci dans une solution d'acide fluorhydrique	L'observation en haute résolution des tubes et des particules catalytiques est plus aisée, car la membrane est moins épaisse que les membrane Si_3N_4.
Membrane Si_3N_4 trouée	Membrane Si_3N_4 trouée d'une fenêtre de $500 * 500\mu m^2$ d'une épaisseur de 50 nm, trous de 2 μm supportée par un substrat de silicium	 Ces membranes permettent d'obtenir des tubes suspendus, mais ne permettent pas l'observation des particules en haute résolution car elle est trop épaisse contrairement aux membranes Si_3N_4 et Si_3N_4 amincie.
Membrane SiO_x trouée	Membrane SiO_x trouée d'une fenêtre de $500 * 500\mu m^2$ d'une épaisseur de 50 nm, trous de 2 μm indexés, supportée par un substrat de silicium	 Ces membranes permettent les même possibilité d'observations que les membranes Si_3N_4 trouée.

Nomemclature	**Description**	**Image MET**
Substrat pré-aminci SiO_x	Substrat massif SiO_x aminci au bombardement d'ions argon	 Ces membranes ne possèdent qu'un trou central d'environ 30 μm, elles ont l'avantage d'être plus minces à proximité du trou que les membranes des grilles Mo/SiO_x.
Substrat pré-aminci Si/SiO_2	Substrat massif Si/SiO_2 (300 nm) aminci au bombardement d'ions argon	 Elles ont les mêmes avantages que les substrats pré-aminci SiO_x, mais sont supportées par un substrat en silicium moins sensible aux changement de température dû à la synthèse, et ne modifiant pas ses propriétés mécaniques, les rendant facilement transportable.
Grille Mo/SiO_x	Grille Mo avec une membrane SiO_x en lacets	 Ces membranes permettent à la fois d'obtenir des tubes suspendus et d'observer les nanoparticules et les tubes en haute résolution sur la membrane.

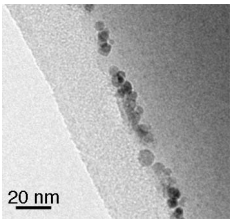
Nomemclature	**Description**	**Image MET**
ST	Substrat massif préparé en section transverse par bombardement d'ions argon	 Les ST permettent d'étudier les diffusions des films minces dans le substrat après la synthèse.
Coin clivé SACT	Préparation d'un coin clivé à petit angle d'un substrat massif	Permettent les mêmes observations que les ST en s'affranchissant de l'enrobage des tubes et des particules dans la colle, et permettent aussi des observations de vue plane sur une zone plus petite que pour les autres préparations présentées précédemment. (Voir figure 3.3)

TABLE 3.3 – *Tableau récapitulatif des préparations des supports utilisés dans ce mémoire.*

Possédant les supports appropriés à notre étude nous pouvons commencer l'investigation.

Chapitre 4

Vers une sélectivité d'hélicité ?

4.1 Objectif et démarche

Un nanotube est défini par son hélicité et son diamètre [1]. Ces paramètres contrôlent les propriétés électriques du tube et en déterminent le caractère semi-conducteur ou métallique. Pour synthétiser des nanotubes avec des propriétés électriques bien définies, il faut ainsi maîtriser, dans la mesure du possible, hélicité et diamètre. La communauté de chercheurs travaillant sur la synthèse des nanotubes se pose à ce niveau deux questions :

– quels sont les facteurs qui fixent l'hélicité ?

– est-il possible de maîtriser complètement l'hélicité ainsi que le diamètre des tubes ?

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la seconde question en analysant les hélicités des tubes résultant de différents procédés de synthèse selon la nature du catalyseur, la température de synthèse et le précurseur carboné.

4.2 Etat de l'art sur le contrôle de l'hélicité au cours de la synthèse

4.2.1 Mesure de l'hélicité

Il existe plusieurs techniques expérimentales pour déterminer l'hélicité des nanotubes. Les techniques peuvent être locales ou globales, directes ou indirectes. Les analyses présentées dans la littérature dépendent donc étroitement de la technique utilisée.

La méthode la plus directe est la diffraction électronique. Elle permet, comme nous le verrons dans la section 4.3, de déterminer indépendamment le diamètre et l'hélicité d'un tube et d'en déduire, dans les cas les plus favorable, ses indices (n, m). C'est une technique locale qui dans la mesure du possible analyse les tubes un par un ou faisceau par faisceau,

1. Comme nous l'avons discuté dans le chapitre 1, l'hélicité est l'angle α suivant lequel la feuille de graphène est enroulée vis-à-vis d'une liaison C-C. Cet angle varie de 0, configuration zigzag, à 30°, configuration chaise. Ceci se traduit pour les indices (n, m) définis au chapitre précédent par $(n, m = 0)$ pour les configurations zigzags et $(n, m = n)$ pour les configurations chaise.

ce qui en fait une de ses limitations. Une analyse statistique d'un échantillon demande un grand nombre de mesures et est, de ce fait, fastidieuse et limitée. Complémentairement de la diffraction électronique, l'imagerie MET en haute résolution permet d'accéder aussi à l'hélicité d'un tube [103, 104, 105].

Les techniques de spectroscopie Raman et de photoluminescence sont aussi largement utilisées. Elles s'appliquent aussi bien à un ensemble macroscopique de tubes qu'à un tube individuel isolé [76, 106, 107]. Ce sont des techniques indirectes qui nécessitent la modélisation des propriétés électroniques et vibrationnelles des nanotubes pour remonter aux indices (n, m) et à l'hélicité [72, 108, 109]. De plus la réponse des nanotubes dépend de leur environnement [72, 77, 106, 110, 111] et de leur chiralité [107, 112]. Il faut également avoir à l'esprit que la photoluminescence ne détecte pas les nanotubes semi-conducteurs et que la plupart des bancs de mesures – ceux des spectromètres infrarouge à transformée de Fourier inclus – utilisent des longueurs d'ondes de laser entre 600 nm et 1700 nm ne permettant de détecter que des tubes de petits diamètres de 0,6 nm à 1,4 nm. Ainsi une configuration chaise ne pourra jamais être détectée par cette technique. De plus nous savons que les intensités de luminescence dépendent de la chiralité [107, 112], et que cette intensité est plus forte pour les petits diamètres et les tubes dont les indices vérifient $(2n + 3m, 3) = 1$ [107]. La spectroscopie Raman présente également une limitation très forte puisqu'un signal ne peut être mesuré que pour les tubes présentant une transition électronique en résonance avec l'énergie du laser existant. Chacune de ces techniques ne peut donc être utilisée seule pour analyser un échantillon.

4.2.2 Données expérimentales de la littérature

Cette section présente une compilation des données disponibles dans la littérature sur les distributions d'hélicité des nanotubes selon le mode de synthèse utilisé.

Les tubes issus de procédés de **synthèse** haute température **par laser** [113, 114, 115, 116] ou **par arc électrique** [117, 118] et sondés par diffraction électronique ou photoluminescence montrent une petite préférence pour des hélicités entre 15-30°.

Les tubes issus de **synthèse CCVD** [2] et caractérisés par photoluminescence [114, 119, 120, 121, 122, 123], par spectroscopie Raman [24], ou encore par diffraction électronique [124] ont une hélicité dominante entre 20° et 30°, donc plus sélective que les synthèses à haute température. La synthèse CCVD semble donc plus sélective que les synthèse à haute température.

Les trois méthodes de caractérisation ci-dessus ont permis de mettre en évidence la variation de la distribution d'hélicité selon différents paramètres de synthèse.

– *nature du catalyseur* : sondant des tubes issus d'une ACCVD, Miyauchi et al. [14] ont montré que le changement du catalyseur, de FeCo à Co pur, s'accompagne d'un

2. Dépôt Chimique Catalytique en Phase Vapeur

élargissement de la distribution. De même Kajiwara et al. [24] avec le même type de synthèse constatent que les tubes poussés à partir de nanoquasicristaux présentent 87,4% de tubes ayant une hélicité entre 20° et 30°, dont 50% sont (9,9), alors qu'une modification de la nature du catalyseur, de Al-Cu-Fe à Al/Co, diminue cette sélectivité à 60% et 31% respectivement. Nous noterons toutefois que cette sélectivité dépend certes du catalyseur, mais qu'elle pourrait aussi provenir du fait que le temps de synthèse est deux fois plus long pour Al/Co que pour les nanoquasicristaux Al-Cu-Fe.

- *nature du précurseur* : le changement de cette variable par Wang et al. [120], d'un alcool à un acétylène, entraîne l'extension de la distribution de chiralité, mais le remplacement de l'éthanol par le méthane n'a aucune conséquence sur celle-ci. Pourtant Miyauchi et al. [14] constatent que le même changement d'alcool agit sur la distribution. Ainsi le précurseur demeure un paramètre influant, mais l'incohérence entre les observations de Wang et al. et de Miyauchi et al. suggère qu'il est lié à un autre paramètre actif. Nous y reviendrons dans la discussion.
- *température de synthèse* : deux groupes Li et al. [123] et Miyauchi et al. [14] montrent que l'augmentation de cette variable s'accompagne de l'élargissement de la distribution d'hélicité.
- *pression des gaz de synthèse* : l'altération de ce paramètre joue aussi un rôle sur la distribution. Wang et al. [41] montrent que la variation de pression n'altère pas la dominance des tubes proche de la configurations chaise. En revanche ils constatent la modification de la pression partielle du précurseur, monoxide de carbone, transforme la distribution en chiralité et ce sur l'ensemble des hélicités.
- *support de catalyseur* : les travaux de Lolli et al. [125] (avec un catalyseur *CoMoCat*) montrent que la nature du support du catalyseur — passage de MgO à la silice — modifie aussi la distribution en chiralité.

Ainsi tous les paramètres de synthèse — la température, la pression, le support du catalyseur et la nature du catalyseur et du précurseur — influent la distribution d'hélicité.

Après avoir fait varier les différents paramètres de synthèse à pression constante, Miyauchi et Maruyama et al. [14, 125, 126] relient la fenêtre d'hélicité entre 20° et 30° au diamètre des tubes : plus le diamètre est petit ($\leq$ 1 nm) et sa distribution étroite, plus celle de l'hélicité des tubes se concentre autour de la configuration chaise. Ceci est conforme au fait géométrique que le nombre de possibilités d'hélicité d'un nanotube croît avec son diamètre. Néanmoins Paillet et al. [124], ainsi que Kajiwara et al. [24] montrent qu'on observe cette tendance autour de 20° à 30° indépendamment de la distribution de diamètre des tubes. De plus ces deux groupes révèlent une sélectivité plus contractée, de 25° à 30°, pour plus de 60% des tubes caractérisés [3].

Nous retiendrons donc, que les diamètres des tubes et leurs distributions influent peu ou pas sur celle des hélicités et que celles-ci montrent une sélectivité naturelle en faveur des configurations chaise ou voisines : toutes ces synthèses CCVD thermique [120, 121, 122, 123, 124, 127] ou à l'alcool [14, 24, 77, 120, 121, 126], ou à haute pres-

3. 64% pour [124] et 68% pour [24].

sion (> 4800 mbar) [14, 120, 121] présentent une sélectivité majoritaire des hélicités entre 20° et 30° indépendante de la méthode de caractérisation. Les paramètres de synthèse gouvernent essentiellement la dispersion en hélicité autour de ces valeurs majoritaires. Toutefois dans [113, 120, 122, 125], où une grande plage de diamètres de tubes a été sondée, quelques tubes proches de la configuration zigzag (hélicité de 0°) ont aussi été détectés.

4.3 Hélicité et diffraction électronique

Bien que l'analyse statistique d'un échantillon soit alors coûteuse en temps, nous utiliserons ici la diffraction électronique car elle nous permet d'accéder localement à l'hélicité des tubes et de relier cette donnée à leurs autres caractéristiques géométriques.

4.3.1 Acquisition d'un cliché de diffraction

La diffraction électronique de nanotubes peut être réalisée sous différents modes : MET conventionnelle (faisceau quasi parallèle), nanosonde (nanoprobe, faisceau peu convergent) [128] ou CBED (Convergent Beam Electron Diffraction) (faisceau très convergent)[129]. De plus cette technique est la plus fiable car les erreurs de mesure d'hélicité des tubes sont inférieures à 2% [130, 131, 132].

Les clichés de diffraction de tubes sont traités de la même manière quel que soit le mode de diffraction utilisé. Pour cette étude, nous avons préféré le mode conventionnel et le mode nanosonde.

Les clichés de diffraction ont été acquis en mode nanosonde avec une sonde de 60 nm avec R. Arenal au Argonne National Laboratory de Chicago (ANL) et au Groupe des Laboratoires de Thiais (GLT) sur des Tecnaï F20 équipés d'une caméra CCD et d'un canon à émission de champ opérant à 120 kV ou 100 kV pour limiter l'endommagement des tubes [133]. Les clichés ont été acquis avec des temps de pose d'environ 8 s, et l'image du tube (ou du faisceau de tubes) associé a été généralement enregistrée après l'acquisition du ou des clichés de diffraction.

Quelques clichés de diffraction sont acquis sur des imaging plates sur le CM20 du LEM équipé d'un canon LaB_6 opérant à 120 kV en mode MET conventionnel et en mode nanosonde. En mode MET conventionnel les clichés sont acquis avec un temps de pose variant de 100 s à 300 s et en mode nanosonde de 50 s à 150 s. Afin de limiter l'endommagement en mode nanosonde les tubes sont repérés dans une première étape en mode conventionnel à faible grandissement.

L'acquisition de clichés de diffraction en mode conventionnel peut poser problème lorsque le tube (ou le faisceau de tubes) est courbé ou bien encore si un autre objet est dans le champ du faisceau d'électrons, d'où l'intérêt du mode nanosonde qui réduit considérablement la taille de la zone utile d'observation.

4.3.2 Analyse d'un cliché de diffraction

Un nanotube est un objet quasi-unidimensionnel qui présente une périodicité axiale. Le cliché de diffraction d'un tube monoparoi individuel représenté sur la figure 4.1 est constitué d'une série de rangées de taches allongées selon une direction perpendiculaire à l'axe du tube. Les écartements entre deux taches voisines colinéaires dépendent du diamètre du tube et les répartitions en intensité des diverses rangées dépendent de l'hélicité.

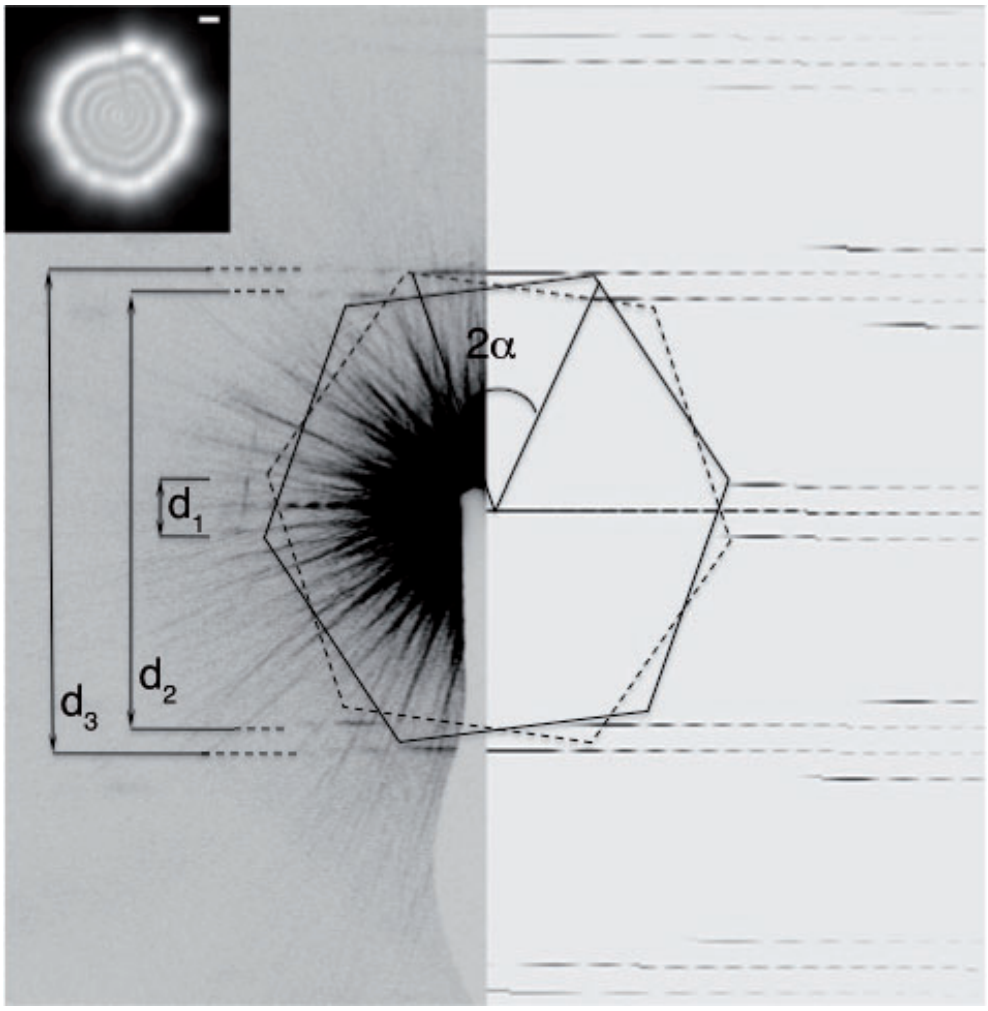


FIGURE 4.1 – *Diffraction d'un nanotube individuel à gauche et sa diffraction simulée à droite. En encart l'image du tube en mode nanosonde FEG. Les hexagones représentés sont ceux formés par les taches de diffraction caractérisant l'orientation, comme décrit dans le texte, de la partie supérieure et inférieure du réseau du tube. Le double de l'angle d'hélicité,* 2α*, et les distances* d_1*,* d_2 *et* d_3 *sont représentés. Ces dernières distances permettent d'obtenir une mesure précise, de* $0,1°$ *au mieux de l'angle d'hélicité. La barre d'échelle représente 10 nm.*

L'examen de la ligne équatoriale (la ligne centrale) permet de déterminer le diamètre du nanotube. Celui-ci étant assimilable à deux fentes d'Young (les parois verticales du tube), des interférences se créent sur la ligne équatoriale, dont la pseudo-périodicité est directement proportionnelle au diamètre du tube. Les autres réflexions du cliché reflètent

les orientations du réseau hexagonal de la partie supérieure par rapport à la partie inférieure du tube. Les deux réseaux se superposent dans le cas des tubes zigzag ($\alpha = 0°$) et chaise ($\alpha = 30°$) (figure 4.2a). On peut donc considérer la contribution des parties supérieure et inférieure du tube comme la superposition de la diffraction de deux rubans de graphène courbés, perpendiculaires au faisceau d'électrons et désorientés l'un par rapport à l'autre d'un angle égal à deux fois l'angle d'hélicité α. On peut regrouper certaines réflexions qui, en raison de la symétrie hexagonale du graphène, s'inscrivent sur des cercles concentriques. Les positions relatives des réflexions sur ces cercles sont une mesure directe du double de l'angle d'hélicité α comme le montre la figure 4.1. Elles apparaissent comme des traînées dues à la courbure du tube et forment ce qu'on appelle des "layer lines" [134], qui s'étendent parallèlement à la ligne équatoriale, avec des espacements qui sont directement déterminés par l'hélicité. Cette propriété géométrique est exploitée pour déterminer l'angle α à partir de trois distances, d_1, d_2 et d_3 telles que définies sur la figure 4.1 en utilisant la relation [131] :

$$\alpha = \arctan\left(\frac{d_2 - d_1}{\sqrt{3}d_3}\right) = \arctan\left(\frac{2d_2 - d_3}{\sqrt{3}d_3}\right) \tag{4.1}$$

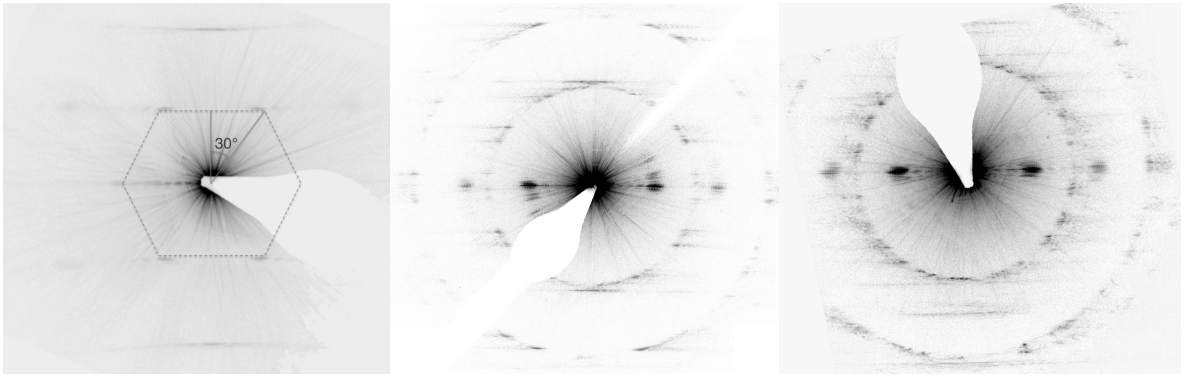
Cette relation est indépendante de la longueur de caméra (donc de la calibration du microscope) et de l'astigmatisme en diffraction et elle permet ainsi de déterminer l'hélicité d'un tube avec une précision meilleure que 0,2°.

Fréquemment en pratique, l'axe du tube n'est pas parfaitement perpendiculaire au faisceau d'électrons, or la projection du paramètre de maille dans le plan perpendiculaire au faisceau diminue dans l'espace réel et augmente dans l'espace réciproque. Par conséquent l'inclinaison du tube par rapport au faisceau d'électrons affecte les distances d_1, d_2 et d_3, mais pas les rapports déterminés par la relation (4.1) qui reste valable pour la mesure de l'hélicité.

A elle seule l'hélicité d'un tube ne permet pas de définir les indices de celui-ci. Il est en effet nécessaire de déterminer aussi son diamètre, soit par mesure des distances des réflexions des premier et second ordres par rapport à la ligne équatoriale [132, 135], soit par comparaison directe avec les diffractions simulées [129, 130] qui permet d'atteindre une précision inférieure à 0,1 nm. Nous avons utilisé des deux méthodes.

Les clichés de diffraction peuvent être simulés selon trois méthodes. La première consiste à considérer la diffraction d'une hélice autour de laquelle des atomes sont rajoutés pour former le tube [136]. La seconde et la troisième décrites dans [129], consistent soit à calculer l'image de diffraction à partir de l'addition des différents chemins empruntés par les électrons à la traversée d'un nanotube, soit à opérer directement la transformée de Fourier du potentiel projeté d'un nanotube (dans ce cas les positions de spots diffèrent de celles des spots réels, car la courbure du nanotube n'est pas prise en compte dans la simulation). Nous utiliserons la première méthode de simulation, grâce au programme DIFFRACT écrit par P. Lambin et A. Lucas [134] et adapté en C++ par M. Kociak [137]. L'hélicité des tubes dans des faisceaux ou des multifeuillets s'obtient de la même manière que pour les tubes monoparois. Dans ce cas, les clichés de diffraction sont la superposition d'autant de réseaux de "layer lines" qu'il y a de tubes dans le faisceau ou le multifeuillet. La discrimination entre ces différents réseaux peut devenir rapidement un problème com-

plexe comme le montrent les exemples de la figure 4.2. En revanche le diamètre d'un tube dans un faisceau [138] et un multifeuillet est plus difficile à extraire, voire impossible, au delà de deux tubes [139] (figure 4.2c).



(a) Monoparoi chaise (b) Faisceau de monoparois (c) Multifeuillet

FIGURE 4.2 – *Différents clichés de diffraction pour les différents types de tube. La multitude de taches des clichés (**b**) et (**c**) rend délicate la distinction des couples d'hexagones formés par les taches d'un tube par rapport à un autre, permettant leur identification.*

La méthode trouve ses limites aussi bien pour la détermination de l'hélicité que pour celle du diamètre lors de l'examen de clichés de diffraction de gros faisceaux et multifeuillets. Dans ces cas, seule une partie des tubes du faisceau ou multifeuillets est identifiable. Ainsi de tous les échantillons présentant ce types de tubes, seuls 50% des tubes diffractés sont identifiés. Bien que cela réduise significativement l'investigation statistique, cela n'est pas gênant car l'examen par diffraction électronique n'est pas sélectif d'une chiralité particulière.

4.4 Résultats

La dénomination des différents échantillons analysés ainsi que les paramètres de synthèse utilisés pour chacun sont répertoriées dans le tableau 4.1. Les caractéristiques nous permettent de comparer deux procédés de synthèse — CCVD et HFCVD — et par les CCVD thermiques — CVD-1 et CVD-2 — étudier l'influence du substrat et du catalyseur. Toutefois il faut noter que la contamination en cuivre des échantillons issues des synthèses CVD-1 et CVD-2 peut fausser les résultats, puisque les travaux de Tao, Zhou, Takagi et al. [19, 21, 140] montrent que des particules de cuivre permettent la croissance des tubes aussi bien SWCNT que MWCNT.

4.4.1 Différents types d'échantillons

Des résultats pour les différentes synthèses sont rassemblés sur la figure 4.3. Les pourcentages du nombre de tubes par intervalle d'hélicité de 5° sont représentés par une échelle

Echantillon			**Paramètres**	**Mesures**
type de synthèse, nature			Précurseur et débit	moyenne d'angle d'hélicité
du catalyseur et du support			Température de synthèse	moyenne d'hélicité (sans les tubes zigzags et chaises)
				domaine de distribution des diamètres de tubes
CVD-2	Co-Mo	SiO_x [a]		
			CO	13,5° (sur 24 mesures) [b]
				14, 7° (sur 18 mesures)
				1,5-2,5 ± 0,2 nm
HFCVD	Co	SiO_x		
			CH_4(9,5%)/H_2(90,5%)	13,6° (sur 66 mesures) [c]
			débit total 100 sccm	16,5° (sur 58 mesures)
			850°C	1,2-2,1 ± 0,3 nm [d]
CVD-1	Fe	SiO_x		
			CH_4 1200 sccm	15,2° (sur 13 mesures) [e]
			(H_2 600 sccm)	13,9° (sur 11 mesures)
			900°C	1,5-2,9 ± 0,3 nm
CVD-1	Fe	Si_3N_4		
			CH_4 1200 sccm	13° (sur 7 mesures) [f]
			(H_2 600 sccm)	
			900°C	1,5-3 ± 0,3 nm

a. Grille MET composé d'une membrane trouée SiO_x supportée par une grille en cuivre.
b. Echantillon ayant une grande densité de tubes.
c. Echantillon ayant une grande densité de tubes.
d. Ce domaine de distribution en diamètre n'inclut pas les tubes multifeuillets, tandis que les diffractions ont été réalisées aussi bien sur des multifeuillets que des monoparois.
e. Echantillon ayant une faible densité de tubes.
f. Tous les tubes ont été sondés sur cet échantillon, contrairement aux autres échantillons.

TABLE 4.1 – *Tableau récapitulatif des différentes synthèses des tubes étudiés pour leur hélicité.*

de couleur variant du blanc (pourcentage le plus faible 0%) au rouge, (pourcentage de 50%). Les diamètres des tubes ont été mesurés par imagerie MET comme décrit dans le chapitre 2. Les arcs rouges délimitent les distributions en diamètre [4] et ceux en pointillés indiquent les diamètres moyens des tubes. Le nombre de tubes étudiés pour chaque échantillon est indiqué dans le tableau 4.1.

4. Le diamètre maximal de l'échantillon CVD-1 Fe SiO_x n'est pas représenté sur la carte car il sort du domaine couvert.

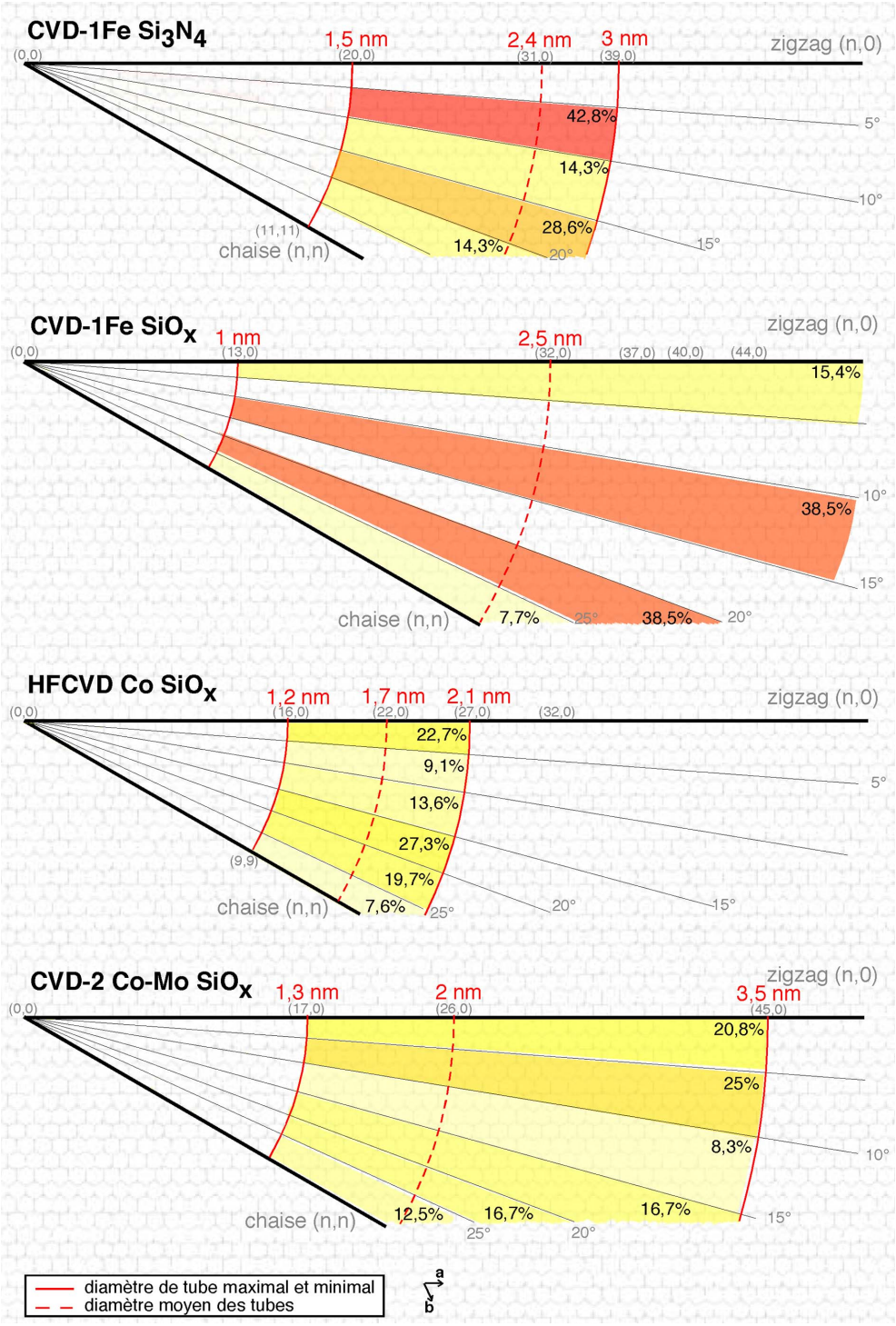


FIGURE 4.3 – *Cartes d'hélicité des différents échantillons choisis et des distributions normées d'angle d'hélicité. Les couleurs, du blanc au rouge foncé, représentent le pourcentage, respectivement du plus faible 0% au plus élevé 50%, du nombre de tubes par intervalle d'hélicité de 5°.*

Procédé de normalisation La sélectivité des angles d'hélicité est indépendante des diamètres des tubes, car le nombre de possibilités de chiralité par intervalle d'hélicité pour un diamètre donné est quasi constant. Ainsi ce type de normalisation ne modifie pas l'allure des distributions des angles d'hélicité. En revanche le nombre de possibilités de chiralité d'un intervalle constant d'angle d'hélicité à un autre pour une dispersion en diamètre donnée modifie plus fortement. Nous choisissons donc de normaliser les distributions par le nombre de possibilités de chiralité pour la dispersion en diamètre des tubes propre à chaque échantillon. Cette normalisation varie légèrement les tendances de sélectivité d'hélicité. Par exemple pour l'échantillon CVD-1 Fe Si_3N_4 l'angle d'hélicité dominant sur la carte est l'intervalle 5-10°, or après la normalisation de la distribution en hélicité, cet intervalle est équivalent à celui de 15-20° (figure 4.3 et 4.4c).

Caractère bimodal Les figures 4.3 et 4.4c-d montrent une sélectivité en hélicité globalement bimodale pour tous nos échantillons avec un mode proche de la configuration zigzag, et un second mode plus proche de la configuration chaise, qui peut être aussi important que le premier. Le changement de support dans la synthèse CVD-1, de même que la modification du procédé de synthèse et du catalyseur — de CVD-1 à HFCVD, et de Fe à Co —, ou encore du précurseur — de CH_4 à CO —, n'altère pas le caractère bimodal des distributions.

Les dispersions des diamètres des tubes et de leur hélicité pour l'échantillon CVD-1 Fe SiO_x augmentent avec le changement de la nature du catalyseur et de sa taille — de Ni à Fe, de 4,5 nm à 12 nm. Bien que les travaux de Paillet et al. [124] emploient le même réacteur CVD-1, tout laisse à penser, que la contamination en cuivre des échantillons CVD-2 Co SiO_x, CVD-1 Fe $Si0_x$ et CVD-1 Fe Si_3N_4 — dont on trouvera quelques détails en annexe D — n'influe pas sur le caractère bimodal de la distribution en hélicité. De plus les synthèses réalisées avec du cobalt présentent plus de 20% des tubes de configuration voisine de zigzag, contrairement à celles réalisées avec du fer. De même les travaux de Ago et al. [119] et Bachilo et al. [121] utilisant respectivement du fer [5] et du cobalt [6] pour les synthèses, révèlent une préférence identique du cobalt pour les configurations voisines des zigzags comparée au fer (figure 4.4a-b).

Tout ceci suggère que le cobalt est plus favorable à la production de tubes voisins de la configuration zigzag que le fer. Notons que ceci est en contradiction avec les simulations de dynamique moléculaire de Ding et al. [56], où le fer a une énergie de liaison (énergie de dissociation = 5,6 eV) plus favorable dans le cas d'un tube zigzag (10,0) que le cobalt (énergie de dissociation = 4,9 eV). Toutefois nos statistiques en hélicité de tube proviennent de tubes de diamètres supérieurs à 0,8 nm (diamètre d'un tube (10,0)).

Pondération du nombre possible de chapeaux pour un tube (n,m) D'après la structure géométrique de fermeture d'un tube, il existe plusieurs dispositions d'atomes de carbone possibles pour un tube de chiralité donnée. En considérant ce critère purement géométrique et structural, nous constatons, d'après les calculs de Brinkmann et al [141] du

5. Synthèse HiPco.
6. Synthèse avec des CoMocat.

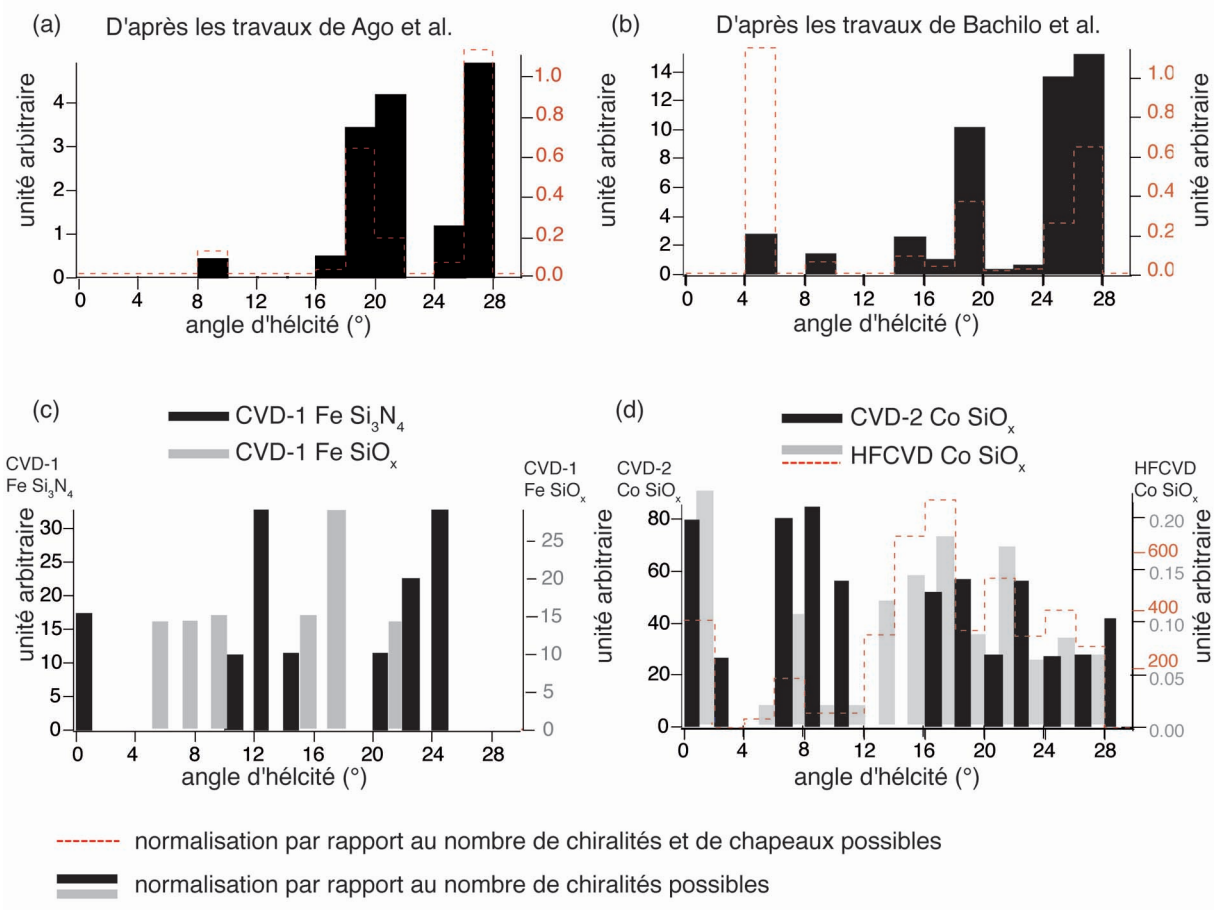


FIGURE 4.4 – *(**a**) (**b**) (**c**) (**d**) Les histogrammes pleins en gris et en noirs représentent la distribution normalisée des hélicités par rapport nombre de possibilités de chiralité de tube, et ceux en pointillés rouges représentent celles normalisées par rapport au nombre de possibilités de chiralité de tube et au nombre de possibilités de chapeaux dans le domaine de distribution en diamètre des tubes. (**a**) Histogramme normalisé de la distribution en hélicité des tubes des travaux de Ago et al. [119], issus d'un procédé de synthèse CVD, 0,6 wt% de Fe supporté sur du MgO, CH_4 (20%)/Ar (80%), 750°C, 700 sccm, ayant une distribution en diamètre de 0,6 à 1,2 nm. (**b**) Histogramme normalisé de la distribution en hélicité des tubes des travaux de Bachilo et al. [121], issus d'un procédé de synthèse CVD, 2 wt% Co-Mo (1 : 3), CO/He, 750°C, ayant une distribution en diamètre de 0,6 à 1,3 nm. (**c**) Histogramme normalisé de la distribution en hélicité des tubes des échantillons CVD-1 Fe Si_3N_4 en noir et et CVD-1 Fe $Si0_x$ en gris. (**d**) De même pour CVD-2 Co SiO_x en noir et HFCVD Co SiO_x en gris et en pointillé rouge.*

nombre de configurations possibles pour chaque chiralité, que le nombre de configurations de chapeaux — fermetures de tube — diminue fortement lorsque la chiralité du tube avoisine la configuration chaise (voir figure 4.5a). Ces calculs sont réalisés pour des tubes de diamètre inférieur à 1,9 nm. Si nous supposons que cette tendance est valable aussi pour les diamètres de tube supérieurs à 1,9 nm, alors la normalisation des distributions d'hélicité de nos échantillons tendrait à favoriser l'amplification de la sélectivité des hélicités voisines de la configuration chaise. Ainsi la distribution bimodale en hélicité tendrait à promouvoir

le mode proche de la configuration chaise.

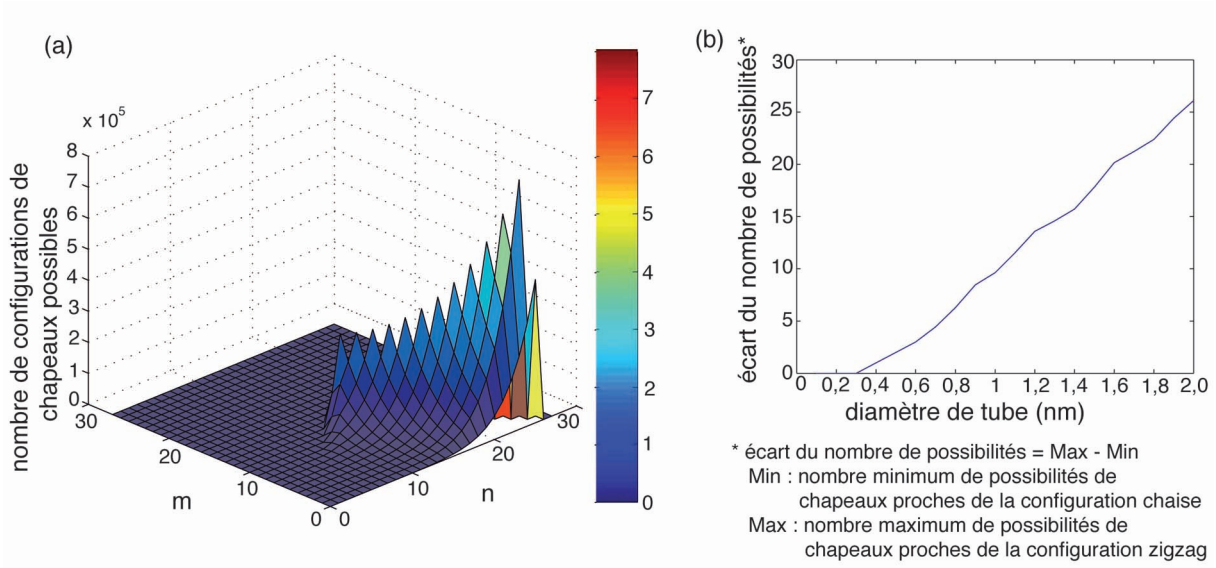


FIGURE 4.5 – ***(a)*** *Représentation 3D du nombre de configurations d'hémisphère pour un tube* (n, m)*, avec* $(n + m) \leq 25$*.* ***(b)*** *Courbe représentative de l'écart entre le nombre maximal de possibilités de configuration d'hémisphère voisine de la configuration zigzag et le nombre minimal de possibilités de configuration d'hémisphère voisine de la configuration chaise. (Graphiques interprétant les calculs de Brinkmann et al [141])*

Nos conditions de synthèses des échantillons CVD-1 Fe SiO_x et Si_3N_4, et CVD2 Co-Mo SiO_x sont respectivement similaires à celles de Ago et al. [119] et Bachilo et al. [121]. Or les travaux des deux groupes — après corrections [107] des mesures de photoluminescence et normalisations suivant le nombre de possibilités de chiralité et le nombre de configurations de tête de tube — présentent le même caractère bimodal que celui constaté sur nos échantillons, et ce malgré des diamètres de tubes plus petits et une dispersion en diamètre plus étroite (de 0,6 à 1,2 nm) (figure 4.4a,b,c,d). Ainsi ce caractère bimodal est indépendant du diamètre des tubes et de leur dispersion.

Le nombre de chapeaux possibles pour un tube (n, m) augmente avec le diamètre. En particulier, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.5b, plus le diamètre de tube croît, plus l'écart entre le nombre de configurations possibles de chapeaux des tubes proches de la configuration zigzag et chaise grandit. Ainsi la normalisation de la distribution en hélicité de HFCVD Co SiO_x par le nombre de configurations de têtes de tube possibles à l'intérieur de la distribution observée de diamètre de tubes, accroît le mode proche de la configuration chaise et inversement pour celui proche de la configuration zigzag. Ceci signifie que les configurations chaises sont majoritairement plus favorables soit parce qu'elles sont plus stables énergétiquement que celles des zigzags, soit parce que les atomes sont plus souvent disposés sur la particule catalytique suivant une configuration de chapeau voisine d'une configuration chaise.

4.4.2 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons confronté nos résultats sur la sélectivité de l'hélicité des tubes à ceux disponibles dans la littérature. Nous retiendrons que l'hélicité des tubes est bien sélective pour les méthodes CVD, mais qu'il faut prendre des précautions au niveau des méthodes d'analyses, qui méritent d'être croisées.

Nos résultats confortent ceux obtenus précédemment sur des tubes synthétisés par des techniques CVD, sauf que la distribution n'est pas seulement centrée sur la configuration chaise (entre 20° et 30°) mais présente aussi un mode plus proche de la configuration zigzag, donnant lieu à une distribution bimodale. La différence peut provenir de la méthode de caractérisation utilisée comme décrit ici (en section4.3), tandis que les études de la littérature utilisent largement la photoluminescence.

Pour relier la sélectivité de l'hélicité aux paramètres de synthèse, il conviendrait d'effectuer simultanément une étude paramétrique des conditions de synthèse couplée aux deux méthodes de caractérisation (photoluminescence et diffraction électronique) et un contrôle par MET ou par diffraction de rayon X des distributions en diamètre des tubes. En effet une telle étude permettrait d'une part de lever l'ambiguïté inhérente à chacune des deux méthodes de caractérisation et d'autre part de donner des pistes pour obtenir un meilleur contrôle de la sélectivité de l'hélicité. En s'appuyant sur des simulations de nucléation de tubes, cette étude pourrait également préciser si la sélectivité en hélicité correspond à une faible différence d'énergie de formation de diverses hémisphères sur la particule catalytique favorisant certaines hélicités. Cela permettrait ainsi d'approuver ou pas le fait que les hémisphères proches de la configuration chaise sont plus favorables par simple minimisation d'énergie ou du fait de la disposition sur la structure du catalyseur.

La sélectivité de l'hélicité est une propriété complexe. Ainsi pour pouvoir relier les paramètres de synthèse (catalyseur, support, pression, précurseur et température), et prendre en compte la géométrie du réacteur, notre travail fait apparaître la nécessité d'une investigation paramétrique plus vaste et rigoureuse que celles qui ont été menées à ce jour.

Chapitre 5

Arrêt sur image de la croissance des tubes

5.1 Objectif

Dans ce chapitre nous tentons de caractériser et de comprendre les différentes étapes de croissance des tubes, ceci pour fournir des pistes pouvant conduire à la synthèse de tubes pré-définis (monoparois, multifeuillets et leurs diamètres) et au contrôle de leur densité. Plusieurs paramètres sont fixés (température du porte-objet, rampe de chauffe du filament ainsi que les proportions de gaz), seuls le temps de synthèse, l'épaisseur du dépôt de métal et la nature du substrat varient. Nous suivons les différentes étapes de la croissance en observant et analysant trois éléments microstructuraux : les particules catalytiques, les germes et les tubes. Pour cela la synthèse est arrêtée à différents moments et nous étudions ces trois éléments afin d'en établir les liens.

Par souci de cohérence, ce chapitre ne traite que des résultats obtenus par la synthèse HFCVD. Ceux résultant de la synthèse CVD-1 sont reportés en annexe D et leur discussion au chapitre 7, car l'équipement a cessé de fonctionner bien avant la fin de l'étude.

5.2 Démarche expérimentale

Dans la synthèse HFCVD nous travaillons sur différents substrats de deux compositions différentes SiO_x ou Si_3N_4, dont nous voulons connaître le rôle. De manière à rendre nos résultats comparables, nous avons procédé à des études sur des substrats ayant subi exactement les mêmes traitements. Ainsi, trois à cinq substrats des deux compositions sont placés ensemble successivement dans la chambre d'évaporation de métal et dans le réacteur de synthèse. Au préalable la taille des particules a été examinée en fonction de l'épaisseur de cobalt afin d'obtenir une densité de tubes monoparois suffisante pour cette étude de la germination. Une couche de cobalt est évaporée par bombardement électronique d'une cible dans un bâti d'évaporation. Une balance à quartz calibrée permet d'en déterminer l'épaisseur moyenne qui est connue à une fraction de nanomètre près et qui est

maîtrisée à quelques dixièmes de nanomètre d'un dépôt à l'autre. Une épaisseur de 1,5 nm permet d'obtenir une densité raisonnable (entre 1 et 20 tubes par μm^2) pour mener notre étude, en particulier pour détecter la liaison tube/particule.

Pendant le transfert des substrats vers le réacteur, l'air ambiant oxyde la couche métallique dont la *réduction* est assurée sous hydrogène à la température $T_{réduction}$ pendant un temps $t_{réduction}$. A partir de ce moment, la phase de *carburation* débute. La température est alors ramenée à 200°C et le gaz carboné — du méthane — est introduit dans le réacteur. Après un maintien de 10 mn, les températures du filament et du porte-substrat sont portées aux valeurs de synthèse. La température de consigne du filament, $T_{filament}$, est atteinte au bout de 10 s environ, et celle du porte-substrat, $T_{porte\text{-}substrat}$, en environ 1 mn 30 s (voir plus loin la figure 5.8a). La *synthèse* dure typiquement 1 h.

Pour les besoins de cette étude ce protocole est interrompu après les différentes phases d'*évaporation*, de *réduction*, et après différentes durées de *synthèse*, à l'exception de la phase de *carburation* qui n'a pas été examinée. Ces synthèses sont conduites dans les conditions expérimentales suivantes :

- $t_{réduction}$ sous H_2 = 50 mn
- $T_{réduction}$ sous H_2 = 420°C
- proportion de gaz : CH_4(9%)/H_2(91%)
- $T_{filament}$ = 1950°C
- $T_{porte\text{-}substrat}$ = 800°C

Les durées de synthèse après la phase de carburation sont t = 40 s, 45 s, 1 mn 42 s, 10 mn, 30 mn et 42 mn. Pour chaque synthèse les deux natures de support (silice et nitrure de silicium) sont testées sauf pour la synthèse d'une durée de 40 s qui ne porte que sur le support de nitrure de silicium.

5.3 Les particules catalytiques

Après le dépôt, le substrat examiné en MET présente un contraste finement craquelé mais quasi-uniforme quelle que soit la zone observée de l'échantillon, traduisant l'homogénéité de l'épaisseur moyenne du dépôt (figure 5.2a). Les particules métalliques apparaissent dès la phase de *réduction*. Nous avons procédé à l'analyse des propriétés de ces particules en mode diffraction et mode imagerie.

En diffraction nous observons bien que le substrat présente les caractéristiques d'un matériau globalement amorphe après la phase de *réduction* à 420°C [81]. Comme le montre la figure 5.1, bien que les petites taches de faible intensité ne soient pas exactement placées aux distances réticulaires caractéristiques du cobalt il est clair que celui-ci a commencé à cristalliser soit sous forme métallique soit sous forme d'oxyde résiduel. Après 40 s de synthèse, quelle que soit la nature du support, les taches de diffraction émergent nettement, mais la plupart ne correspond toujours pas aux raies caractéristiques du cobalt : le volume diffractant augmente mais les particules de cobalt ne sont pas encore bien structuralement constituées. C'est à partir de 2 mn que la position des taches se resserre autour des distances réticulaires CFC caractéristiques du cobalt. Enfin à 42 mn les particules

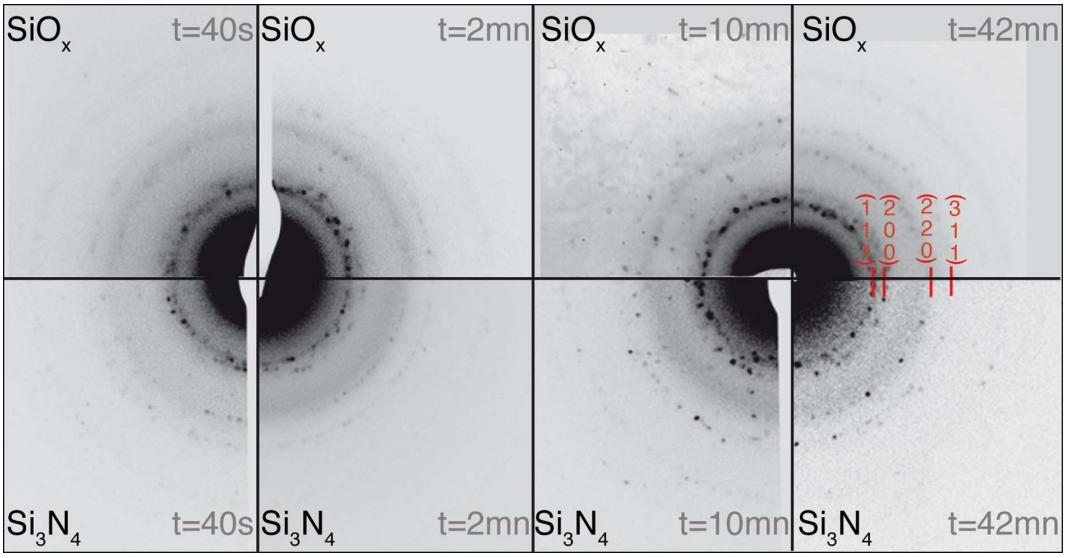


FIGURE 5.1 – *Clichés de diffraction électronique acquis après : 40 s, 2 mn, 10 mn et 42 mn de synthèse sur SiO_x (en haut) et Si_3N_4 (en bas). Les plans correspondant aux distances réticulaires du cobalt CFC sont indiqués.*

présentent une structure proche du cobalt massif.

Remarque *La structure stable du cobalt massif à température ambiante est hexagonale. Or ici nous identifions des nanoparticules ayant une structure CFC, correspondante à celle du cobalt massif stable à haute température (à partir de 968°C à 1bar).*

En mode image nous accédons à la distribution en taille et à l'organisation des particules. Après la phase de réduction nous observons une répartition spatiale homogène sur les deux supports (figure 5.2c-d), tandis que leurs distributions en taille diffèrent. Sur Si_3N_4 elle est bimodale, avec une taille moyenne de 6 nm pour le premier mode et de 12,5 nm pour le second. En revanche sur les supports SiO_x leur distribution est monomodale autour d'une taille moyenne de 3,6 nm. Cette différence de distribution n'est pas bien comprise. Nous l'attribuons aux différentes propriétés de démouillage et diffusion du cobalt sur SiO_x et Si_3N_4 sous atmosphère d'hydrogène.

De plus d'après nos observations en section transverse [1] (figure 5.2b), la couche mince

1. Cette section transverse est réalisée à partir d'un substrat massif Si/SiO_2 ayant subi les mêmes conditions de dépôt. La silice SiO_x supportée par une grille Mo est amorphe comme celle déposée sur le substrat massif SiO_2, seules les proportions stochiométriques du silicium et de l'oxygène diffèrent, mais assez peu. Nous supposons donc qu'elles ont aussi des propriétés de démouillage et de diffusion comparables. De plus, une vue plane du support Si/SiO_2, après la phase de recuit, présente la même dipersion spatiale des plaquettes avec un diamètre moyen variant de 3,6 nm à 6,1 nm suivant les zones observées. Cette variation est attribuée à la préparation MET, avant synthèse, du support (voir annexe A). Les zones comportant des particules de petit diamètre moyen, 3,6 nm, sont les zones les plus minces, situées aux bords du trou percé par le faisceau d'argon. En supposant que la surface présente une faible rugosité avant la préparation MET, cette rugosité s'amplifie après le passage du faisceau d'argon donnant une

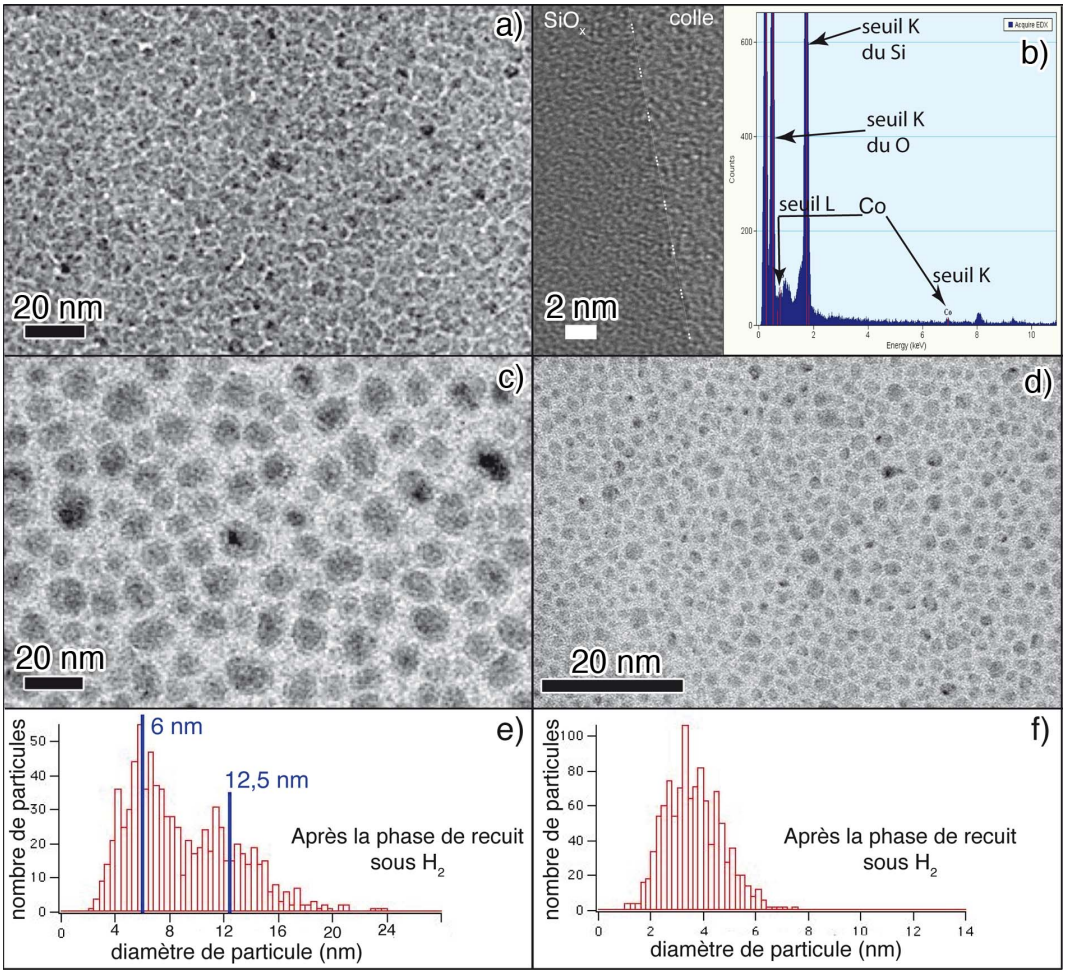


FIGURE 5.2 – *Images MET de la transformation du film mince de 1,5 nm de cobalt au cours de la synthèse et les histogrammes de distribution de la taille des particules formées. Les tubes sont indiqués par les flèches. (**a**) Film mince sur une membrane Si_3N_4, après évaporation du cobalt. (**b**) Section transverse après la phase de réduction sous H_2. Le film de cobalt n'est pas perceptible à l'interface entre la silice et la colle, mais à droite le spectre EDX acquis sur l'interface contient un faible signal de cobalt. (**c**) Plaquettes de cobalt après la phase de réduction sur une membrane Si_3N_4 et (**e**) son histogramme correspondant. (**d**) De même sur SiO_x et (**f**) son histogramme correspondant.*

n'est pas visible, toutefois nous détectons un faible signal de cobalt par EDX indiquant sa présence. La phase de réduction opère à basse température (420°C), ainsi nous pouvons supposer que le film de cobalt ne s'évapore pas. La distribution spatiale des particules est homogène sur l'ensemble du support SiO_x et la distribution en taille est symétrique (médiane de la distribution : 3,5 nm).

surface comparable à celle de la silice supportée par une grille Mo. Ceci explique que le diamètre moyen des plaquettes soit le même sur les deux supports (Si/SiO_2 au bord du trou et SiO_x sur grille Mo). Pour ces raisons ces deux types de supports sont indifféremment nommés SiO_x.

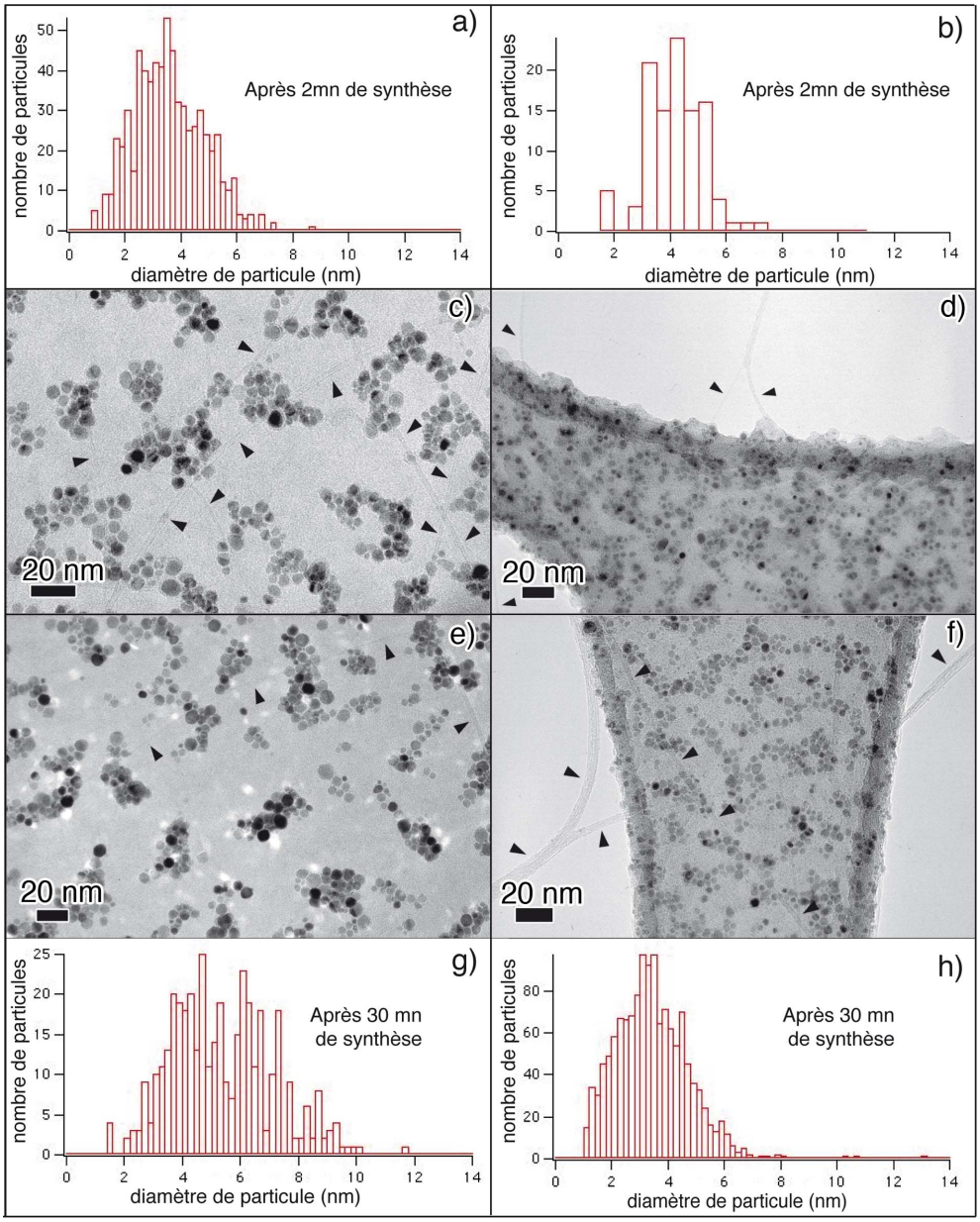


FIGURE 5.3 – *Images MET de la transformation du film mince de 1.5 nm de cobalt au cours de la synthèse et les histogrammes de distribution de la taille des particules formées (à gauche sur les support Si_3N_4 et à droite sur les support SiO_x). Les tubes sont indiqués par les flèches. Images des particules de cobalt après 2 mn de synthèse (**c**) sur Si_3N_4 et (**c**) sur SiO_x, et leurs histogrammes respectifs (**a**) et (**b**). Images des particules de cobalt après 30 mn de synthèse (**e**) sur Si_3N_4 et (**f**) sur SiO_x et leurs histogrammes respectifs (**g**) et (**h**).*

Après la phase de réduction les particules sont des plaquettes d'épaisseur comparable à celle du film de cobalt de départ, soit 1,5 nm, et, comme nous avons pu le voir dans le paragraphe ci-dessus "en diffraction", elles sont majoritairement amorphes, ce qui explique pourquoi il nous est difficile de les percevoir dans la section transverse. En fin de synthèse

(42 mn) (figure 5.6) elles sont de forme quasi-sphérique [2]. La transformation des plaquettes en quasi-sphères s'opère en moins de 2 mn. Après 40 s de synthèse, le diamètre moyen des particules a chuté pour atteindre 5 nm sur les supports Si_3N_4 [3]. Ceci peut correspondre au changement d'atmosphère, de H_2 à H_2/CH_4, et de température, de 420°C à 600°C, qui activerait une division des particules. Toutefois nous comprenons mal comment une élévation de température et/ou la présence de carbone pourraient déclencher la fragmentation des particules [4]. Le diamètre moyen décroît ensuite de 20% environ après 2 mn pour se rétablir autour de 5 nm à 30 mn sur Si_3N_4, et pour ensuite croître lentement à 6 nm, à 40 mn de synthèse.

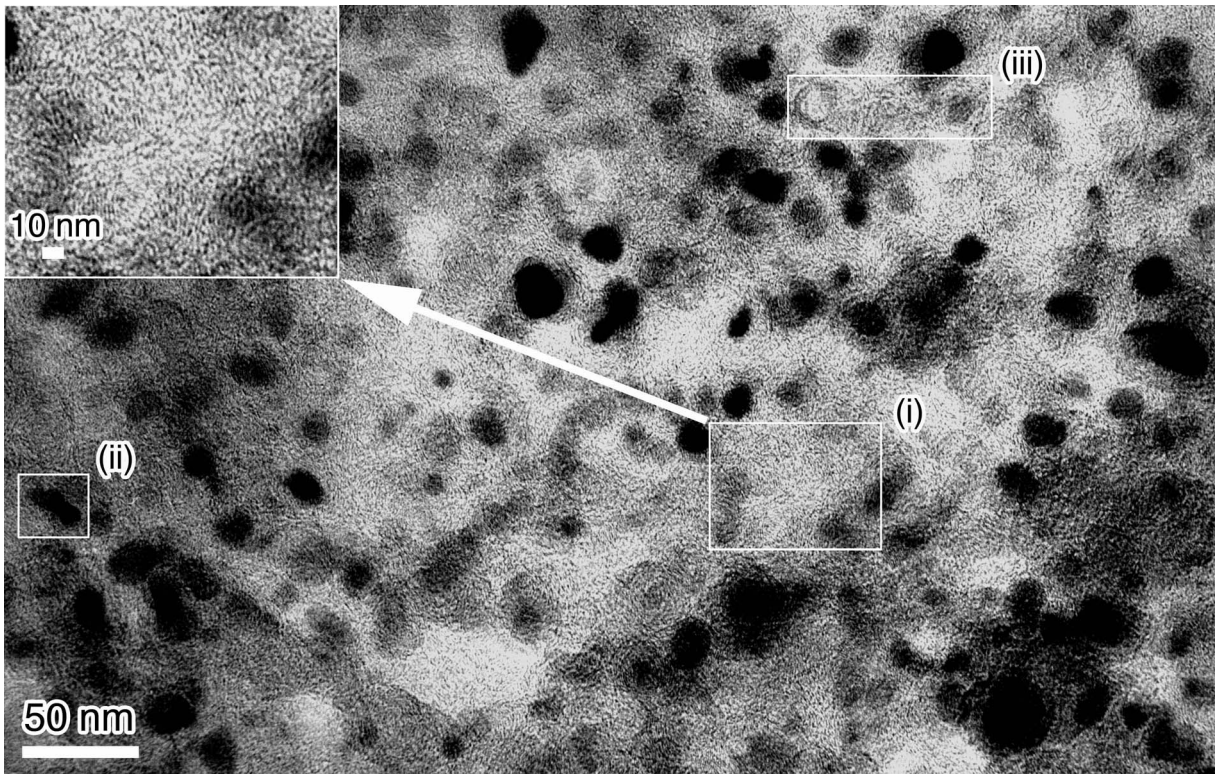


FIGURE 5.4 – *Image MET après 40s de synthèse. (**i**) Les franges (en insert) sont caractéristiques de la présence de carbone turbostratique. (**ii**) Migration et coalescence d'une particule. (**iii**) Tube multifeuillet mal structuré.*

Après la phase de réduction, les particules ne présentent pas de différences morphologiques. Un substrat recueilli 40 s après la phase de carburation montre que du carbone mal

2. La silice et le nitrure de silicium ont été choisis comme support car ils interagissent peu avec le cobalt. Ce qui est en accord avec nos observations de particules partiellement enterrées dans la silice. Ce phénomène avait été observé au préalable par Murakami et al. [142] et comparé au comportement du fer qui lui reste en surface. Avec le coefficient de diffusion du cobalt dans la silice mesuré par Fedorovich et al. ($D = 10^{-7} \exp(-1,7/kT)$ cm^2/s), à une température de 900°C et au bout de 42 mn la diffusion est nulle ($\sqrt{Dt}$).

3. Nous n'avons pas de mesure pour la même durée de synthèse sur un support SiO_x.

4. Nous nous attarderons davantage dans le chapitre suivant 6.

structuré, constitué d'un empilement désordonné de petits amas graphéniques dit turbostratique, de filaments pleins et de tubes avortés, s'est formé (figures 5.4). Nous notons en outre des traces laissant penser que les particules ont commencé à migrer. En effet, nous observons assez fréquemment un contraste diffus dans le sillage de particules assez bien définies (figure 5.4 et 5.5). Ces trainées rappellent des mouvements de particules en cours de coalescence observés lors d'expériences de MET in-situ [143]. Dans certains cas il peut s'agir de filaments de carbone. Notons que D. Potoczna-Petru [144] a observé auparavant ce type de formation de carbone sur des particules de cobalt, dans des conditions toutefois différentes.

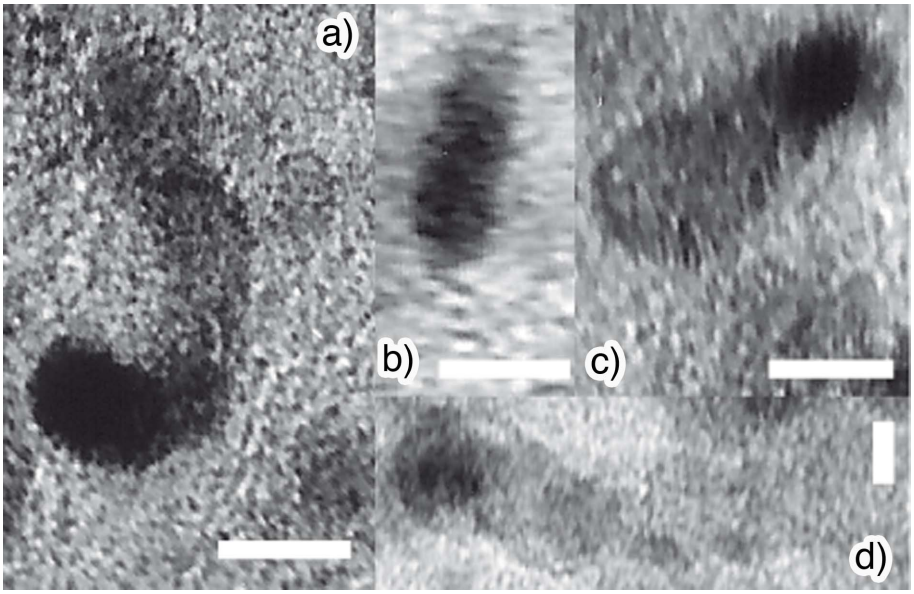


FIGURE 5.5 – *Image MET de : (**a**)(**b**)(**c**) particules ayant migré en surface laissant une traînée visible derrière son passage. (**d**) cas ambigu de particule ayant migré ou de filament de carbone avec sa particule. La barre d'échelle représente 5 nm.*

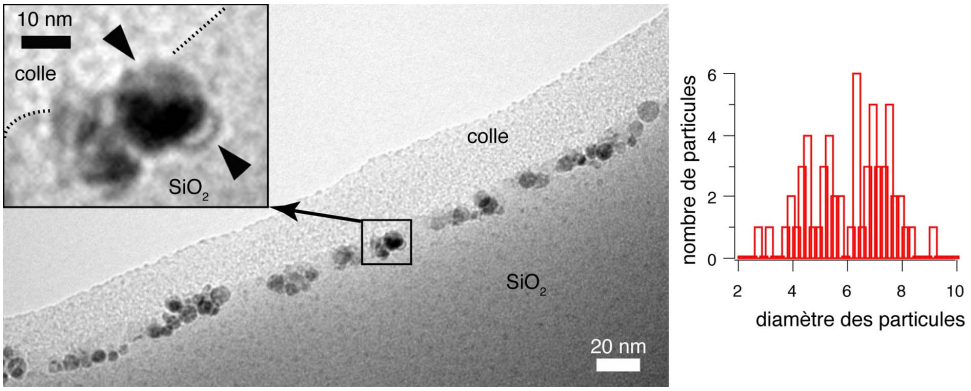


FIGURE 5.6 – *A gauche : Image MET de la section transverse après 42 mn de synthèse. En encart : vue agrandie d'un germe incrusté dans la couche de silice. A droite : distribution en taille des particules après 42 mn de synthèse.*

Au bout de 2 mn les particules se sont organisées en amas sans coalescer comme le montre la figure 5.3c-d. Bien que les deux supports aient subi exactement les mêmes traitements nous notons des différences significatives dans la répartition des particules. En effet sur le support de Si_3N_4 les particules se sont rassemblées en colonies aux formes plus ou moins allongées séparées par des couloirs souvent plus larges que les chaînes. La surface totale occupée par les couloirs est plus grande que celle occupée par les colonies. Par contre sur le support de SiO_x les particules, qui sont bien définies, se regroupent en amas mal séparés les uns des autres (figure 5.7).

En supposant des particules sphériques et en mesurant leur diamètre et leur nombre par unité de surface nous retrouvons bien les épaisseurs déposées sur le substrat.

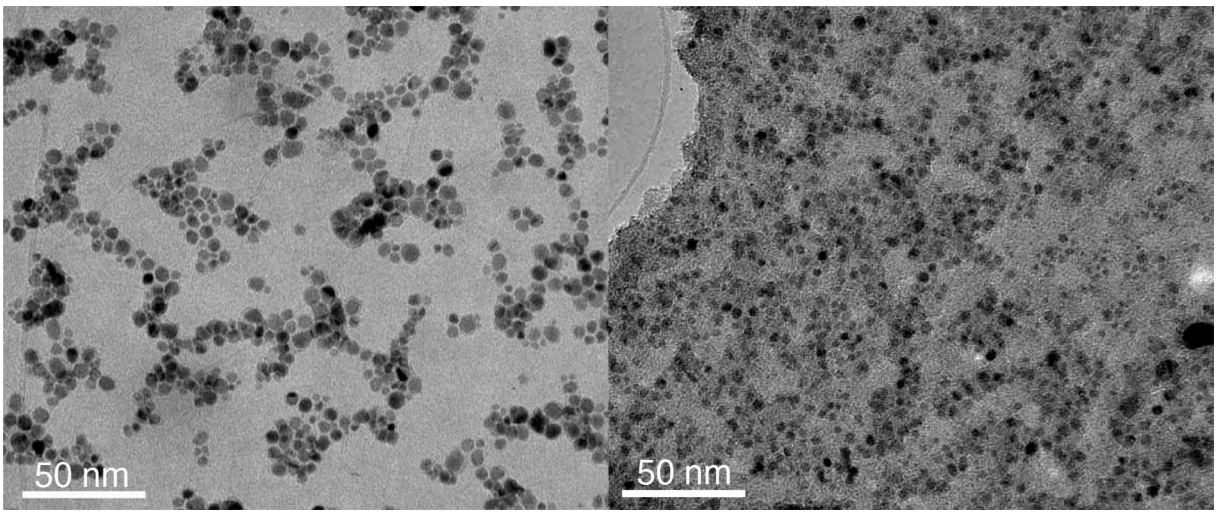


FIGURE 5.7 – *Images MET après 2 mn de synthèse : (**a**) sur membrane Si_3N_4 et (**b**) sur membrane SiO_x.*

A cette fin, nous avons d'abord analysé la nature de la distribution de la taille des particules. Celle-ci se présentent sous la forme d'une gaussienne ou d'une lorentzienne (figure 5.2 et 5.3). Comme elle est symétrique nous identifions la taille d'une particule à la taille moyenne des particules calculée à partir de la distribution. Nous mesurons une densité de 229 particules par 100 nm^2 sur Si_3N_4 quasiment homogène sur tout l'échantillon. Ainsi le produit de la densité par le volume moyen des particules nous donne $229*65/10^4 \approx 1{,}49$ nm alors que l'épaisseur moyenne déposée était d'environ 1,5 nm. Ce calcul rapide nous permet de constater qu'il n'y a pas de perte mesurable de la quantité de catalyseur déposée au départ. Nous avons vérifié que ce résultat ne dépend pas de la nature du support.

Les observations expérimentales sont les suivantes (figure 5.2 et 5.3) :

1. *tailles et distribution des particules* : la taille est assez homogène sur l'ensemble de la surface du substrat de Si_3N_4. Elle est nettement plus hétérogène sur SiO_x. La distribution en taille est plus serrée sur Si_3N_4 que sur SiO_x.
2. *couloirs* : sur SiO_x les particules sont distribuées de manière relativement compacte, sans qu'elles soient espacées bord à bord de plus d'un diamètre de particule tandis

que sur Si_3N_4 les particules se regroupent en colonies séparées par des couloirs de dimension transversale souvent du même ordre que celle des colonies.

Nous n'avons pas d'explication claire quant au lien entre l'organisation des particules et la nature des supports, si ce n'est au travers des états de surface de ceux-ci. Le substrat amorphe de Si_3N_4 a été déposé par CVD sous faible pression ce qui garantit un état de surface de bonne qualité, peu ou pas de rugosité, une planéité identique à celle de son support de Si. Il n'en est probablement pas de même de la membrane amorphe de SiO_x dont nous pouvons craindre qu'elle présente une forte rugosité au niveau nanométrique. En outre, la membrane de SiO_x qui a été déposée sur une grille de Mo, est trouée et se présente sous la forme d'un maillage composé de lacets assez fins se rejoignant en des noeuds étendus. De par sa microstructure trouée, la membrane de SiO_x est ainsi sujette à des plissements et recourbements que nous observons davantage au bord des lacets. La distribution des particules est reproductible d'un noeud étendu de SiO_x à un autre tandis qu'elle varie sensiblement d'un lacet à un autre lacet (figure 5.2f-h et 5.3d-f). De son côté, le substrat de Si_3N_4 n'est pas troué et il est maintenu rigidement par le support de silicium.

Ainsi, la variabilité de la distribution de particules d'un lacet de SiO_x à un autre semble résulter de l'état de surface de ces lacets et notamment de leur courbure, sans que nous puissions mieux préciser dans quel sens cette courbure intervient. La similitude entre les distributions sur Si_3N_4 et sur les noeuds de SiO_x pourrait elle aussi provenir du fait que ces deux surfaces sont relativement peu courbées devant celles des lacets. La présence des couloirs peut, quant à elle, découler de l'état de surface. Le rassemblement en colonies sur Si_3N_4 reflèterait des ondulations de surface. Des expériences [145] ont en effet montré que les particules se regroupent dans des sillons préalablement gravés à cet effet dans les substrats. De son côté, l'absence de couloirs sur SiO_x pourrait être liée à la rugosité de ce dernier créant une abondante densité de points d'ancrage des particules et limitant ainsi leur tendance à se regrouper. Nous n'avons pas pu vérifier ces hypothèses qui demanderaient des études spécifiques relativement longues.

Remarques

- *la différence entre les largeurs de distribution sur Si_3N_4 et SiO_x demeure inexpliquée.*
- *d'après les images MEB de Anne-Marie Bonnot et Antonio Iaia (communication personnelle), la configuration en amas est observable avec les particules de cobalt, mais pas avec des particules d'or ou de platine pour lesquelles la distribution est homogène. Cette différence est raisonnablement imputable à la différence de mouillabilité et donc de vitesse de migration du métal sur la silice dans une atmosphère carbonée et hydrogénée.*

5.4 Apport d'une étude en réflectivité

Les microstructures examinées ci-dessus ont été étudiées en parallèle par la méthode de réflectivité qui nous informe sur la rugosité de la surface de l'échantillon (figure 5.8). Les mesures ont été réalisées après la phase de carburation, au moment où les températures du

filament et du porte-objet commencent à croître. Nous distinguons trois phases (figure 5.8). Dans une première phase d'une durée d'environ 15 s la réflectivité et la diffusivité augmentent car le substrat devient plus métallique sans que le carbone ait commencé à réagir avec le catalyseur. Cette première phase se déroule tant que $T_{substrat} < T_{réactivité\ métal/C}$ située autour de 450°C. Dès que le porte-substrat atteint $T_{réactivité\ métal/C}$ (figure 5.8), la réflectivité diminue tandis que la diffusivité augmente rapidement (figure 5.8), caractérisant un accroissement de rugosité de surface, c'est la deuxième phase. La température critique $T_{réactivité\ métal/C}$ correspond à la réaction du cobalt avec les espèces carbonées pour former du carbone plus ou moins bien structuré, d'où découle la dégradation de l'état de surface observée en réflectivité. La troisième et dernière phase (figure 5.8 et 5.8) commence lorsque la réflectivité est minimale et la diffusivité maximale. Le porte-substrat est alors porté à une température d'environ 50°C au-dessus de $T_{réactivité\ métal/C}$. La réflectivité remonte avec un taux qui diminue avec le temps, c'est l'inverse pour la diffusivité. Pendant cette phase le carbone mal structuré se gazéifie efficacement en présence de l'hydrogène atomique entraînant une diminution de la rugosité [146]. Agissant sur l'ensemble du carbone mal structuré, la réaction de gazéification est rapide au départ mais ralentit avec la diminution du stock de ce carbone jusqu'à ce que celui-ci soit éliminé. Cette réaction se produit sous l'effet d'un mélange de dihydrogène et de méthane. Les observations montrent ainsi que l'évolution de la microstructure est dominée par les effets de l'hydrogène sur le carbone mal structuré. Ce ne sera plus le cas par la suite.

En conclusion, les mesures optiques rendent compte de l'état de surface de l'échantillon dont la manifestation essentielle est la chute de réflectivité qui suit la phase de carburation. Grâce à la microscopie électronique nous avons pu expliquer ce comportement au travers de la formation d'une couche allotropique de carbone mal structuré. Les deux méthodes apportent des informations spécifiques macroscopiques pour l'une, locales et structurales pour l'autre. Elles sont complémentaires : dès lors que la réflectivité a permis de repérer quand les évènements se produisent et à quels stades des examens plus approfondis sont nécessaires, le MET détermine où ces évènements se produisent et, dans une large mesure, pourquoi.

5.5 Les tubes et leurs germes

Les signaux optiques ne montrent aucune variation au cours de la synthèse. Ils ne sont pas sensibles à l'évolution des germes et des tubes, ce qui est attendu au vu de la différence d'échelles entre les germes, les tubes et la longueur d'onde utilisée (632,8 nm). C'est pourquoi la suite de l'analyse microstructurale en fonction de la nature du support et du temps de synthèse ne porte que sur des résultats de microscopie électronique.

5.5.1 Définition du type de germe supprimer

Nous considérons qu'un germe de nanotube est la partie coiffant une particule catalytique d'une structure graphitique tubulaire fermée, de longueur comparable au diamètre de la particule. Nous avons identifié deux types de germes (figure 5.11) :

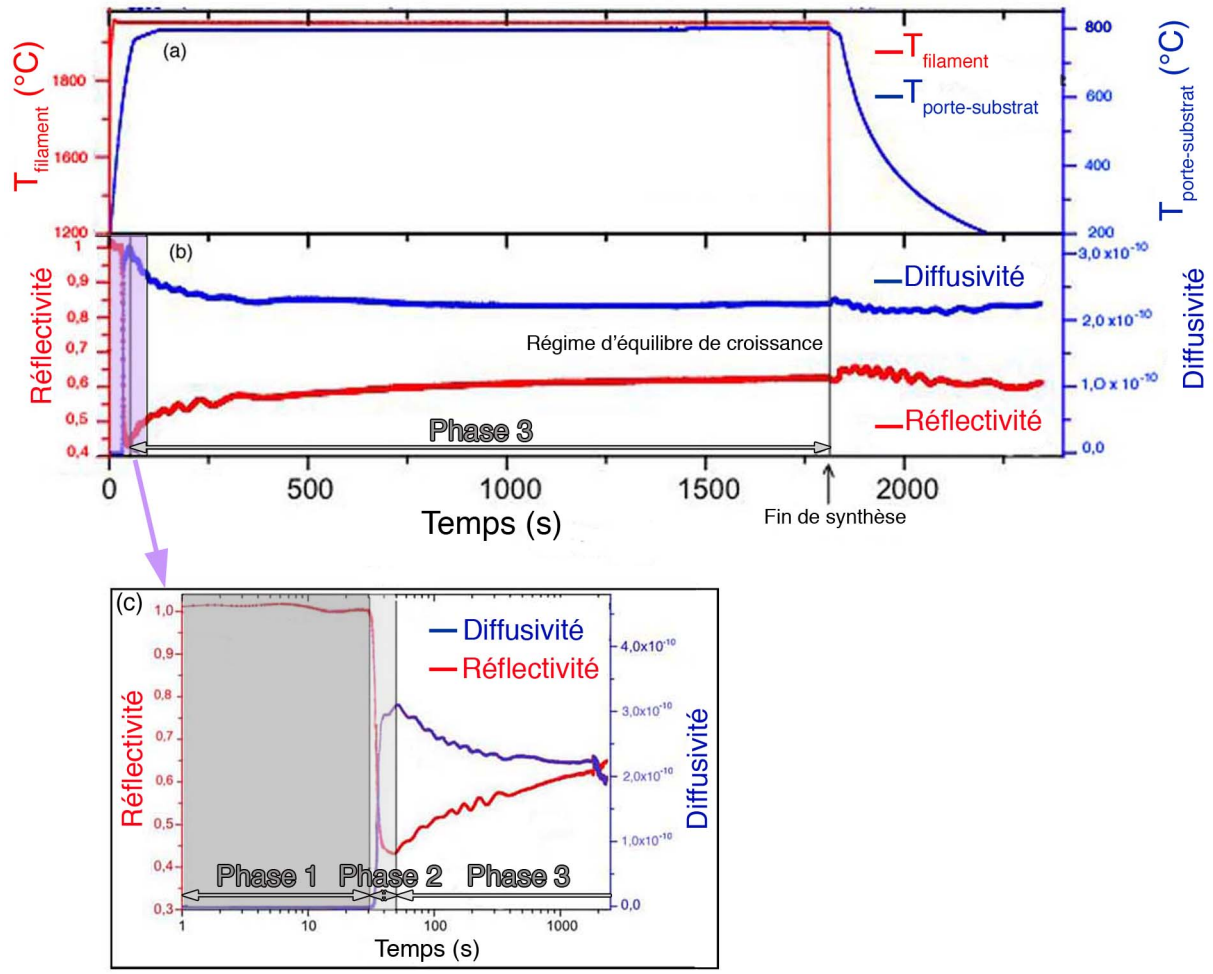


FIGURE 5.8 – *(**a**) : Température du filament et du porte-substrat au cours du temps. L'inertie de la température de consigne du filament et du porte-substrat. A t = 0 s le chauffage du filament et celui du substrat commencent. Le filament atteint la température de 1950℃ en 10 s, tandis que le porte-substrat ayant un temps de réponse plus élevé, n'atteint sa température de consigne de 800℃ qu'au bout de 65 s. Ainsi la durée de stabilisation de la température de la surface du substrat se situe entre 10 s et 65 s. (**b**) et (**c**) : Identification des différentes phases par réflectivité et diffusivité optiques d'une synthèse de 30 mn à partir d'une couche mince de cobalt de 1.5 nm sur un substrat de silicium oxydé thermiquement. 1èrephase de t = 0 s à t = 30 s. 2ème phase de (t = 30 s, $T_{porte\text{-}substrat}$ = 550℃=$T_{réactivité\ métal/C}$) à (t = 40 s, $T_{porte\text{-}substrat}$ = 640℃), et la dernière phase de t = 40 s à t = fin de synthèse.*

– ceux d'un diamètre quasi égal à celui de la particule que nous nommerons germes parallèles.
– ceux coiffant la particule d'un chapeau d'un diamètre inférieur à la particule, et que nous appellerons germes perpendiculaires.

De leur côté, les tubes se présentent sous les deux mêmes configurations – perpendiculaire et parallèle – que celles des germes. Par la suite nous utilisons les mêmes notations pour les tubes et leurs germes. Il convient de noter qu'une particule porte souvent un seul

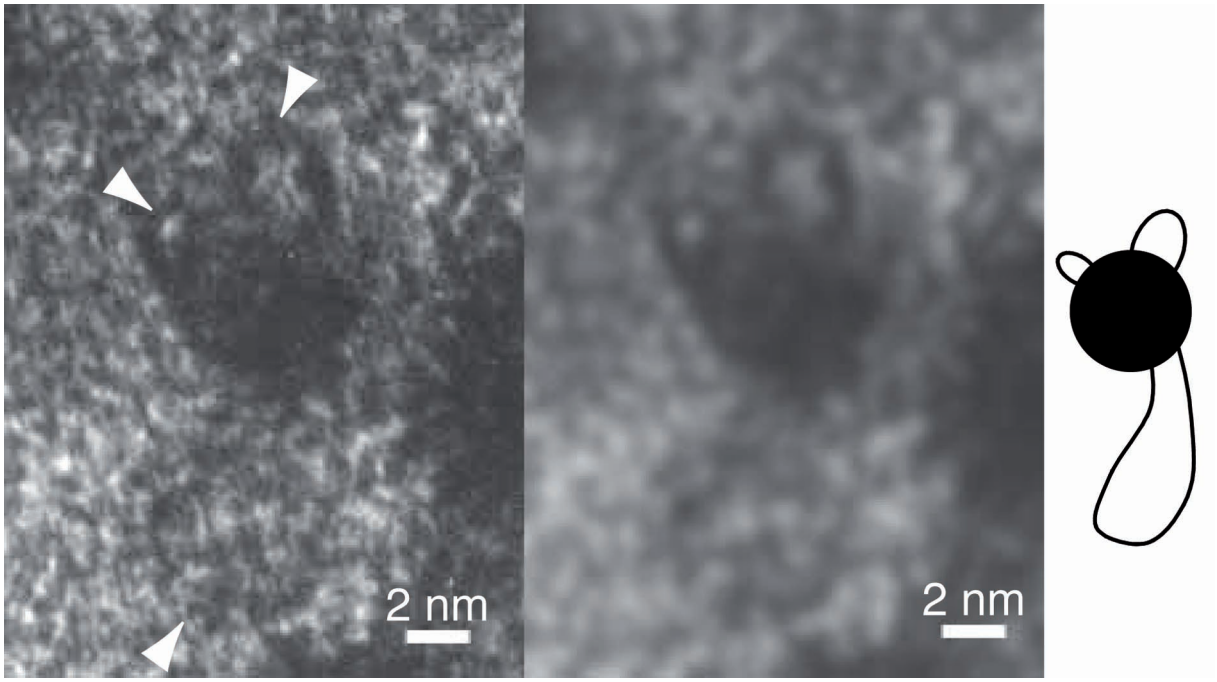


FIGURE 5.9 – *Image MET de trois germes sur une même particule. Au milieu l'image filtrée par un flou gaussien. A droite un schéma de la particule et des germes.*

germe mais nous avons pu en observer jusqu'à trois sur une même particule (figure 5.9). En revanche, nous n'avons pas observé plusieurs tubes émergeant d'une même particule. Par ailleurs, les germes ne présentent pas toujours des parois bien droites. Comme le montre la figure 5.10, les parois des germes présentent parfois plusieurs défauts de par leurs irrégularités.

Comme le montre la figure 5.11, dans un germe parallèle la feuille de graphène est bien tangente à la particule, tandis que dans le germe perpendiculaire elle est quasi-perpendiculaire à la surface de la particule. Ces deux types de germe diffèrent évidemment par le rapport de leur diamètre d_g sur celui de la particule d_p. Ils sont bien en accord avec ceux observés par différents groupes [57, 64, 147, 148]. En nous fondant sur leur aspect morphologique, nous avons fixé le rapport séparant d'un type de l'autre à 0,75. En-dessous de ce rapport les germes sont considérés perpendiculaires et au-dessus parallèles. Un germe parallèle ne peut alors être confondu avec un germe perpendiculaire même s'il est incliné par rapport au faisceau, car la réduction de son diamètre par rapport à la particule, de l'ordre de quelques nanomètres, respecte ce critère de 0,75 (cf. la remarque ci-dessous) (figure 5.12). En outre, il convient de remarquer que nous ne pouvons pas observer l'ensemble des germes car les particules métalliques, par leur pouvoir absorbant, masquent la présence des germes si les deux sont alignés dans la direction de projection. Le seul moyen de les distinguer serait d'observer attentivement chaque particule en très haute résolution, ce que nous n'avons pas fait pour deux raisons : l'observation en très haute résolution avec les microscopes utilisés altérerait rapidement les germes et l'analyse d'un grand nombre de particules serait trop longue sans garantie de succès.

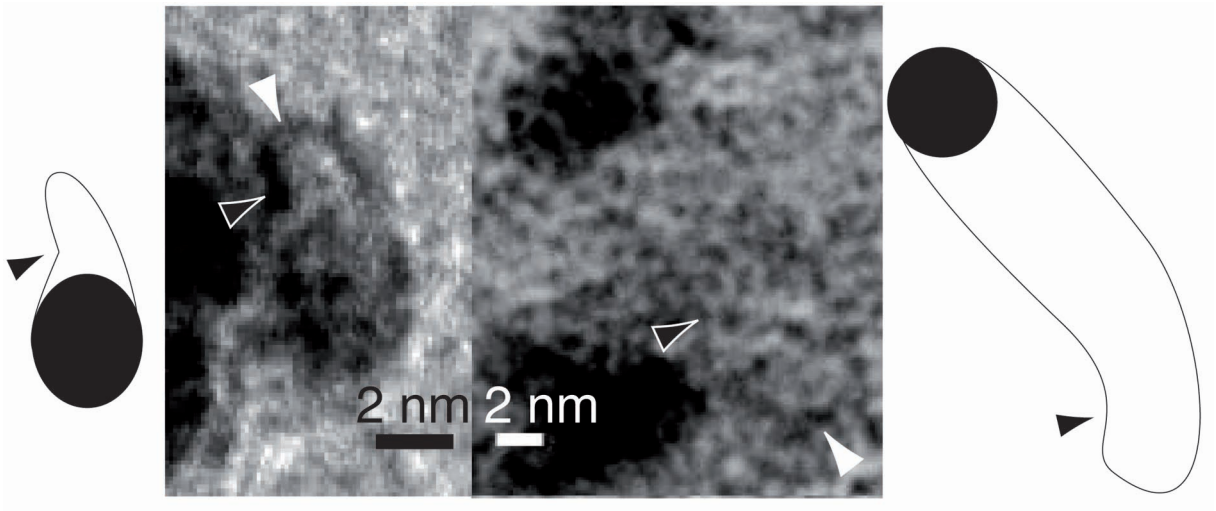


FIGURE 5.10 – *Image MET de germes comportant des défauts, et leur représentation graphique. Les flèches blanches pleines indiquent les bouts des germes, tandis que les flèches noires à contour blanc indiquent la présence de défaut.*

Remarque *Un germe étant fermé à son extrémité, son diamètre va en décroissant vers l'extrémité. Lorsque la décroissance est très rapide, comme c'est le cas d'un germe parallèle, il se peut que les bords de ce germe ne soient pas parallèles aux points de tangence avec la particule. Cette configuration est difficile à distinguer de celle du germe ayant poussé dans la périphérie de la particule, dont le diamètre est de l'ordre de, mais inférieur à, celui de la particule. Après avoir estimé les rapports (diamètre de germe/ diamètre de particule) pour des germes apparemment parallèles, nous avons constaté que ces derniers pouvaient présenter des rapports aussi faible que 0,75. A cette valeur que nous choisissons comme rapport critique entre les germes parallèles et perpendiculaires, correspondent des germes parallèles dont l'inclinaison maximale de la tangente à la particule par rapport à l'axe médian est de 60° quelle que soit la taille de la particule (si d est le diamètre de la particule* $\alpha = \arctan(\frac{\sqrt{d^2-(\frac{d}{2}-0{,}25d)^2}}{0{,}25d} = \frac{\sqrt{0.1875}}{0.25}) = 60°$).

De plus parmi les germes parallèles, nous observons des germes boursoufflés, comme sur l'exemple de la figure 5.11, souvent avec un détachement de la feuille de graphène de chaque côté de la particule et non d'un seul côté comme sur la figure. Aucun des tubes à faible nombre de parois (1 à 4 parois) observés se présente sous cette configuration. Une feuille de graphène détachée de la particule ne s'y réassocie probablement plus car la feuille de graphène seule est stable. Ces germes sont vraisemblablement inactifs. Par la suite nous excluons ce type de germes de nos études statistiques.

Protocole de mesure des germes Afin de réduire la dégradation des échantillons par le faisceau d'électrons, les photos ont été acquises majoritairement à 120 kV. De plus, comme il arrive que le carbone se regroupe autour des particules ou que des germes

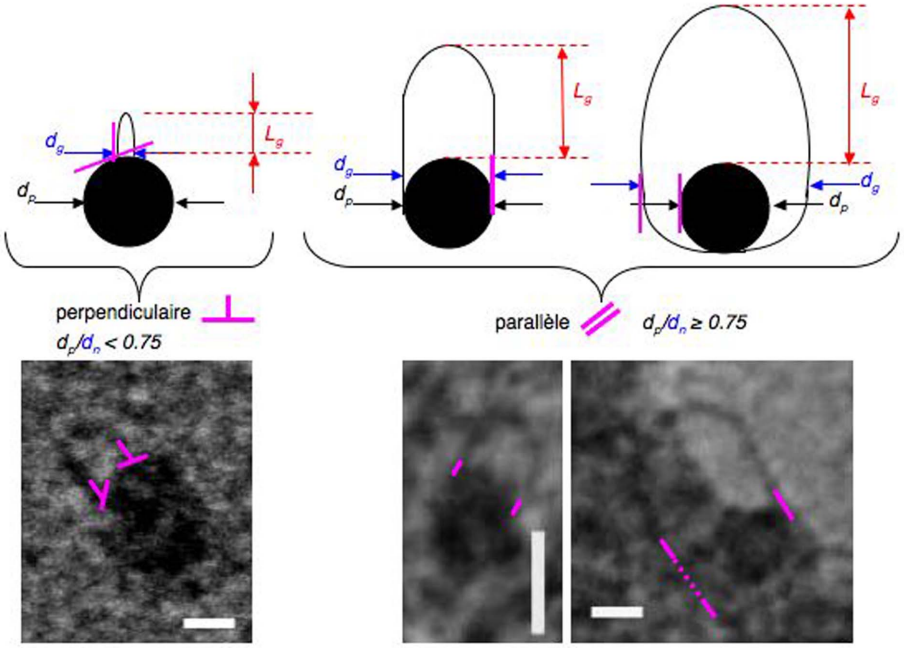


FIGURE 5.11 – *Différents types de germes observés, et les grandeurs mesurées (d_p, d_g et L_g). En bas, image MET de chaque configuration. Parmi les deux configurations de germe parallèle nous distinguons à droite un germe boursoufflé. Les barres d'échelle représentent 2 nm.*

croissent lors de l'observation d'une zone pendant plus de dix secondes, les images ont été prises rapidement et aléatoirement dans différentes zones des échantillons. Ainsi dans la majorité des cas les observations n'ont pas été réalisées à la focalisation de Scherzer à l'aplomb des franges noires suivant la méthode décrite au chapitre 2. Nous prenons en compte l'erreur induite par la défocalisation en nous basant sur la simulation de la figure 2.7, soit une erreur au plus de 16% inférieure ou de 20% supérieure à la mesure réelle. Ainsi ce type de mesure ne nous permet pas d'étudier la jonction entre la feuille graphitique et la particule catalytique. Pour ces raisons nous considérons par la suite que les tubes composés de 1 à 3 parois sont des Tubes à Faible Nombre de Parois, que nous désignons, TFNP, ceux de diamètre externe supérieur à 10 nm, MW, et ceux intermédiaire MWM (Multifeuillet à taille Moyenne).

Empoisonnement d'une particule La particule catalytique peut s'empoisonner de différentes manières. Une coquille – feuille graphitique bien structurée enrobant la particule catalytique – est un signe d'empoisonnement de la particule car elle sert de barrière à l'alimentation en carbone, gelant ainsi la croissance car le graphène est inerte. La feuille ne peut donc évoluer vers un tube. Ces coquilles sont majoritairement observées sur les grosses particules mais les plus petites en sont également munies [57, 147]. Les coquilles peuvent être plus ou moins développées à l'état soit de germe de nanotube (germe gelé ou encore appelé coquille de germe) soit de coquille bien lisse (coquille sans chapeau). Comme rapporté par Hofmann et al. [149], la particule peut aussi s'empoisonner par variation de composition chimique. Ces auteurs démontrent par la même occasion que certaines par-

ticules sont plus aptes à la catalyse que d'autres.

En conclusion les germes que nous observons ont pu être gelés soit avant l'arrêt de la synthèse, soit lors de son arrêt. Il convient de souligner que ces deux types de germes, qui ne peuvent être discriminés par observations ex-situ, sont traités comme une seule entité dans la suite de cette étude.

5.5.2 Evolution des germes au cours de la synthèse

Les dimensions du système germe - particule associée Notons tout d'abord que les particules ayant donné naissance aux germes peuvent prendre n'importe quelle taille à l'intérieur de la distribution globale. Autrement dit, quelle que soit sa taille une particule est potentiellement candidate à la formation d'un germe, et ce, quelle que soit la durée de synthèse. De plus nous observons parfois plusieurs germes sur une même particule indifféremment de sa taille et du temps de synthèse. Toutefois nos investigations n'indiquent pas qu'une particule pourrait engendrer plus d'un tube.

D'après l'observation in-situ de Rodriguez-Manzo et al. [59, 150] les tubes multifeuillets ne s'épaississent pas par superposition de peaux les unes sur les autres mais ils poussent de manière quasi instantanée (de l'ordre de 0,04 s, limité par la vitesse d'acquisition de la caméra) à épaisseur de paroi constante à partir de germes multifeuillets. Bien que l'observation sous faisceau d'électrons ait été réalisée dans des conditions assez éloignées de celle de la synthèse HFCVD, il est raisonnable de penser que ce résultat est assez général. En effet, d'autres expériences de croissance de tubes, comme celles de multifeuillets en bambou dans un MET environné [60, 151] ont été effectuées et, à notre connaissance, aucune n'indique qu'un germe monofeuillet ait donné lieu à une structure multifeuillet. Nous admettrons donc que les germes à un feuillet sont des germes de tubes monoparois et ceux à plusieurs feuillets des germes de tubes mutifeuillets.

Longueur des germes Les germes sont vus en projection et leurs longueurs mesurées sont toujours inférieures ou égales aux longueurs réelles. Seuls les germes inclinés par rapport à la normale au substrat sont visibles (figure 5.12). Toutefois les germes horizontaux ont moins de chances de pousser librement à cause du contact avec le substrat. Rien n'indique par ailleurs que les grandeurs caractéristiques des germes puissent varier en fonction de leur direction de croissance par rapport au substrat.

Remarque *L'insert de la figure 5.6 montre en section transverse, un germe dont le chapeau fait face au support de silice. Ce germe a pu commencer à croître soit à l'opposé de la surface de silice puis il s'est retourné sous l'effet d'interactions non identifiées, soit il a effectivement commencé à croître en s'appuyant sur la surface de silice. Cette deuxième proposition suppose que la force de germination de la feuille de graphène soit suffisamment grande pour repousser la particule.*

Les mesures effectuées à tous les temps de synthèse indiqués au paragraphe 5.2 montrent que la longueur de germe est indépendante de la taille de la particule. Nous en donnons deux exemples à 2 mn (figure 5.13a-b) et 30 mn (figure 5.13c-d). Les longueurs des germes

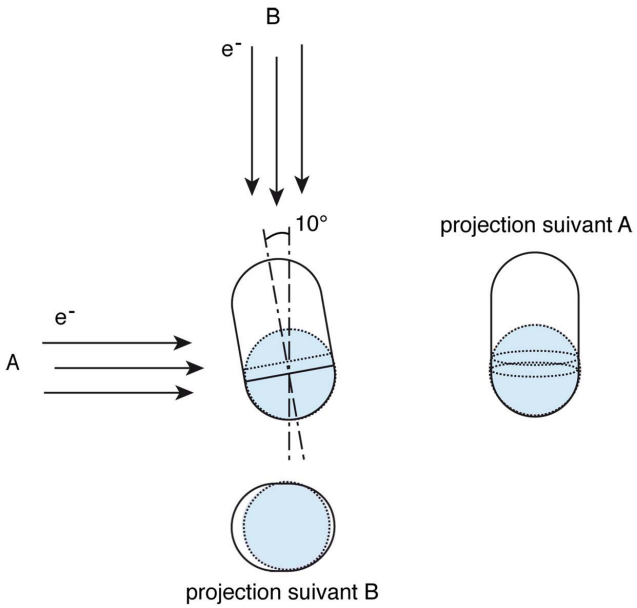


FIGURE 5.12 – *Projection d'un germe incliné de 80° par rapport au faisceau d'électron (projection A) et de 10° (projection B). Cette représentation aide à se représenter l'image acquise en MET d'un germe incliné par rapport au faisceau d'électrons. Quelle que soit l'inclinaison d'un germe parallèle sa projection sur un plan ne le transforme pas en un germe perpendiculaire.*

sont portées en abscisse et les diamètres des particules en ordonnée.

Ces figures montrent de surcroît que la distribution en longueur est très fortement renforcée en dessous d'une valeur d'environ 5 ± 1 nm, et ce indépendamment de la taille des particules et du temps de synthèse. L'examen des figures 5.13b et 5.13d nous permet de constater que le nombre cumulé de germes cesse pratiquement d'augmenter après cette valeur critique (cette propriété s'applique au cas de germes supportés par une même particule). Si les germes étaient formés au même instant et s'ils croissaient à la même vitesse le pic se déplacerait avec le temps, mais ce n'est pas le cas. Si maintenant les germes étaient produits avec une fréquence indépendante du temps, nous obtiendrions un plateau. L'existence d'une discontinuité à 5 nm environ dans la distribution de longueur et le fait que cette discontinuité soit indépendante du temps de synthèse suggèrent donc que dans leur grande majorité, les germes sont inactivés aussitôt après leur naissance. Il apparaît une longueur critique à partir de laquelle le germe est quasi certain de se transformer en tube. Cette longueur critique se situe autour de 5 nm. Et les germes au-delà de cette longueur critique se font rares bien qu'ils soient plus faciles à repérer en MET de par leur longueur considérable (jusqu'à 25 nm).

Nous notons que le nombre cumulé de germes en fonction de la longueur cumulée de germes sur une même particule (figure 5.13b et 5.13d en tirets) ne présente pas de plateau. Ceci signifie que la longueur des germes cumulée sur une même particule n'est pas critique, et donc le nombre d'atomes de carbone par particule ne l'est pas non plus. C'est bien la longueur propre d'un germe qui est la grandeur critique, et non le nombre d'atomes composant le germe.

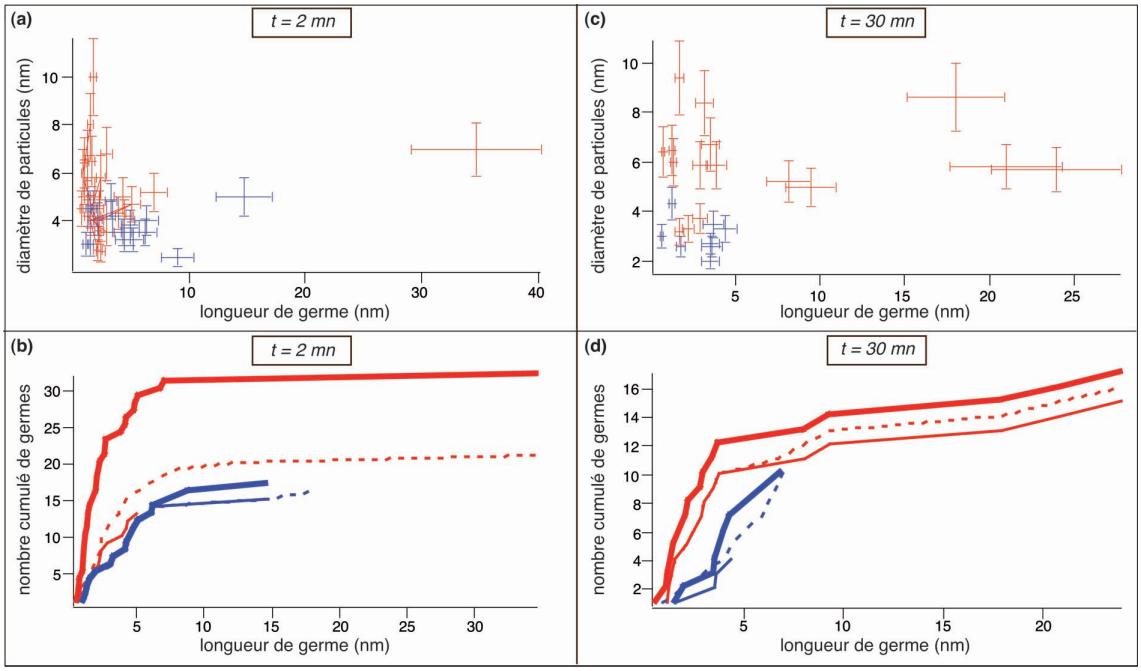


FIGURE 5.13 – *(**a**) et (**c**) Relation entre le diamètre de la particule et de la longueur du germe après 2 mn et 30 mn de synthèse pour les supports Si_3N_4 en rouge et $Si0_x$ en bleu. (**b**) et (**d**) Nombre cumulé de germes en fonction de la longueur de germe. Les courbes pleines épaisses comptent chaque germe individuellement qu'il soit seul ou accompagné d'autres germes sur la particule. Les courbes pleines fines portent sur les particules à un seul germe. Enfin, pour les courbes en tirets, c'est la longueur cumulée de germes portés par une même particule qui figure en abscisse.*

Evolution de la morphologie Nous rappelons ici qu'à fin de simplification, nous ne nous intéressons qu'aux tubes mono- bi- et tri-feuillets (les conditions d'observation ne permettent pas en effet de distinguer le nombre de feuillets des petits tubes). La configuration de germe, parallèle ou perpendiculaire, est indépendante de la taille de la particule. Les deux types de germes sont présents tout au long de la synthèse quelle que soit la nature du support. Ils croissent seuls ou à plusieurs sur une particule. Notre étude montre que leur densité augmente (pour atteindre un maximum à 2 mn) pour diminuer ensuite, tandis que la majorité des germes est d'abord perpendiculaire puis la tendance s'inverse au cours du temps (tableau 5.1). Le comportement dans le temps ne diffère qu'assez peu selon la nature du support.

Tout au long de la synthèse, la dispersion en taille des particules donnant un germe et celle donnant des tubes se recouvrent et ce indifféremment de la nature du support. Par ailleurs, nous avons vu que les caractères parallèles ou perpendiculaires sont communs aux germes et aux tubes. Ainsi nous pouvons supposer que les germes observés sont représentatifs de la croissance des tubes, et nous nous appuierons sur nos analyses statistiques des germes – actifs ou inactifs – lors de la discussion de la croissance des tubes.

Le tableau 5.1 montre que quelle que soit la nature du support nous observons la même transition depuis majoritairement perpendiculaire vers majoritairement parallèle,

mais à des moments différents de la synthèse. Sur les supports en Si_3N_4, la configuration perpendiculaire de germes et de tubes domine jusqu'à 2 mn environ, ensuite la dominance s'inverse, alors que sur les supports en SiO_x cette transition se produit après 40 s. La cinétique est donc plus rapide sur les supports de SiO_x que sur celle de Si_3N_4.

Cette variation des configurations, de même que la faible augmentation du diamètre moyen des tubes, ne nous permet pas de comprendre pourquoi le diamètre global des germes est supérieur à celui des tubes. Il se peut que ces gros germes sont inactifs.

Il convient toutefois de noter que la proportion de MWM augmente considérablement avec la durée de synthèse, et celle de MW un peu. Les statistiques du tableau 5.1 incluent que les TFNP et MWM.

Relation entre la longueur et la morphologie Pour une même taille de particule, les germes parallèles sont globalement plus longs que les germes perpendiculaires quel que soit le temps de synthèse et la nature du support. Pourtant, à taille de particule égale et à cinétique de germination identique pour les deux types de germe, le germe perpendiculaire, qui propulse nécessairement un tube de plus petit diamètre comportant moins d'atomes, devrait être plus long qu'un germe parallèle (ayant de par sa morphologie la même taille que la particule). Mais notre observation de germes parallèles plus longs que les perpendiculaires, suggèrent que la cinétique de germination est plus lente pour les germes perpendiculaires que parallèles.

En conclusion, nous retiendrons que la distribution en taille de germes est assez aléatoire, qu'ils n'ont pas tendance à s'allonger au cours du temps, mais que leurs longueurs demeurent sous un seuil critique d'environ 5 nm et ne dépend pas de la taille de la particule. Par ailleurs les germes parallèles sont globalement plus long que ceux perpendiculaires.

Les densités de tubes et de germes Elles varient au cours de la synthèse. La densité des tubes monoparois augmente dans les deux premières minutes et diminue ensuite au cours de la synthèse, tandis que les germes se font plus rares avec l'avancement de la synthèse, avec une densité maximale locale de 6 germes/μm^2. Quel que soit le temps de synthèse la densité des germes longs, de longueur supérieur à 5 nm, est beaucoup plus faible que celle des germes courts (figure 5.13). En revanche il est difficile de comparer les densités de tubes et de germes, de par la différence considérable d'échelle (longueur micrométrique des tubes et nanométrique des germes).

De même nous constatons une dépopulation des sous-produits de synthèse : le carbone désordonné (figure 5.4), les tubes multifeuillets à gros diamètre et les filaments (figure 5.14). Chacun de ces éléments possède une cinétique propre :

- A 40 s le substrat porte énormément de sous-produits (figure 5.4) qui ont largement disparu au bout de 2 mn. Il reste alors encore du carbone désordonné que nous ne pouvons pas voir directement, mais que nous pouvons mettre en évidence localement grâce à l'amas de carbone qui se forme autour des particules sous irradiation électronique. Ce carbone désordonné est accompagné de filaments et de tubes multifeuillets (figures 5.14a-d). Nous tenons à rappeler que dès 1955 Hofer et al.[152] ont signalé la présence d'une structure bifilamentaire ou tubulaire bien développée après carburation par Co à 390°C et dont ils ont fourni des observations en MET.

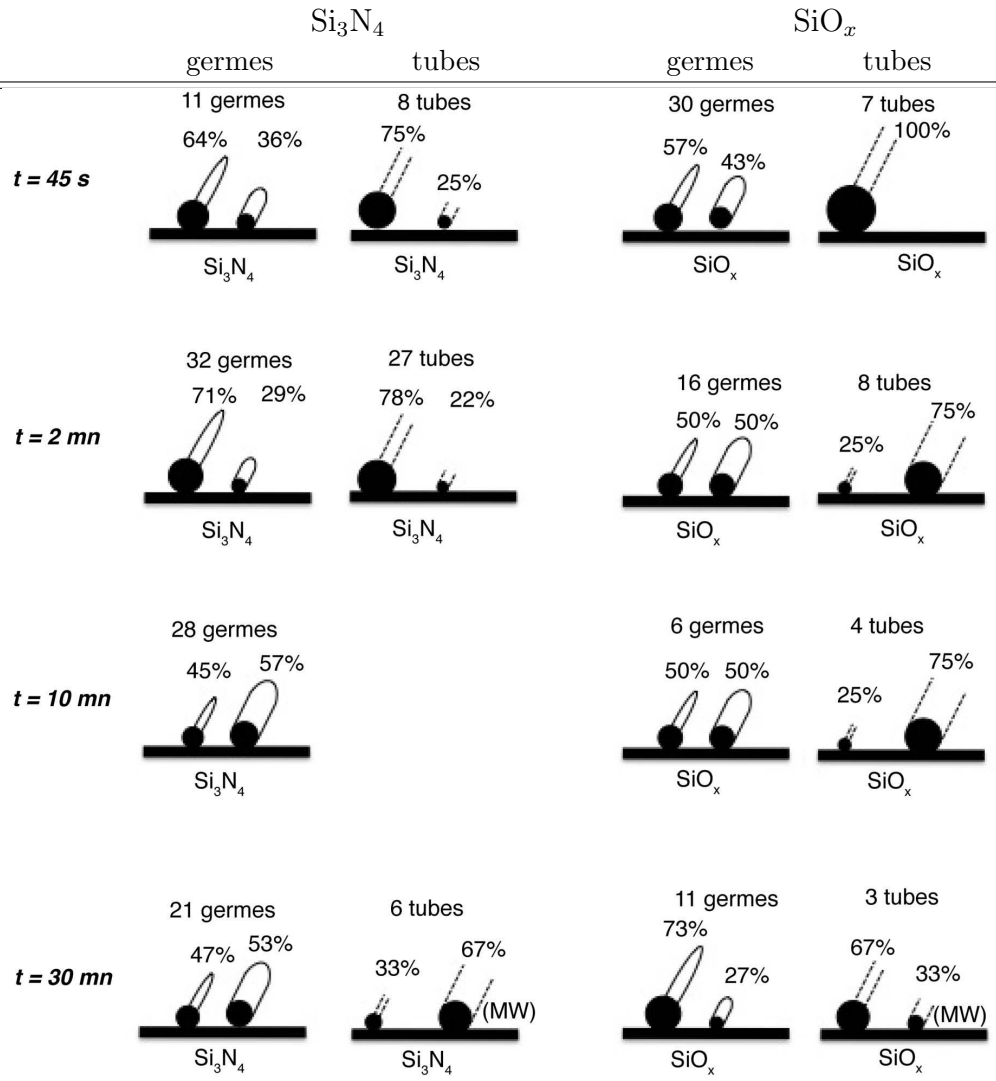


TABLE 5.1 – *Types de germes et de tubes à différents instant de la synthèse et pour les deux supports. Pour chaque cas sont indiqués les nombres de germes et de tubes décomptés.*

– Après 2 mn de synthèse c'est au tour des filaments de carbone de disparaître de manière perceptible (figure 5.14a et 5.14b). Nous observons également que les parois externes de quelques multifeuillets et monoparois disparaissent suggérant un processus de destruction chimique [146, 153] favorisé par les défauts structuraux de tubes, tel un rétrécissement de diamètre (figure 5.14d*(iii)*).

Ainsi la destruction chimique par l'hydrogène commence dès le début de la synthèse agissant sur le carbone le plus désordonné jusqu'en fin de synthèse des tubes.

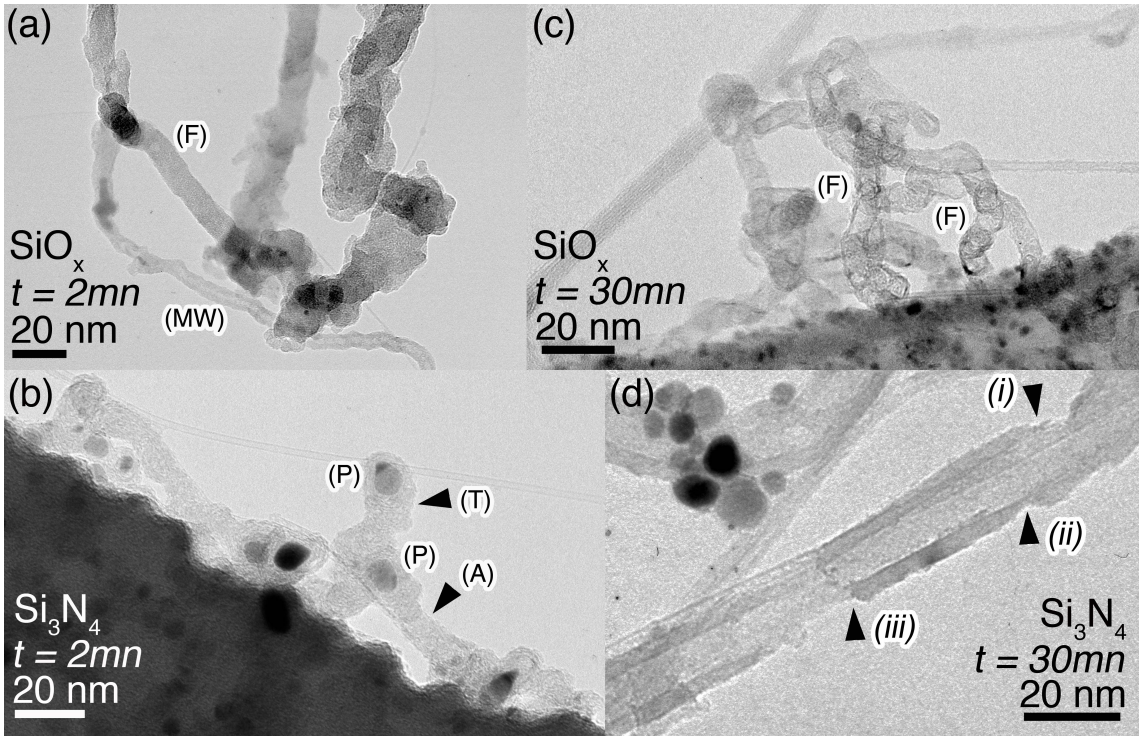


FIGURE 5.14 – *Image MET de sous-produits à différents temps de synthèse. (**a**) Filaments de carbone (F) et un tube multifeuillet (MW) mal structuré. (**b**) Filaments de carbone (F) cristallisée sous forme d'empilement de tasses (T) avec des parties amorphes (A) et leurs particules (P). (**c**) Filaments creux sous forme de multifeuillets. (**d**) Tube multifeuillet détruit chimiquement par l'hydrogène atomique. Les flèches* (i) *et* (ii) *indiquent une attaque chimique par les feuillets externes vers les feuillets internes et la flèche* (iii) *celle du perçage du tube totale jusqu'à la cavité du tube.*

5.6 Discussion

Dans ce chapitre nous avons discuté :
- la structure des particules et leur organisation,
- les mesures optiques,
- l'activité ou non des germes,
- les sous produits de synthèse.

Ici nous abordons l'évolution des différents produits carbonés. Comme nous avons vu que la morphologie et le diamètre des tubes suivent celles des germes, il est plus commode de fonder cette discussion sur les propriétés des tubes qui découlent de celles des germes, afin d'expliquer comment et pourquoi les proportions des produits de synthèse varient au cours du temps.

La diminution des produits de synthèse avec le temps s'apparente à un mécanisme décrit par des groupes travaillant sur des synthèses CVD de diamant [146, 154] et plus tard de nanotubes [153]. C'est le mécanisme d'attaque par l'hydrogène du carbone amorphe et des tubes.

Rappelons tout d'abord que dans nos expériences la proportion d'hydrogène introduite

via le dihydrogène (91%) et le méthane (9%) est constante lors de la synthèse. L'hydrogène atomique provenant de la décomposition de ces gaz consomme les composés solides carbonés. Remarquons cependant que tous les produits ne sont pas attaqués de la même façon. L'hydrogène réagit préférentiellement avec les sous-produits mal structurés qui, de par leurs liaisons pendantes, sont les plus faciles à attaquer. C'est pourquoi nous observons une disparition considérable des sous-produits entre 40 s et 2 mn de synthèse tandis que les densités de germes et de tubes continuent d'augmenter. A mesure que les objets mal structurés disparaissent, de l'hydrogène atomique est rendu disponible pour attaquer des objets mieux structurés comme les tubes. Pour les mêmes raisons que précédemment, nous pensons que la réaction prend son origine sur les quelques défauts structuraux dispersés le long des tubes et aux bouts de ceux-ci. Ces défauts sont des heptagones et pentagones introduits dans la feuille graphitique qui induisent respectivement une courbure concave ou convexe, et qui génèrent un coude par paire d'hepta- et pentagone [155]. Nous observons que la densité des TFNP diminue plus rapidement que celle des MWM. Ces résultats sont à l'évidence cohérents avec le mécanisme décrit ci-dessus puisque que pour éliminer un tube, il faut d'autant plus d'hydrogène que le tube comporte de parois. La disparition de 2 ou 3 feuillets externes (figure 5.14) depuis les tubes MWM n'est en effet pas perceptible, sauf à observer une attaque locale, alors que les tubes TFNP qui nous intéressent sont consommés. De plus nous constatons que quel que soit le support, le diamètre moyen des tubes TFNP augmente jusqu'à 2 mn de synthèse pour atteindre 1,7 nm sur Si_3N_4 (2 nm sur SiO_x). A cet instant beaucoup de carbone mal organisé subsiste, qui est attaqué préférentiellement par l'hydrogène atomique. Ensuite la taille des tubes décroît à 1,3 nm sur Si_3N_4 (1,2 nm sur SiO_x) après 10 mn de synthèse, car l'hydrogène ayant nettoyé la surface du carbone mal structuré s'attaque aux autres objets carbonés, les tubes. L'hydrogène attaque les feuillets externes des tubes d'abord aux endroits défectueux, d'où la diminution observée du diamètre moyen des tubes et de la densité de TFNP. A ce moment de la synthèse les mesures optiques n'indiquent aucun changement de réflectivité traduisant ainsi un régime stationnaire dans lequel l'attaque est équilibrée par la production de nouveaux tubes. Enfin après 30 mn les tubes continuent de se raréfier, tandis que le diamètre moyen des petits tubes atteint 2,7 nm sur Si_3N_4 (1,7 nm sur SiO_x).

Deux mécanismes peuvent conduire à ces évolutions :

1. les tubes sont détruits par l'hydrogène et il s'en fabrique de nouveaux,
2. les tubes ne sont pas attaqués par l'hydrogène car ils sont très bien cristallisés.

Le premier mécanisme intervient à l'évidence au cours de la synthèse puisque nous observons des germes quelle que soit la durée de la synthèse. En revanche il n'est pas possible de confirmer ou d'infirmer que les tubes bien structurés aient pu résister à la destruction par l'hydrogène.

L'accroissement du diamètre des tubes s'explique de deux manières :

- dans la distribution de tubes MWM, ceux de plus petits diamètres et donc de plus petit nombre de feuillets, sont pelés par l'hydrogène et passent dans la catégorie TFNP,
- l'élargissement de la dispersion en taille des particules offre la possibilité de croissance de tubes de gros diamètres.

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tenté d'identifier les différentes étapes de la croissance en arrêtant la synthèse et observant les évolutions microstructurales. Les différents stades de la synthèse, détectée par les mesures optiques couplées à des observations MET, ont permis de mettre en évidence la formation de carbone allotropique et le moment où la majorité de ces sous produits carbonés disparaissent. Par l'étude microstructurale au cours de la synthèse nous avons identifié le rôle inhibiteur de coalescence de la phase de carburation, permettant de limiter la taille des particules de cobalt s'organisant globalement en amas plus ou moins bien répartis suivant la nature du support. Par ailleurs nous avons identifié deux configurations de germe et de tube, parallèle et perpendiculaire, qui se forment indifféremment de la taille de la particule. L'évolution de ces configurations tend vers celle parallèle au cours de la synthèse. De plus concernant les germes, nous constatons une longueur critique des germes gelés et ce indépendamment des configurations, indiquant que tous les germes n'engendrent pas nécessairement des tubes.

Les sous produits se sont révélés être d'une grande importance dans l'interprétation de nos observations pour identifier le rôle de l'hydrogène, éliminateur du carbone. L'hydrogène atomique présent dans le réacteur, est identifié comme un régulateur de tous les produits carboné formés, commençant par éliminer les produits les moins bien cristallisés vers les mieux cristallisés.

Maintenant vérifions si l'hydrogène conserve son rôle primordial lors de l'ajout d'une monocouche de titane sous la couche de cobalt. C'est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 6

Rôle du titane

6.1 Objectif

Le groupe d'Anne-Marie Bonnot, à l'institut Néel de Grenoble, a constaté que le dépôt d'un film mince de titane préalablement à celle de cobalt promeut le rendement de production de nanotubes [156]. Dans ce chapitre nous cherchons, par une étude microsctructurale, à comprendre le rôle de ce film mince de titane dans le gain de croissance de nanotubes.

6.2 Démarche expérimentale

Pour identifier le rôle du titane, nous étudions les produits synthétisés par HFCVD à partir d'une épaisseur moyenne de métal de 0,5 nm, en faisant varier les proportions de titane et de cobalt déposées sur des supports en silice et nitrure de silicium, après 1 mn et 15 mn de synthèse. Le protocole de synthèse est semblable à celui suivi dans le chapitre précédent (voir chapitre 5 section 5.2), seul le procédé de dépôt métallique diffère. Cette différence provient du fait que quelques monocouches de titane sont déposées avant que le film mince de catalyseur – cobalt – soit évaporé. La chambre n'est pas remise à l'air entre les deux dépôts pour limiter l'oxydation du titane. Les synthèses sont conduites sous les conditions expérimentales suivantes :

- $t_{réduction}$ sous H_2 = 50 mn
- $T_{réduction}$ sous H_2 = 420℃
- proportion de gaz : CH_4(9,5%)/H_2(90,5%)
- $T_{filament}$ = 1950℃
- $T_{porte\text{-}substrat}$ = 800℃
- épaisseurs des différents métaux (e_{titane}, e_{cobalt}) et temps de synthèse ($t_{synthèse}$) :

e_{titane}	e_{cobalt}	$t_{synthèse}$	Nom attribué
	0,5 nm	15 mn	**Co5 (15')** [1]
0,1 nm	0,4 nm	15 mn	**Ti1/Co4 (15')**
0,2 nm	0,3 nm	15 mn	**Ti2/Co3 (15')**
	0,5 nm	1 mn	**Co5 (1')**
0,1 nm	0,4 nm	1 mn	**Ti1/Co4 (1')**

L'épaisseur de la couche de cobalt étudiée au chapitre 5 étant de 1,5 nm, elle ne permet pas une comparaison directe avec les bifilms d'épaisseur totale 0,5 nm. C'est pourquoi nous avons réalisé les échantillons Co5 (1') et Co5 (15') de 0,5 nm d'épaisseur. Ces différentes épaisseurs relatives de titane et de cobalt et les divers temps de synthèse nous permettent de comparer l'influence de la proportion de titane sur le rendement et la nature des tubes au cours du temps. Cette étude complète l'interprétation de l'organisation des particules sur les différents substrats, la morphologie des germes de tubes et l'évolution de la composition chimique.

6.3 Aspects et structures des particules catalytiques

La migration des cristallites à la surface du substrat est un phénomène complexe qui implique les interactions entre le métal, le support et l'atmosphère gazeuse et leurs effets sur les caractéristiques de démouillage du système métal-support, la forme des particules, la mobilité atomique et le regroupement d'atomes. Par exemple dans une atmosphère d'hydrogène, un catalyseur, peut [157] :

- se fragmenter,
- subir une modification de la physiosorption et la chimisorption par changement de son énergie de surface entraînant une reconstruction, et agissant ainsi sur son interaction avec le précurseur,
- subir des effets chimiques des ions hydrogène, qui influent sur les énergies de liaisons en surface en fonction de la température et de la pression, et affectant par conséquent son interaction avec le précurseur,
- soit inhiber son action en surface, soit provoquer une plus grande diffusion du carbone pendant la germination, les deux effets étant dus à la pénétration de l'hydrogène dans ses premières couches atomiques.

De plus ces phénomènes sont modifiés lorsque nous ajoutons un gaz carboné. Les phénomènes en compétition déterminent l'organisation des particules sur le support. Ils sont complexes. Il faudrait, afin de les comprendre, mener une étude à part entière qui sort des objectifs de ce travail. Ici nous nous centrons sur l'identification du rôle du titane dans la croissance des tubes en nous fondant sur l'aspect des particules, en particulier sur leur taille puisque celle-ci détermine le diamètre maximum des tubes. Nous nous focalisons ensuite sur la composition chimique des particules.

L'organisation et la morphologie des particules A partir d'un film de 1,5 nm de cobalt pur les particules de forme sphérique, s'organisent en amas sur les deux supports

(Si_3N_4 et SiO_x), formant en outre des petits chapelets sur Si_3N_4 (chapitre 5). Cette organisation n'est modifiée ni par diminution de l'épaisseur du dépôt de 1,5 nm à 0,5 nm, ni par l'ajout d'un sous-film de titane. De surcroît, les particules formées à partir d'un bifilm Ti/Co se présentent aussi sous forme sphérique au bout de 15 mn de synthèse. De par la faible épaisseur du film de départ, 0,5 nm, l'organisation en amas s'accentue au cours du temps.

La taille des particules Rappelons qu'avec un monofilm de Co de 1,5 nm (chapitre 5), *la distribution* en taille des particules est bimodale sur les supports Si_3N_4 après la phase de recuit, tandis qu'elle reste monomodale sur les supports SiO_x quelle que soit la durée de synthèse. Il n'en est pas de même d'un monofilm de Co pur de 0,5 nm où nous détectons cette bimodalité sur les deux supports après 1 mn de synthèse. Sur les supports de Si_3N_4, elle s'étend de 0,3 à 14,7 nm, et les pics de distribution sont centrés sur 5 et 13 nm. Sur ceux de SiO_x elle s'étend de 0,8 à 7,8 nm, et les pics de distribution sont centrés sur 1,1 et 3,3 nm.

Par ailleurs, après 1 mn de synthèse, pour des films de Co de 0,5 nm, la taille *moyenne* des particules dépend de la composition. Pour le cobalt pur, les tailles moyennes sont respectivement de 4 et 2,7 nm sur les supports de Si_3N_4 et SiO_x. Pour le bifilm Ti1/Co4 (1') les tailles moyennes diminuent à respectivement 3,5 nm et 2,1 nm. Notons dans ce cas que la distribution est monomodale.

Au bout de 15 mn de synthèse, pour une épaisseur totale initiale de métal de 0,5 nm, la taille des particules décroît sur les films sur Si_3N_4 tandis qu'elle augmente sur les bifilms SiO_x. En outre, la taille des particules augmente avec la proportion de titane. La dispersion en taille des particules est sensiblement la même pour Co5 (15') et pour Ti1/Co4 (15'), alors qu'elle se resserre dans Ti2/Co3 (15'). Ainsi au-delà d'une certaine proportion, dans notre cas 40% soit 0,2 nm, le titane semble augmenter la dispersion en taille des particules (figure 6.1).

En résumé, pour une épaisseur de 0,5 nm la nature du support n'influe pas sur la distribution des particules qui est bimodale, ce n'est pas le cas pour une épaisseur de 1,5 nm. Par contre en ajoutant un film de titane la distribution reste monomodale.

Structure des particules Elle est examinée par diffraction électronique. Comme vu dans le chapitre précédent, au départ d'un monofilm de cobalt pur de 1,5 nm, la majorité des particules possèdent la structure CFC du cobalt α. Il en va de même pour une monofilm de 0,5 nm de cobalt pur. En revanche, au départ d'un bifilm Ti/Co, les particules diffractent comme un composé amorphe.

6.4 Evolution de la morphologie et de la densité des germes au cours de la synthèse

Pour l'étude des germes et des tubes nous pratiquons le même protocole de mesure qu'au chapitre précédent (voir chapitre 5 section 5.5.1).

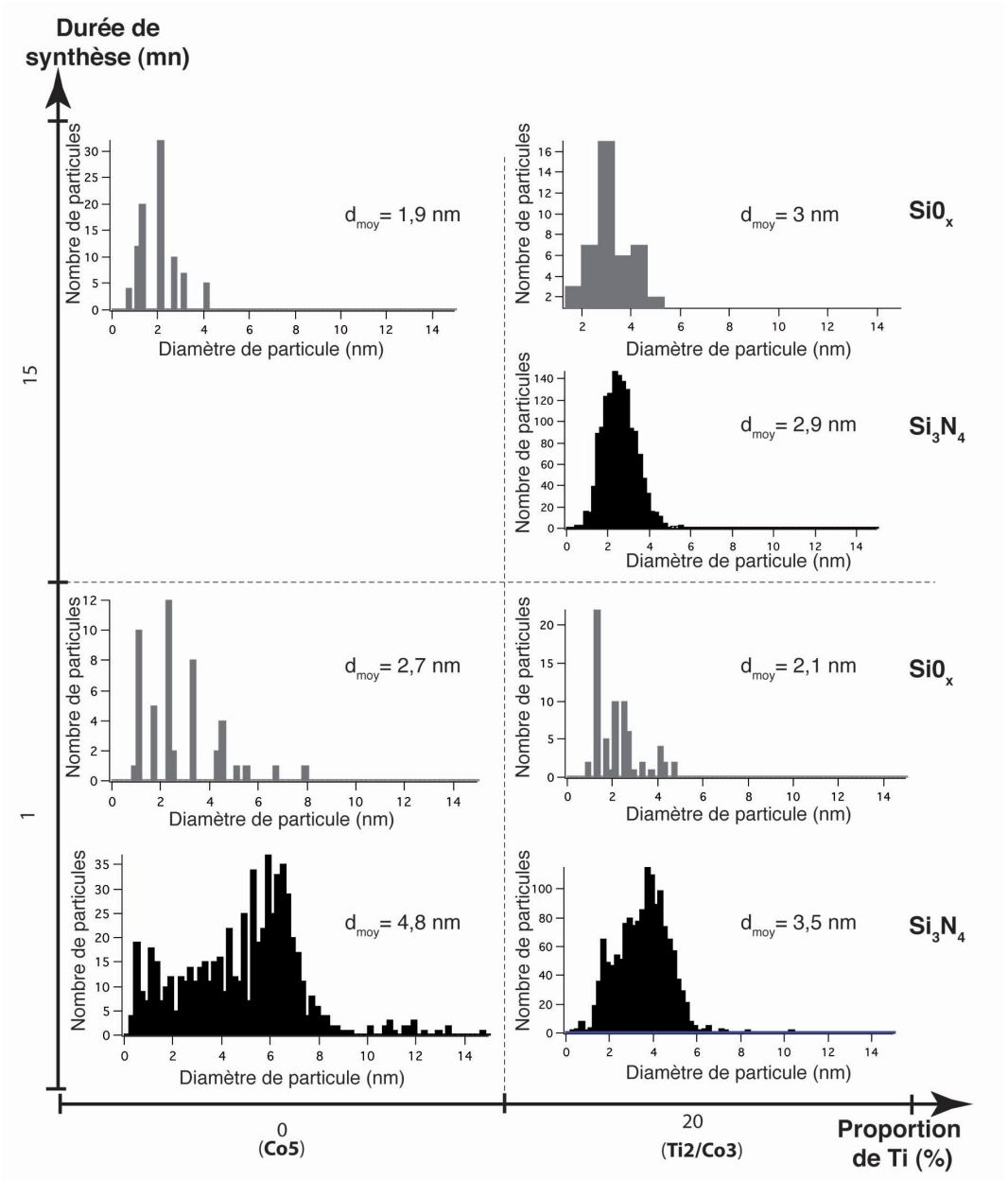


FIGURE 6.1 – *Histogramme de distribution en taille des particules (avec une erreur au plus de 0,5 nm sur la mesure) en fonction de la nature du support SiO_x et Si_3N_4, des épaisseurs de métaux et du temps de synthèse.*

Pour un monofilm de Co de 1,5 nm, nous avons vu que :
- il existe différentes morphologies de germes et de tubes : parallèle, perpendiculaire ou boursouflé,
- ces germes croissent à partir d'une taille de particule quelconque,
- suivant la durée de la synthèse une configuration, parallèle ou perpendiculaire, domine et ce, indépendamment de la taille des particules,
- pour une même taille de particule, les germes parallèles sont globalement plus longs

que les germes perpendiculaires,
- la distribution en taille des particules donnant des germes recouvre celle des germes,
- en terme de nombre de feuillets, il existe trois types de tubes : TFNP [2], MWM [3], MW [4],
- il existe une longueur critique de germes L_c.

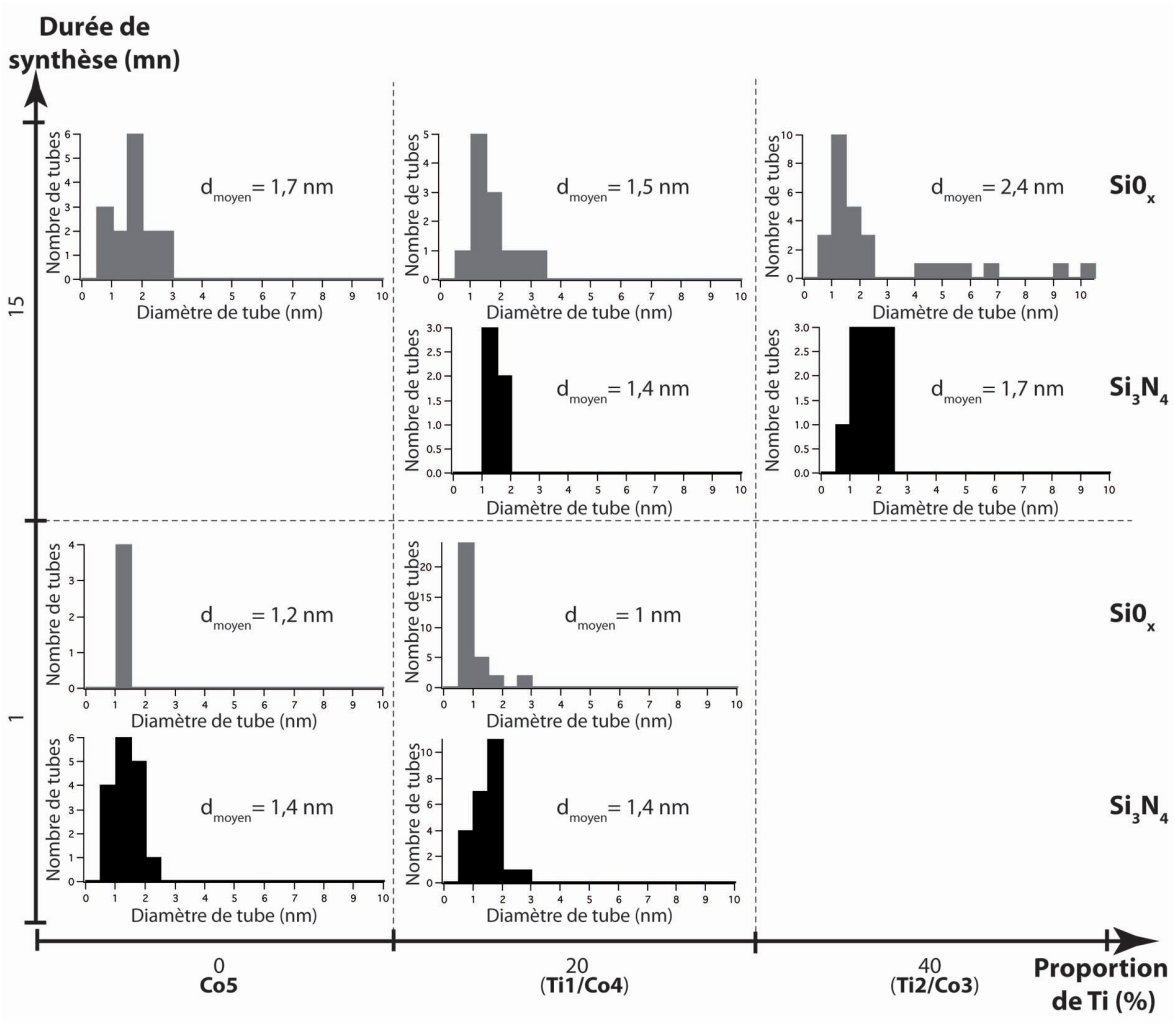


FIGURE 6.2 – *Histogrammes de la distribution en taille des tubes (avec une erreur de 0,3 nm sur la mesure) en fonction de la nature du support SiO_x et Si_3N_4, des épaisseurs de métaux et du temps de synthèse.*

Nous retrouvons ces résultats lors des synthèses de tubes effectuées à partir des bifilms Ti/Co. La longueur critique de germe L_c se situe autour de 6,5 nm (L_c autour de 5 nm pour un monofilm de 1,5 nm de Co).

2. Tube à faible nombre de parois, inférieur à 3.
3. Tube multifeuillet de diamètre externe inférieur à 10 nm.
4. Tube multifeuillet de diamètre externe supérieur à 10 nm.

La signature principale avec un bifilm Ti/Co est sa beaucoup plus grande densité de tubes quel que soit le temps de synthèse. Après 15 mn de synthèse, nous observons que la population des TFNP et MWM s'accroît pour le bifilm, tandis que pour le monofilm de Co de 0,5 nm, cette population se compose essentiellement des TFNP et quelques MW (> 10 nm). Ainsi à longue durée de synthèse l'ajout d'un film de titane favorise la croissance des TFNP mais aussi celles de tubes de diamètre supérieur, les MWM. Ce n'est pas le cas pour le monofilm de Co (0,5 nm) qui conserve une population majoritaire de TFNP (figure 6.2).

Pour une épaisseur initiale de 0,5 nm de Co pur ou de Ti/Co, les TFNP poussent à partir de petites particules que ce soit à une minute (diamètre de particule $< 1,5$ nm) ou à 15 minutes (diamètre de particule < 5 nm). Dans les deux cas, Co pur ou Ti/Co, après 1 mn de synthèse les tubes sont majoritairement des TFNP et leur taille moyenne se situe autour de 1 nm. Toutefois dans le cas des bifilms Ti/Co nous observons un léger élargissement de la dispersion en taille, mais cela reste aux limites des erreurs de mesures.

Pour les tubes comme pour les germes, après 1 mn de synthèse nous observons les deux configurations, parallèle et perpendiculaire, en proportions égales sur Si_3N_4 (sur SiO_x nous ne pouvons pas nous prononcer par manque de statistique significative), tandis qu'après 15 mn de synthèse, la configuration parallèle domine tout au cours de la synthèse.

6.5 La composition chimique des particules

Afin de localiser le titane, nous analysons la composition chimique locale des particules catalytiques par EDX et EELS en mode TEM, à l'aide du Tecnaï F20 au Groupe des Laboratoires de Thiais (GLT) avec Guillaume Wang et Eric Leroy, et STEM, à l'aide du Tecnaï F20 et du VGHB 501 au Laboratoire de Physique du Solide d'Orsay avec Nathalie Brun et Odile Stephan. Nous analysons les particules sur les supports SiO_x après des synthèses réalisées avec une épaisseur de 1,5 nm de Co après 2 mn et 42 mn. Nous comparons ces résultats obtenus à ceux concernant les particules issues de la synthèse Ti1/Co4 (15') sur un support de même nature, SiO_x.

6.5.1 Composition chimique des particules issues de synthèse avec du Co pur

Nous identifions les différents composés potentiels et évaluons leur détection par EELS.

Nous rappelons que le cobalt est déposé sur une membrane SiO_x, elle-même supportée sur une grille Mo. Ce système est mis à l'air ambiant, oxydant ainsi la couche de cobalt. Il subit ensuite la phase de réduction dans l'atmosphère réductrice d'hydrogène (H_2) à 420℃, où le cobalt est réduit partiellement ou totalement. Pour assurer la croissance des nanotubes, le système est ensuite porté à une température entre 800 et 950℃ ($T_{\text{porte-substrat}} = 800$℃ et $T_{\text{filament}} = 1950$℃) et le méthane CH_4 est introduit. De ce fait le système évolue dans l'atmosphère contenant du méthane, de l'hydrogène, de l'oxygène provenant de la phase de réduction, les radicaux qu'ils forment et les recombinaisons entre

ces différents éléments. Ainsi dans l'enceinte du réacteur les différents éléments présents sont : Co, Si, O, C, H et Mo (provenant de la grille MET).

A température ambiante les composés potentiels connus à l'état massif sont le carbure, l'oxyde et le siliciure de cobalt et son alliage avec le molybdène, et les composés ternaires [5] ($CoCO_3$, CoC_2O_4, $Co(OH)_2$, $Co(OH)_3$, $CoMoO_4$, CCo_3Mo_3, CCo_6Mo_6 et le silicate de cobalt Co_2SiO_4). Il s'avère toutefois que des composés, qui n'existent pas à température ambiante à l'état de solide massif, peuvent exister sous forme de nanoparticules. Ainsi nous avons vu dans le chapitre précédent que la structure du cobalt nanoparticulaire est CFC, tandis que c'est sa forme hexagonale qui est stable à l'état massif. Il convient de garder en mémoire qu'il n'existe pas de solution solide H/Co stable, et que le cobalt *peut* désorber l'hydrogène à basse température (environ 300K) de par sa faible liaison chimique avec l'hydrogène [157].

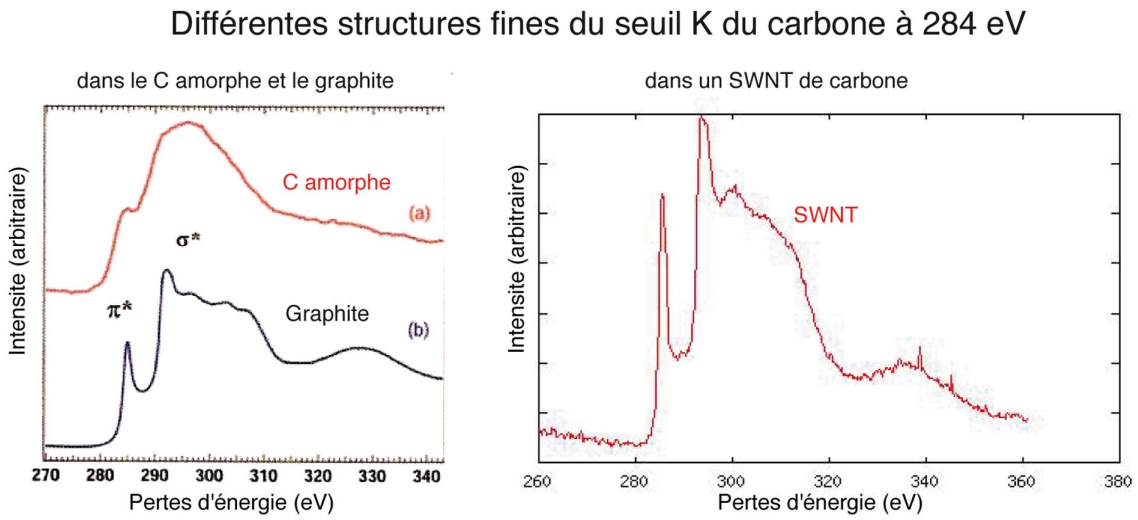


FIGURE 6.3 – *Spectres de pertes d'énergie de référence de la structure fine du seuil K du carbone dans différentes formes : (**a**) amorphe [160], (**b**) graphite [160], SWNT [161].*

Détection par EELS Les différents éléments Co, Si, O, C et Mo sont détectables par EELS (figure 6.3, 6.4 et 6.5). Leurs seuils d'ionisation sont respectivement 779 eV (seuil L_3), 99 eV (seuil K), 532 eV (seuil K), 284 eV (seuil K) et 227 eV (seuil M). Pour la détection, des oxydes métalliques (figure 6.5) nous pouvons nous servir d'un pré-pic qui apparaît dans la montée du seuil K de l'oxygène et de la structure fine du seuil L du cobalt, comme nous le distinguons sur les spectres de référence.

La détection de l'oxyde de cobalt, du cobalt ou du siliciure de cobalt sur de la silice est compliquée par la contribution du signal de la silice sur les seuils d'oxygène et de silicium. Afin de voir s'il est possible de distinguer ces trois composants à l'aide du seuil L du cobalt, nous avons effectué systématiquement des comparaisons des rapports d'intensité

5. Nous savons que le silicate de cobalt peut apparaître sous les conditions de notre étude [158, 142, 159], en revanche pour les autres composés ternaires, l'adéquation entre la formation du composé et nos conditions de synthèse n'a pas été vérifiée.

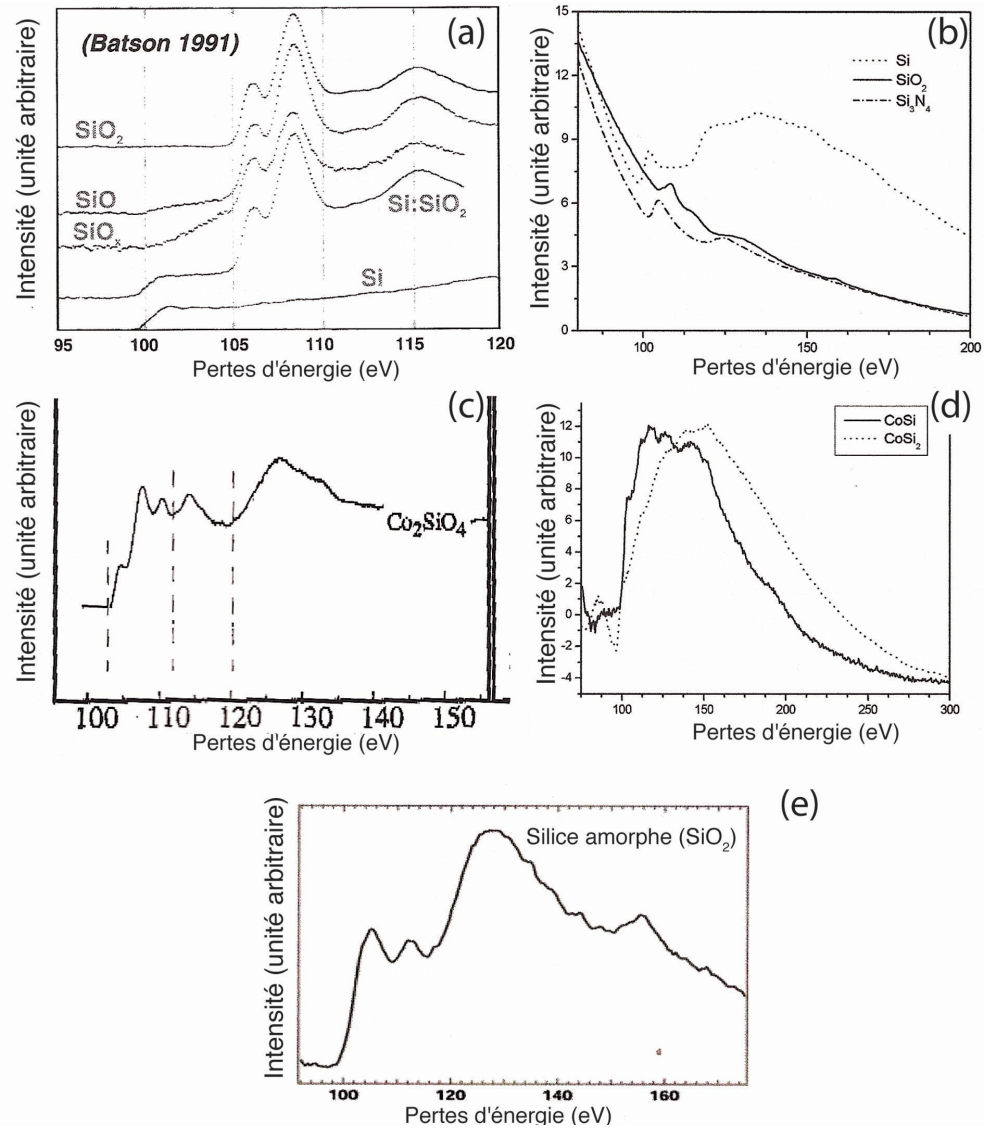


FIGURE 6.4 – *Spectres EELS de référence de la structure fine du seuil K du silicium, (**a**) dans la silice [162], (**b**) du silicium pur, dans la silice et dans le nitrure de silicium (sans la soustraction du fond continu) [163], (**c**) dans un silicate de cobalt [164], (**d**) dans un siliciure de cobalt [163], (**e**) dans la silice amorphe [160].*

des raies blanches (L_2 et L_3) du cobalt. Ce rapport est sensiblement identique au premier abord. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour savoir si ces caractéristiques sont des signatures de ces composants.

La présence de graphite (sous forme de nanotube), de carbone amorphe, de silice et de siliciure de cobalt sont respectivement reconnaissables par leur structure fine, sur les seuils K d'ionisation du C et du Si, et dont les spectres de références sont indiqués sur les figures 6.3, 6.4 et 6.5. Notons que la soustraction du fond continu sur le seuil du silicium est malcommode car ce seuil se situe près des pertes proches, ce qui rend par conséquent difficile l'analyse des structures fines.

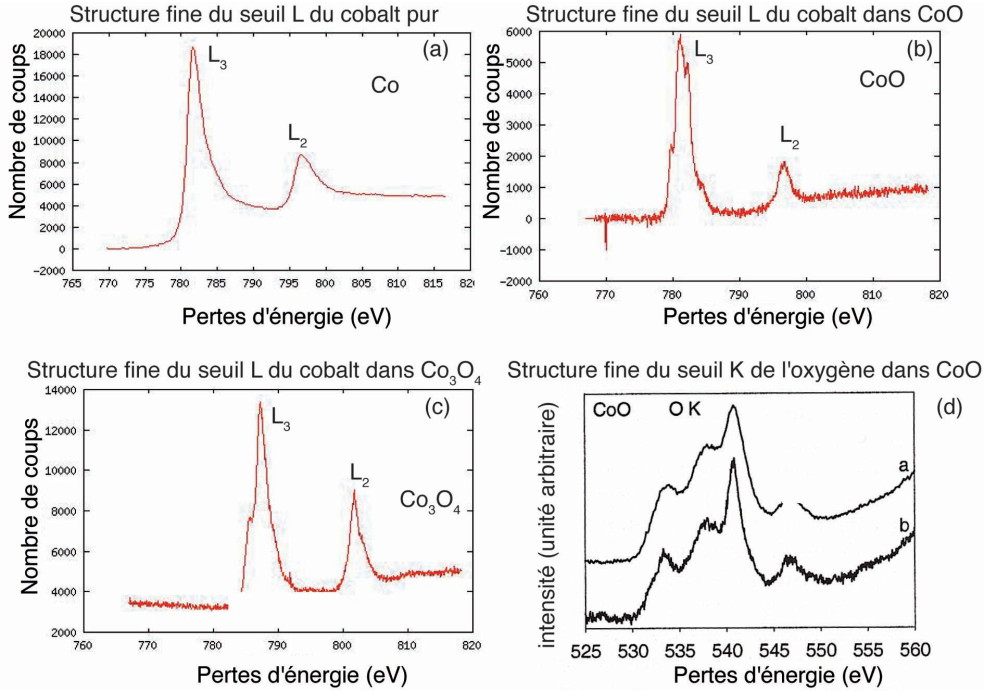


FIGURE 6.5 – *Spectres EELS de référence de la structure fine des seuils, (**a**) L du cobalt pur [161], du cobalt dans les oxydes (**b**) CoO [161] et (**c**) Co_3O_4 [161], et (**d**) K de l'oxygène dans CoO [165].*

L'hydrogène incorporé dans un solide empêche la détection de son seuil K car il transfert son électron à la structure de bande du solide, il ne peut y avoir ionisation [166]. Par ailleurs les carbures de cobalt (Co_2C et Co_3C) sont des composés métastables, et à notre connaissance, quel que soit le seuil (C ou Co), il n'existe pas de spectres de références de pertes d'énergie d'électron ou de spectroscopie photoélectron de rayon X (XPS) dans la littérature.

Les spectres sont acquis avec une dispersion en énergie de 0,2 à 0,5 eV. Les dépouillements de spectres sont réalisées sur les données spectrales expérimentales brutes, sans déconvolution du signal. Ainsi plutôt que de nous attarder sur la structure fine des seuils en elle-même, nous avons choisi de nous focaliser sur l'allure globale de la structure fine des seuils, qui nous permet de discriminer rapidement entre les différents types de composés. Pour aller plus loin, des analyses plus poussées accompagnées de simulations devront être conduites dans les études qui pourraient suivre celle-ci.

Composition chimique des particules Les particules identifiées sont des oxydes de cobalt, du cobalt pur[6], du siliciure de cobalt[7] (figure 6.6) et des particules biphasées molybdène-cobalt. Une étude statistique sur 62 particules, dont seulement 29 parti-

6. éventuellement un carbure puisque nous ne connaissons pas la signature de ce composant.

7. La structure fine sur le seuil K du silicium ressemble à celle du siliciure de cobalt, toutefois le retrait du fond continue reste délicate et peut fausser cette ressemblance, d'autant plus que lorsque les particules sont sur le support en silice la structure fine du seuil ressemble à celle du silicate de cobalt.

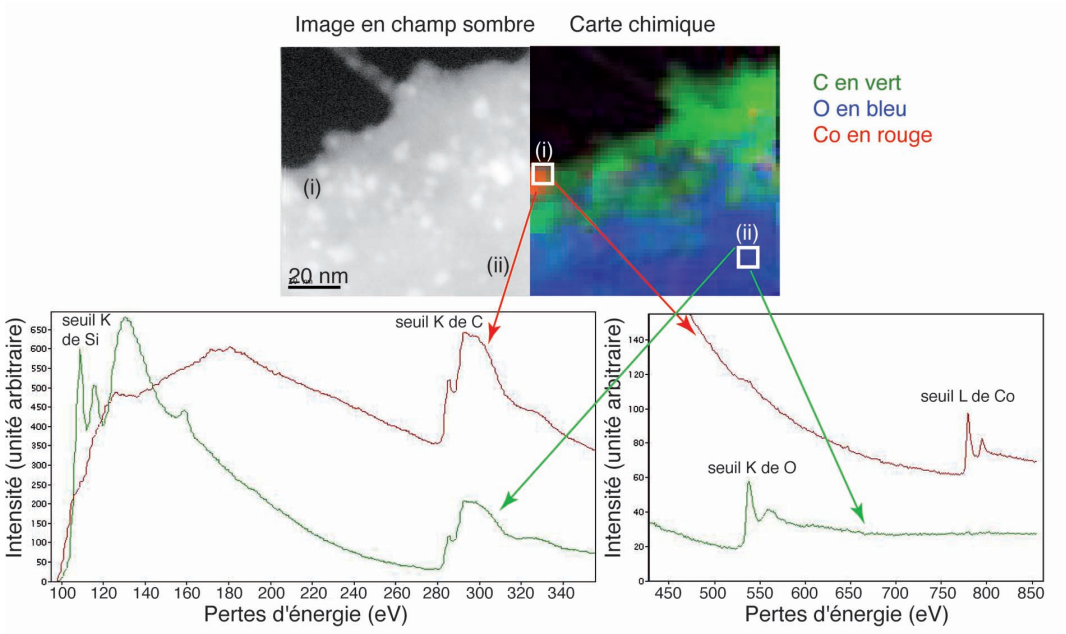


FIGURE 6.6 – *En haut : Image en champ sombre et la carte chimique correspondante du seuil K du C, seuil K du O et seuil L du Co, en utilisant la méthode des trois fenêtres pour la soustraction du fond continu (Les différentes fenêtres utilisées sont : 223-234 eV, 255-266 eV et 270-305 eV pour C ; 504-514 eV, 520-525 eV, 527-542 eV pour O ; 745-752 eV, 759-771 eV et 774-797 eV pour Co). En bas les spectres de pertes d'énergie (i) d'une particule de siliciure de cobalt en rouge et (ii) la silice en vert. Nous remarquons une petite trace d'oxygène. Nous attribuons ceci au fait que la particule n'est pas totalement suspendue et donc que nous détectons une partie du signal de l'oxygène provenant de la membrane SiO_x. Les spectres ont été acquis avec un temps de pose de 0,1 s, et les spectres des zones rectangulaires blanches, de la particule et de la silice, sont la somme des spectres de 16 pixels.*

cules identifiées sans ambiguïté, montre que les particules sont majoritairement du cobalt (55,2%[8]) et de l'oxyde de cobalt (31%), seule une minorité de particules est siliciurée (13,8%). Par ailleurs nous constatons que le carbone a tendance à déserter les particules de siliciure de cobalt, mais pas celles de cobalt pur et d'oxyde de cobalt (figure 6.7). Le cobalt réagit peu avec la silice pour former un silicate, cette réaction est tout de même observée [142]. En revanche le cobalt réagit considérablement avec le silicium. Quelques zones de la membrane supportant les particules, sont du silicium pur et non de l'oxyde, alors que la membrane d'origine est censée être de la silice (grille MET Mo supportant une membrane SiO_x) (figure 6.6). Nous supposons que ces zones réagissent avec le cobalt pour former des particules siliciurées. Toutefois, nous ne pouvons pas affirmer si ce silicium était initialement présent dans la membrane en silice, ou s'il résulte d'une quelconque réaction lors de la synthèse.

8. Les pourcentages indiqués émanent de la statistique sur les 29 particules identifiées.

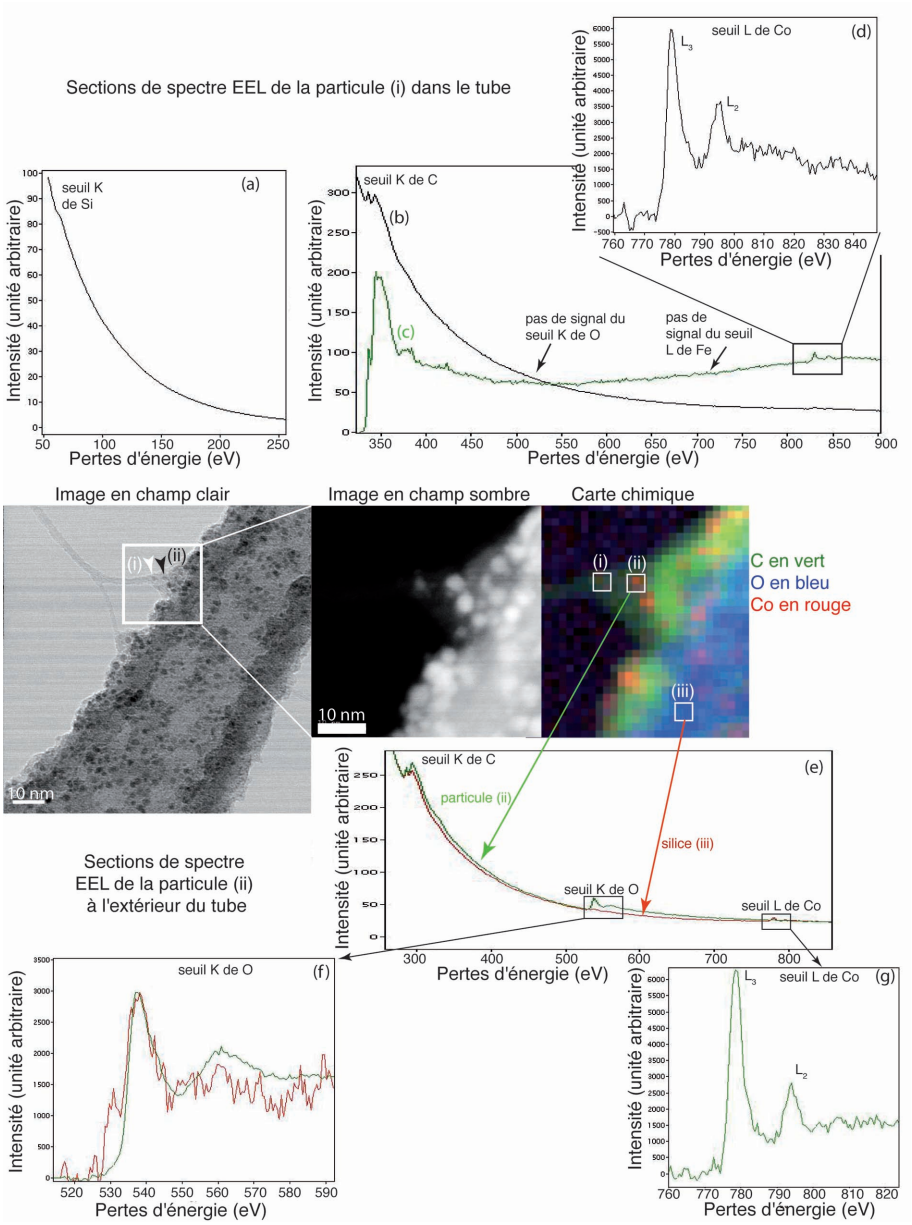


FIGURE 6.7 – *Au centre les images autour du tube et sa particule (i) en champ clair et sombre et la carte chimique correspondante des éléments C, O et Co. Cette particule (i), indiquée par une flèche blanche, est composée du cobalt pur et les sections correspondantes de son spectre en haut. La particule (ii), indiquée par une flèche noire, n'est pas contenue dans le tube et est composée d'oxyde de cobalt, et les sections de son spectre sont représentées en bas. La particule (i) dans le tube : (**a**) Section de spectre de pertes d'énergie cadrée sur le seuil K du silicium (sans soustraction du fond continu). Il n'y a aucune présence de silicium. (**b**) Section de spectre EEL cadrée sur le reste du spectre EEL sans le retrait du fond continu et (**c**) avec le fond continu. Aucune présence d'oxygène où de fer n'est détectée, (**d**) seul le cobalt est présent. La particule (ii) à l'extérieur du tube : (**e**) Section de spectre EEL de la particule (ii) et de la silice sans soustraction du fond continu. (**f**) Agrandissement sur le seuil K de l'oxygène, ou nous constatons un prépic signant un oxyde de cobalt (en vert) contrairement à l'oxygène dans la silice qui ne présente pas ce prépic (en rouge). (**g**) Section de spectre ELL cadrée sur le seuil L du cobalt.*

Les particules repérées dans les tubes (3 particules) sont du cobalt. Le suivi d'un tube sur la membrane, grâce au signal du graphite, sur le seuil K du C, est délicate car le carbone est présent pratiquement sur toute la membrane. Dans le meilleur des cas, le signal du graphite nous mène à un amas de particules où il nous est impossible de localiser la particule ayant donné naissance au tube. Ainsi les particules identifiées dans les tubes sont celles qui sont suspendues dans le vide ou au bord d'un trou de la membrane mais il est difficile de dire si les particules sont vraiment dans le tube ou sur le tube. Nous estimons que ces trois particules sont vraiment dans les tubes car elles ont exactement le même diamètre que celui-ci au vu des franges représentant les parois du tube (par exemple comme sur la figure 6.7).

Conclusion Nous retiendrons que les particules sont de trois espèces : cobalt, oxyde de cobalt et siliciure de cobalt [9]. Parmi elles, les deux premières sont majoritaires. Les tubes semblent pousser à partir de particules de cobalt pur.

6.5.2 Composition chimique des particules issues de synthèse avec Ti/Co

Nous rappelons que le dépôt de la couche bimétallique s'effectue sans remise à l'air, pour limiter l'oxydation du titane.

Autres composés potentiels Par l'ajout du sous-film de Ti dans le système, les hydrures de titane, les alliages Ti/Co, les oxydes de titane, le carbure de titane et les siliciures de titane et ses composés ternaires $CHTi_2$, HSi_3Ti_5 [10] peuvent se former.

Détection par EELS Nous ne possédons pas de références EELS ni de spectroscopie photoélectron de rayon X pour les composés ternaires formés avec le titane, excepté pour TiCO. Ce dernier est reconnaissable par les pertes proches [168]. De même l'alliage $TiCo_2$ ne présente pas de variation notable sur les seuils du titane et du cobalt, il n'est donc pas possible de différencier ces deux composés ternaires grâce à la structure fine d'un de leurs éléments. De son côté l'hydrure de titane est détectable par analyse des pertes proches, toutefois à cause de la soustraction du fond et la déconvolution du signal [166], cette analyse reste délicate. Tous les autres composés possèdent une signature caractéristique [161]. L'oxyde de titane, TiO_2, est reconnaissable par le dédoublement des pics L_2 et L_3 [169] sur le seuil L du titane à 456 eV. Le carbure de titane, TiC, se distingue par sa structure fine sur le seuil K du carbone, où le premier pic de ce seuil est beaucoup plus intense que le second [170].

9. Eventuellement du silicate de cobalt.

10. Ici nous citons tous les composés incluant du titane que nous connaissons sans qu'il soit certain qu'ils puissent tous se former dans les conditions de la synthèse. Cette liste n'est certainement pas exhaustive. Par contre nous n'incluons pas les alliages ternaires $CoSi_xTi_y$ car leurs conditions de formation sont éloignées de celles de la synthèse. En effet les alliages ternaires $CoSi_xTi_y$ se forment en fondant les différents éléments par arc ou induction, puis en chauffant entre 600°C et 800°C pendant 4 jours à quelques semaines, et parfois suivi d'une trempe [167].

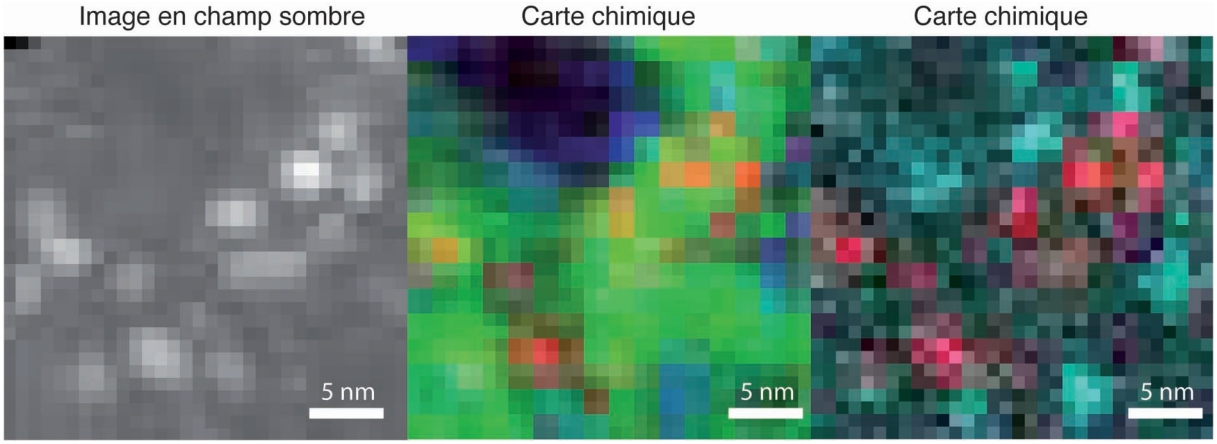


FIGURE 6.8 – *De la gauche vers la droite, image de champ sombre et les cartes chimiques correspondantes. Au milieu la carte chimique des éléments Co (rouge), C (vert) et Ti (bleu), et la carte chimique de Co (rouge) et Ti (cyan). La répartition du titane en surface de la membrane en SiO_x est inhomogène.*

Composition chimique De la même manière que pour les particules issues des synthèses à partir d'un monofilm de Co pur, nous retrouvons les trois espèces de particules : cobalt pur, oxyde de cobalt et siliciure de cobalt, et éventuellement un carbure puisque nous ne connaissons pas la signature de ce composant. Le titane est réparti de manière inhomogène en surface du support en silice (figure 6.8). Son signal coïncide parfois spatialement avec celui du cobalt. Toutefois il nous est impossible de dire si celui-ci forme ou non une solution solide avec le cobalt ou si les particules de cobalt sont posées sur le titane. En revanche les particules encapsulées dans des feuilles de graphène, ou dans les tubes MW sont un mélange de cobalt et d'environ 10% à 30% de fer. Aucune trace de titane ou d'oxyde n'y est détectée (figure 6.9).

Nous distinguons de grosses particules biphasées Mo/Co. La partie riche en cobalt contient des traces de fer et celle riche en molybdène présente du titane en bordure. Nous ne pouvons pas affirmer si ce titane forme une solution solide avec le molybdène ou non (sous ou sur la particule de molybdène). Par ailleurs, aucune des particules détectées dans les tubes ne contient du molybdène. Nous supposons donc, que le molybdène ne participe pas à la croissance des tubes, et qu'il est seulement un contaminant provenant de la grille MET en molybdène.

Conclusion Le titane est réparti essentiellement en surface du support, mais il n'est pas présent dans les particules contenues dans les tubes.

6.6 Discussion sur le rôle du titane

Nous avons vu que le titane est réparti de manière hétérogène sur la membrane, et contrairement au cobalt, il ne forme pas de particules. Sato et al. [171] ont fait croître des tubes MW à partir d'un alliage bimétallique de titane/cobalt. Ils expliquent cette

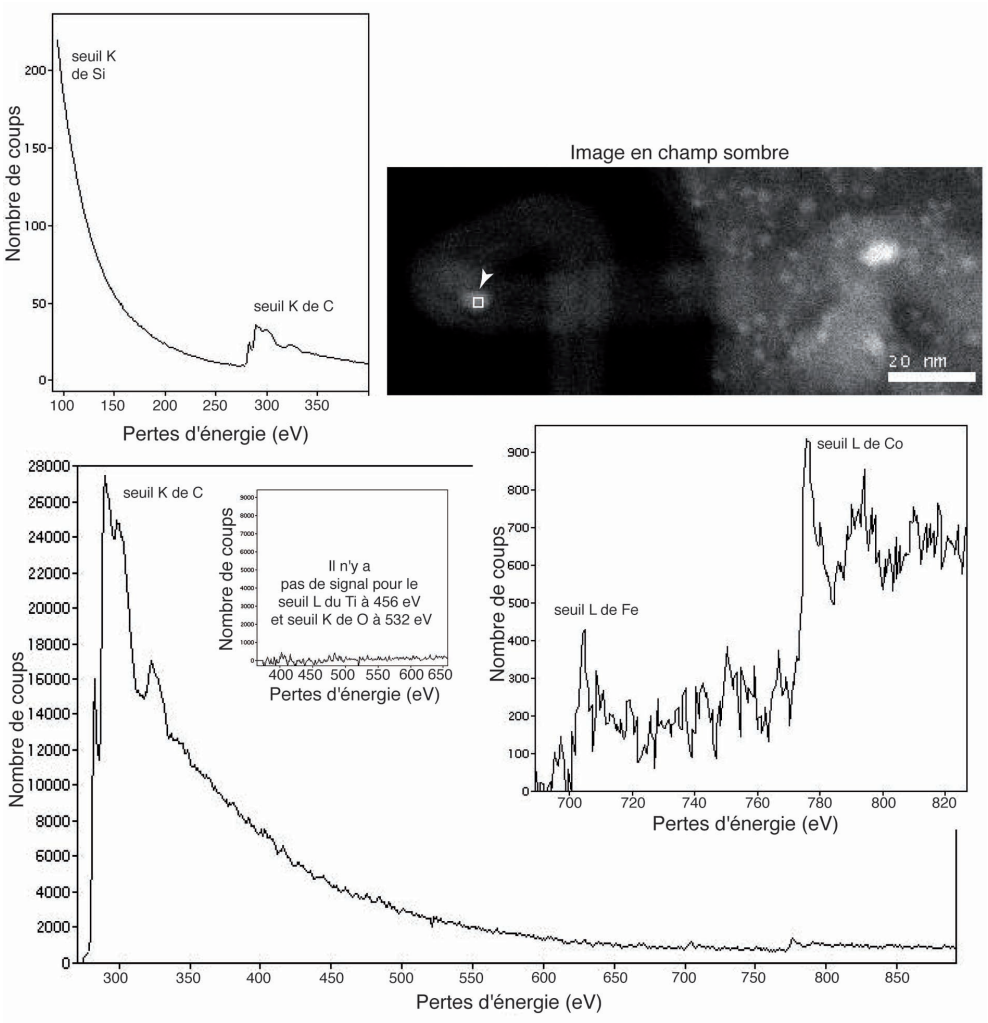


FIGURE 6.9 – *Image en champ sombre d'un MWNt. Le cadre blanc avec la flèche indique une particule suspendue dans le vide contenue dans ce MWNt. Les sections de spectre EEL correspondantes à cette particule indiquent qu'elle comporte du cobalt pur avec quelques traces de fer. Aucune trace de titane n'y d'oxygène n'a été détectée.*

croissance par la solubilité de cabone qui serait plus grande dans l'alliage Ti/Co que dans le Co pur, et par la température de fusion du système Ti/Co/C généralement plus basse que celle de Co/C. Dans notre cas nous partons d'un film bimétallique et non d'un alliage. De plus nos analyses chimiques ne permettent pas de séparer les cas où le titane et le cobalt, lorsqu'ils sont détectés au même endroit, forment une seule phase solide, sous la forme d'un alliage Ti/Co, ou deux phases solides séparées, une de Ti pur et une de Co pur. Toutefois le calcul de Sun et al [172] de l'enthalpie de formation de l'alliage $TiCo_2$, $\Delta H_{\text{formation}} = -29,9$ kJ/mol, indique que l'alliage a peu de chance de se former. Nous avons vu par ailleurs que les particules dans les tubes sont du cobalt pur, parfois avec des traces de fer, mais pas de titane. Ainsi il est raisonnable de penser que les tubes poussent à partir de cobalt comportant ou non des traces de fer et non d'un alliage de

Ti/Co. Le carbure de titane ne peut être détecté qu'à partir du seuil du carbone. Malheureusement dans notre cas plusieurs formes de carbone coexistent (amorphe, graphitique) de sorte que le signal du carbure de titane, s'il existe est convolué avec ceux des autres formes de carbone. Ainsi nous ne pouvons rien conclure quant à la présence ou non de carbure de titane. De même nous ne disposons pas des pertes proches pour la détection d'hydrogène qui est de toutes façons difficile à extraire. L'hydrure, TiH_2, et le carbure de titane, TiC, ont pour enthalpies de formation respectives $\Delta H_{\text{formation}} = -144,348$ kJ/mol et $\Delta H_{\text{formation}} = -184,502$ kJ/mol [173] ; ils ont en principe des taux de formation comparables. Nous pensons toutefois que la formation de l'hydrure de titane l'emporte dans notre synthèse car l'hydrogène est introduit pendant 50 mn à 420°C, avant l'introduction du précurseur carboné, et donc avant que le carbure de titane puisse se former.

Nous avons vu que lors de l'ajout du film de titane, les particules ne diffractent pas, contrairement à celles formées à partir d'un monofilm de Co pur. Ceci peut être dû à l'atmosphère hydrogénée. L'hydrogène est en effet connu [157] comme pouvant relaxer les structures métalliques perpendiculairement à la surface, modifiant la structure du métal aléatoirement. Le titane lui-même est connu pour ses propriétés d'absorption de l'hydrogène [157]. Ainsi le titane absorberait l'hydrogène, qui à son tour perturberait l'ordre atomique dans le métal, ce qui explique l'absence de taches de diffraction des particules en présence du titane. Par ailleurs nous avons vu dans le chapitre précédent que l'hydrogène attaque les espèces carbonées, en particulier le graphite, donc les tubes. Nos observations MET montrent en outre une plus grande densité de tubes lors des synthèses avec un bifilm Ti/Co comparées à une synthèse à partir d'un monofilm Co. Nos observations sont cohérentes avec le fait que le titane absorbe l'hydrogène, réduisant considérablement l'attaque des tubes et augmentant de ce fait le rendement de tubes synthétisés lors de l'ajout d'un sous-film de titane.

6.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons comparé les synthèses de tubes issus de monofilms de cobalt pur et de bifilms titane/cobalt afin de déterminer le rôle du titane dans la croissance de nanotubes. Les résultats obtenus pour la croissance de tubes à partir d'un bifilm Ti/Co sont semblables à ceux obtenus sur un monofilm de Co pur (de 0,5 nm et de 1,5 nm du chapitre 5. Nous retrouvons en effet :

- une organisation globale des particules en amas,
- les morphologies perpendiculaire et parallèle adoptées par les germes et les tubes, dont le rapport dépend de la durée de synthèse,
- des tubes : TFNP [11], MWM [12] et MW [13],
- une longueur critique de germe L_c (d'environ 6,5 nm),
- des particules de cobalt pur à l'intérieur des tubes et éventuellement un carbure (avec parfois jusqu'à 10% à 30% de fer),

11. Tube à faible nombre de parois, inférieur à 3.
12. Tube multifeuillet de diamètre externe inférieur à 10 nm.
13. Tube multifeuillet de diamètre externe supérieur à 10 nm.

– des particules de cobalt pur, d'oxyde de cobalt et de siliciure de cobalt [14].

Le titane est réparti de manière hétérogène sur le support de silice, mais il est absent des particules contenues dans les tubes. Les particules ne diffractent pas. De par (i) les propriétés d'absorption de l'hydrogène par le titane, (ii) la relaxation de l'hydrure métallique qui peut s'ensuivre, (iii) la plus grande densité de tubes à partir des bifilms Ti/Co, nous suggérons que le titane absorbe une partie de l'hydrogène introduit dans le réacteur avant le précurseur carboné, réduisant ainsi considérablement l'attaque ultérieure des tubes par l'hydrogène dont nous avons souligné l'importance au chapitre 5.

Ayant cerné le rôle du titane, nous pouvons aborder la compétition entre les divers mécanismes régissant la croissance des nanotubes.

14. Eventuellement de silicate de cobalt.

Chapitre 7

Discussion, conclusion générales et perspectives

La croissance des nanotubes de carbone est aujourd'hui encore mal comprise. Il est possible de contrôler dans une certaine mesure la taille et le type des tubes en calibrant la taille des particules catalytiques et en jouant sur chacun des paramètres dont le rôle est connu. Il a été montré que les conditions optimales à la germination de nanotubes sont différentes de celles de leur croissance.

Il est donc nécessaire de trouver un compromis sur les conditions de croissance des tubes. C'est à la recherche d'un tel compromis que ce travail contribue. Par ailleurs, les conditions de contrôle de la chiralité des tubes ne sont pas maîtrisées, la plupart des paramètres de synthèse influant sur cette chiralité. Il semble toutefois que les tubes proches de la configuration chaise soient plus favorables, mais pour des raisons qui restent incomprises. C'est pour contribuer à une meilleure compréhension de ces aspects que notre travail a été entrepris.

Dans ce mémoire nous avons essayé d'apporter des éclaircissements sur les phénomènes intervenant au cours de synthèses à moyenne température en nous intéressant à deux synthèses différentes, la CVD thermique et celle assistée par filament chaud (HFCVD). Nous nous sommes focalisés sur l'étape de germination des tubes, sur le rôle de l'hydrogène et l'étape de carburation douce ainsi que sur l'ajout d'un sous-film de titane. Pour cela nous avons procédé à des études statistiques des différentes dimensions des particules, germes et tubes, de leurs répartitions et de leurs densités. La microscopie électronique en transmission (MET) a été choisie afin d'apporter des informations à l'échelle nanométrique (celle des nanotubes), une échelle où se déroulent des mécanismes non évidemment perceptibles à l'échelle macroscopique. La MET nous a permis d'accéder aussi bien aux morphologies, aux structures qu'à des informations chimiques (avec ses outils d'analyse comme l'EELS), et de discriminer par exemple entre les particules actives, celles ayant donné naissance à un tube, et les particules inactives.

Le choix de la MET impose une première difficulté car les épaisseurs des zones observables doivent être inférieures à 100 nm pour obtenir des informations structurales en imagerie, et à 30 nm pour l'imagerie en très haute résolution. Pour mener à bien l'étude de la germination des tubes sur des substrats et de l'hélicité de ces tubes, nous avons mis

en place un protocole expérimental de préparation permettant une observation routinière et commode des tubes et de l'interface substrat/catalyseur/tube, tout en prenant soin de rester aussi proche que possible des supports utilisés lors des synthèses réelles (silicium oxydé thermiquement et silice amorphe). Nous avons mis au point des préparations rapides sur des supports de silice et nitrure de silicium à partir de membranes pleines mais aussi trouées, ces dernières étant adaptées à l'étude de l'hélicité par diffraction électronique. Nous avons également établi une méthode de coin clivé et section transverse pour l'étude des sections des interfaces. Ce n'est qu'après que ce protocole de préparation ait été établi que nous avons pu commencer l'étude des germes et de la croissance des tubes à moyenne température pour les deux synthèses.

Les nanotubes poussent à partir de nanoparticules catalytiques de telle manière que leur diamètre soit au plus égal à celui de la particule. L'étude de la taille, de l'organisation, de la nature, de la structure [174] et de l'interaction des particules avec leur support est primordiale[65], car ces divers paramètres interviennent dans les décompositions des gaz et les réactions chimiques avec les espèces présentes dans le réacteur, conduisant à la formation des tubes. Nous avons déterminé que dans la synthèse HFCVD, les particules s'organisent en amas, et que cette organisation dépend de la nature et de l'état de surface du substrat. La coalescence des particules appartenant à un même amas est inhibée lors de la phase de carburation qui s'effectue sous très faible pression, 60mbar, contrairement à l'expérience de Hofer et al. [152] réalisée à 1 bar. Elle ne dure que 10 mn au lieu de quelques heures [152] de sorte que le dépôt du carbone ne s'accompagne pas d'une forte réaction de carburation. C'est quand la température augmente qu'on produit le carbure à partir du carbone déposé en excès. Sur un support en silice, le film mince de cobalt réagit pour former trois espèces chimiques de particules : du cobalt pur, de l'oxyde de cobalt ainsi que du siliciure de cobalt en plus faible proportion.

Plusieurs groupes[10, 57, 147, 148] ont observé des germes inactifs de nanotubes lors de synthèses à haute et moyenne température. Dans les synthèses à haute température, les germes sont du genre *perpendiculaire* et croissent sur des grosses particules (quelques dizaines de nanomètres), tandis que dans les synthèses à moyenne température, les germes sont majoritairement du genre *parallèle*. Les germes perpendiculaires rencontrés généralement dans cette dernière synthèse comportent une feuille de graphène à peine détachée de la particule catalytique, soit un germe de longueur inférieure à 1 nm. Nous retrouvons dans notre étude pour les deux synthèses, HFCVD et CVD thermique, les deux morphologies ci-dessus. Pour la synthèse CVD thermique nous observons les deux configurations, dont seulement un germe perpendiculaire assez long, les autres germes perpendiculaires étant restés au tout premier stade de détachement de la feuille de graphène. Tous les autres longs germes se présentent sous forme parallèle et sont majoritairement multifeuillets. En revanche dans la synthèse HFCVD, nous montrons qu'il existe de longs germes perpendiculaires sur des petites particules ($<$4 nm), et que ces germes ne résultent donc pas simplement du détachement de la feuille de graphène comme dans les exemples précédents. De plus nos observations indiquent que les germes perpendiculaires donnent naissance à des tubes de même type.

Les germes des deux types poussent quelle que soit la taille de la particule, mais toutes les particules ne donnent pas lieu à un germe. Si nous observons parfois plusieurs germes

sur une même particule, il n'y a jamais plus d'un tube par particule, ce que pouvons attribuer à un effet de taille des particules, à des instabilités thermiques ou cinétiques. Ces configurations évoluent au cours du temps mais nous constatons qu'au-delà d'une longueur critique, voisine de 5-6,5 nm, les germes se font rares. Par ailleurs les parois des germes ne sont pas toujours bien rectilignes, attestant de la présence de défauts structuraux. Ceci est à rapprocher des observations *in-situ* de Sharma et al. [175] où le tube pousse dans différentes directions immédiatement après le détachement de la feuille de graphène, et se redresse lorsqu'il est libre d'obstacles comme le substrat, les particules voisines ou d'autres tubes ou filaments. Ceci indique que les premiers stades de croissance sont critiques et suggère qu'afin d'éliminer les défauts structuraux, l'alimentation en carbone par la particule et par les parois du tube sont des paramètres critiques de la croissance.

Aujourd'hui la germination en configuration parallèle est assez bien comprise et reproduite par des simulations [176, 177]. Toutefois la configuration perpendiculaire demeure plus mystérieuse. Les germes perpendiculaires sont majoritairement présents en début de synthèse lorsque la température de synthèse vient à peine d'être atteinte. Par la suite ce sont les germes parallèles qui dominent. Le détachement de la feuille de graphène donnant lieu à un germe s'explique à travers l'énergie d'adhésion carbone-métal, notamment de type graphénique-métal. Les atomes de carbone arrivent quasi-aléatoirement sur la particule et l'addition d'autres atomes permet de former des chaînes, des hexagones, des pentagones et des heptagones de carbone en surface de la particule. Une fois que ce réseau est suffisamment stable, se rapprochant d'une configuration graphénique, la feuille de graphène peut se détacher. Dans le cas des germes perpendiculaires, ce détachement se produit vraisemblablement sur une surface inférieure à la taille de la particule. Il faut alors, pour éviter un détachement de germe sur une plus grande surface de particule, que les atomes voisins de carbone ne soient pas suffisamment organisés. L'existence d'un ordre graphénique très local explique également la formation simultanée de plusieurs germes sur une même particule. La nucléation de germes perpendiculaires correspond à un régime de relativement basse température où la particule est visqueuse par endroits. L'alimentation en carbone ne se produit que localement sur la particule. Mais une fois les paramètres de la synthèse HFCVD bien stabilisés en régime stationnaire, attesté par les mesures optiques, la température est plus élevée et la particule est visqueuse sur toute sa surface. Il n'y a plus d'obstacles à ce que les atomes de carbone qui diffusent, s'organisent en feuille quasi-graphénique sur l'ensemble de la particule. C'est le régime de croissance des germes parallèles.

Par ailleurs, la littérature indique que la chiralité des tubes varie avec le type de synthèse. Les configurations voisines de la configuration chaise sont modérément favorisées lors des synthèses à haute température, mais elles dominent lors des synthèses à moyenne température. Tous les paramètres de synthèse semblent affecter le choix de la chiralité. Outre la configuration voisine de chaise, nous avons rencontré la configuration proche de zigzag, les deux en proportions équivalentes. Sachant qu'à hélicité donnée il existe toujours bien plus de configurations en chapeaux zigzags qu'en chapeaux chaises, sur une base de germination aléatoire nous devrions observer une grande majorité de tubes zigzags, ce qui n'est pas le cas. En termes de germination thermiquement activée, ceci suggère que les

configurations chaises sont en moyenne énergétiquement plus favorables que les configurations zigzags. La chiralité découlerait ainsi d'un critère énergétique modulé cependant par les conditions de synthèse.

Nous avons également vu que les germes devenaient rectilignes après qu'ils aient atteint quelques nanomètres. Ceci semble indiquer que la chiralité des tubes est totalement définie non pas lors du détachement de la feuille, mais lorsque le tube cherche à réduire ses défauts.

Nous avons montré l'existence d'une longueur critique à partir de laquelle les germes cessent de pousser. Cette longueur critique pourrait comme la chiralité dépendre de la structure initiale du chapeau. La feuille graphénique comporte en effet une distribution de défauts structuraux qui varie d'un germe à un autre. La capacité d'un tube à pousser dépend de l'efficacité à laquelle les défauts peuvent être réparés. Nous pouvons ainsi imaginer que certaines configurations trop défectueuses ne puissent donner de germes structurellement viables, et s'arrêtent donc de croître.

L'hydrogène atomique est connu pour attaquer le graphite, le diamant ainsi que le carbone amorphe [146, 153]. Dans la synthèse CVD assistée par plasma de [153], il a été clairement observé que l'hydrogène attaque les tubes par les parois extérieures. Notre étude met elle aussi en évidence l'action de l'hydrogène sur les espèces carbonées. L'hydrogène s'attaque d'abord au carbone non structuré puis au carbone plus structuré. Au travers de nos statistiques sur le diamètre des tubes et de nos observations de destruction des parois de tubes multifeuillets, nous montrons que l'hydrogène s'attaque également aux tubes. Ceci est corroboré par l'accroissement de la densité de tubes résultant d'un ajout d'un sous-film de titane. Le titane demeure en surface du support et n'est pas retrouvé dans les tubes. Il absorbe l'hydrogène, ce qui réduit le taux de destruction des tubes par rapport à ce qui se produit lors de la synthèse avec du Co pur.

Dans ce mémoire nous apportons ainsi quelques éléments de réponse à la question de l'optimisation des paramètres de synthèse tels que l'inhibition de la coalescence des particules grâce au carbone présent avant sa réaction avec le catalyseur, le rôle destructeur de l'hydrogène et le rôle favorable du titane.

Nous soulevons également quelques interrogations de fond telles que l'origine de la germination perpendiculaire sur une petite particule et les critères conduisant au choix de la chiralité. Des analyses plus poussées doivent être menées afin de valider les hypothèses émises au sujet de la formation de certains composants, du pompage de l'hydrogène par le titane et de l'accroissement du rendement qui s'ensuit. Des simulations de germination de tubes sont nécessaires afin de renforcer la compréhension de la stabilité des germes et d'expliquer l'existence d'une longueur critique de germe. Ces simulations pourraient également fournir des pistes énergétiques quant à la chiralité des tubes.

Références

[1] N. Hamada, S.I. Sawada, and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68 :1579 – 1581, 1992.

[2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and Ph. Avouris. *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Springer, 2001.

[3] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, and J.-P. Salvetat. *Understanding Carbon Nanotubes From Basics to Application*. Springer, 2006.

[4] A. Loiseau and S. Gaultier. Les nanotubes matériaux du futur. URL `http://www.onera.fr/conferences/nanotubes`.

[5] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A. C. Ferrari, A. M. Blackburn, K.-Y.Wang, and J. Robertson. Catalytic chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes at low temperatures. *Nano Letters*, 6 (6) :1107–1112, 2006.

[6] M. Castignolles. *Etudes de la synthèse et de la structure par microscopie et spectroscopie électronique de nanotubes de carbone purs et dopés à l'azote*. PhD thesis, Université Montpellier II, 2004.

[7] Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita, and T. Hayashi. Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles condensed near an arc evaporation source. *Chemical Physics Letters*, 236 :419, 1995.

[8] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J.E. Fisher. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388 :756–758, 1997.

[9] 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, Gustavo E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273 : 483–487, 1996.

[10] J. Gavillet. *Etude par Microscopie électronique en transmission de la nucléation et de la croissance des nanotubes de carbone monofeuillets*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2001.

[11] G. Eres, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, and H. Cui. In situ control of the catalyst efficiency in chemical vapor deposition of vertically aligned carbon nanotubes on predeposited metal catalyst films. *Applied Physics Letters*, 84(1759), 2004.

[12] K.Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science*, 306(5700) :1362 – 1364, 2004.

[13] M. Paillet, V. Jourdain, P. Poncharal, J.-L. Sauvajol, A. Zahab, J. C. Meyer, S. Roth, N. Cordente, C. Amiens, and B. Chaudret. Versatile synthesis of individual single-walled carbon nanotubes from nickel nanoparticles for the study of their physical properties. *J. Phys. Chem. B*, 108 :17112, 2004.

[14] Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, and S. Maruyama. Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes synthesized from alcohol. *Chemical Physics Letters*, 387(1-3) :198–203, 2004.

[15] W. Ren, F. Li, and H.-M Cheng. Evidence for, and an understanding of, the initial nucleation of carbon nanotubes produced by a floating catalyst method. *J. Phys. Chem. B*, 110 :16941–16946, 2006.

[16] T. Saito, W.-C. Xu, S. Ohshima, H. Ago, M. Yumura, and S. Iijima. Supramolecular catalysts for the gas-phase synthesis of single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 110(12) :5849–5853, 2006.

[17] L. Marty, V. Bouchiat, C. Naud, M. Chaumont, T. Fournier, and A.M. Bonnot. Schottky barriers and coulomb blockade in self assembled single walled carbon nanotubes FETs. *Nano Letters*, 3 :1115, 2003.

[18] Nikolaev P., M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, D.T. Colbert F. Rohmund, K.A. Smith, and R.E. Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 313(1-2) :91, 1999.

[19] D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, and Y. Kobayashi. Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles. *Nano Letters*, 6(12) : 2642–2645, 2006.

[20] D. Takagi, Y. Kobayashi, H. Hibino, S. Suzuki, and Y. Homma. Mechanism of gold-catalyzed carbon material growth. *Nano Letters*, 2008.

[21] W. Zhou, W. Zhou, Z. Han, J. Wang, Y. Zhang, Z. Jin, X. Sun, Y. Zhang, C. Yan, and Y. Li. Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Nano Letters*, 6(12) :2987–2990, 2006.

[22] C. T. Wirth, S. Hofmann, and J. Robertson. State of the catalyst during carbon nanotube growth. *Diamond and Related Materials*, 18(5-8) :940–945, 2009.

[23] S. Esconjauregui, C. M. Whelan, and K. Maex. Carbon nanotubes catalysis by metal silicide resolving inhibition versus growth. *Nanotechnology*, 18(015602), 2007.

[24] K. Kajiwara, S. Suzuki, H. Sato, and K. Hata. Chirality-selective synthesis of carbon nanotubes by catalytic-chemical vapor deposition using quasicrystal alloys as catalysts. *Z. Kristallogr.*, 224 :5–8, 2009.

[25] B. Liu, W. Ren, L. Gao, S. Li, S. Pei, C. Liu, C. Jiang, and H.-M.Cheng. Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 131(6) :2082–2083, 2009.

[26] W. Ren, F. Li, S. Bai, and H. M. Cheng. The effect of sulfur on the structure of carbon nanotubes by a floating catalyst mathod. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6 :1339–1345, 2006.

[27] C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, and C. M. Lieber. Diameter-controlled synsthesis of carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 106 :2429–2433, 2002.

[28] T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M.Verels, M. Respaud, and J.-M. Broto. Synthesis of nickel nanoparticles. Influence of aggregation induced by modification of poly(vinylpyrrolidone) chain length on their magnetic properties. *Chem. Matter 1999*, 11 :526–529, 1999.

[29] S.-P. Chai, S. H. S. Zein, and A. R. Mohamed. Preparation of carbon nanotubes over cobalt-containing catalysts via catalytic decomposition of methane. *Chemical Physics Letters*, 426 :345–350, 2006.

[30] S. Takenaka, M. Ishida, M. Serizawa, E. Tanabe, and K. Otsuka. Formation of carbon nanofibers and carbon nanotubes through methane decomposition over supported cobalt catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 108 :11464–11472, 2004.

[31] A. Iaia, L. Marty, C. Naud, V. Bouchiat, A. Loiseau, E. Di Muoio, T. Fournier, and A.M. Bonnot. Oriented growth of suspended single wall carbon nanotube by hot filament cvd. *Thin Solid Films*, 501 :221–223, 2006.

[32] S. Zhu, C.-H. Su, S.L. Lehoczky, Muntele I., and Ila D. Carbon nanotube growth on carbon fibers. *Diamond and Related Materials*, 12 :1825–1828, 2003.

[33] A.K. Sinha, D.W. Hwang, and L.-P. Hwang. A novel approach to bulk synthesis of carbon nanotubes filled with metal by a catalytic chemical vapor deposition method. *Chemical Physics Letters*, 332 :455–460, 2000.

[34] K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya, and J.B. Nagy. Bulk production of quasi-aligned carbon nanotube bundles by the catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method. *Chemical Physics Letters*, 303 : 117–124, 1999.

[35] M. Su, B. Zheng, and J. Liu. A scalable cvd method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst producitivity. *Chemical Physics Letters*, 322 : 321–326, 2000.

[36] Z. Jia, Z. Wang, J. Liang, B. Wei, and D. Wu. Production of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 37 :903–906, 1999.

[37] T. Okazaki and H. Shinohara. Synthesis and characterization of single-wall carbon nanotubes by hot-filament assisted chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 376 :606–611, 2003.

[38] H. Nishino, S. Yasuda, T. Namai, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, S. Iijima, and K. Hata. Water-assisted highly efficient synthesis of single-walled carbon naotubes forest from colloidal nanoparticle catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 111(48) : 17961–17965, 2007.

[39] T. Yamada, A. Maigne, M. Yudasaka, K. Mizuno, D. N. Futaba, M. Yumura, S. Iijima, and K. Hata. Revealing the secret of water-assisted carbon nanotube synthesis

by microscopic observation of the interaction of water on the catalysts. *Nano Letters*, 8(12) :4288–4292, 2008.

[40] Y.-Q. Xu, E. Flor, H. Schmidt, R. E. Smalley, and R. H. Hauge. Effects of atomic hydrogen and active carbon species in 1 mm vertically aligned single-walled carbon nanotube growth. *Applied Physics Letters*, 89 :123116, 2006.

[41] B. Wang, L. Wei, L. Yao A L.-J. Li, Y. Yang, and Y. Chen. Pressure-induced single-walled carbon nanotube (n,m) selectivity on Co-Mo catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 111(40) :14612–14616, 2007.

[42] C. Täschner, F. Pacal, A. Leonhardt, P. Spatenka, K. Bartsch, A. Graff, and R. Kaltofen. Synthesis of aligned carbon nanotubes by DC plasma-enhanced hot filament CVD. *Surface and coatings technology*, 174-175 :81–87, 2003.

[43] S. Oida, A. Sakai, O. Nakatsuka, M. Ogawa, and S. Zaima. Effect of alcohol sources on synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Applied surface science*, 254(23) : 7697–7702, 2008.

[44] E. Tam and K. K. Ostrikova. Plasma-controlled adatom delivery and (re)distribution : Enabling uninterrupted, low-temperature growth of ultralong vertically aligned single walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 93 :261504, 2008.

[45] M. C. Hersam. Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 3 :387–394, 2008.

[46] Y. Sato, K. Yanagi, Y. Miyata, K. Suenaga, H. Kataura, and S. Iijima. Chiral-angle distribution for separated single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 8(10) : 3150–3154, 2008.

[47] J.-C. Charlier, A. De Vita, and X. Blase. Microscopic growth mechanisms for carbon nanotubes. *Science*, 275 :647–649, 1997.

[48] J. Gavillet, J. Thibault, O. Stéphan, H. Amara, A. Loiseau, C. Bichara, J. P. Gaspard, and F. Ducastellea. Nucleation and growth of single-walled nanotubes : The role of metallic catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4(4) :346–369, 2004.

[49] N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, and B. Drevet. *Wettability at high temperatures.* Pergamon, 1999.

[50] A. Gorbunov, O. Jost, W. Pompe, and A. Graff. Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40 :113–118, 2002.

[51] R. T. K. Baker. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, 27(3) :315–323, 1989.

[52] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5) :89, 1964.

[53] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, J. Robertson, and G. A. J. Amaratunga. The role of the catalytic particle in the growth of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 95(11) :6387–6391, 2004.

[54] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolae, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 260 :471–475, 1996.

[55] H. Amara. *Rôle du catalyseur métallique dans la croissance des nanotubes de carbone : simulations Monte Carlo dans un modèle de liaison fortes.* PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-ParisVI, 2005.

[56] F. Ding, P. Larsson, J. A. Larsson, R. Ahuja ANDH. Duan, A. Rosen, and K. Bolton. The importance of strong carbon,àímetal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 8(2) :463–468, 2008.

[57] S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi, C. Cepek, M. Cantoro, S. Pisana, A. Parvez, F. Cervantes-Sodi, A. C. Ferrari, R. Dunin-Borkowski, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Goldoni, and J. Robertson. In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation. *Nano Letters*, 7(3) : 602–608, 2007.

[58] S. Hofmann, B. Kleinsorge, C. Ducati, and J. Robertson. Controlled low-temperature growth of carbon nanofibres by plasma deposition. *New Journal of Physics*, 5 :153, 2003.

[59] J. A. Rodriguez-Manzo, M. Terrones, H. Terrones, H.W. Kroto, L. Sun, and F. Banhart. In-situ nucleation of carbon nanotubes by the injection of carbon atoms into metal particles. *Nature Nanotechnology*, 2 :307–311, 2007.

[60] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, and J. K. Nørskov. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature*, 427 :426–429, 2004.

[61] C. Jin, K. Suenaga, and S. Iijima. How does carbon nanotube grow ? An in-situ investigation on the cap evolution. *ACS Nano*, 2(6) :1275–1279, 2008.

[62] Renu Sharma, Peter Rez, Michael M. J. Treacy, and Steven J. Stuart. In situ observation of the growth mechanisms of carbon nanotubes under diverse reaction conditions. *Journal of Electron Microscopy*, 54(3) :231–237, 2005.

[63] H. Qi, D. Dongnig, and J. Liu. Two-stage growth of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry Letters C*, 111 :6158–6160, 2007.

[64] H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, and Y. Homma. Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles. *Nano Letters*, 8(7) :2082, 2008.

[65] C. Mattevi, C. T. Wirth, S. Hofmann, R. Blume, M. Cantoro, C. Ducati, C. Cepek, A. Knop-Gericke, S. Milne, C. Castellarin-Cudia, S. Dolafi, A. Goldoni, R. Schloeg, and J. Robertson. In-situ x-ray photoelectron spectroscopy study of catalyst-support interactions and growth of carbon nanotube forests. *J. Phys. Chem. C*, 112 :12207–12213, 2008.

[66] C. Mattevi, S. Hofmann, M. Cantorod, A.C. Ferrari, J. Robertson, C. Castellarin-Cudia, S. Dolafi, A. Goldoni, and C. Cepek. Surface-bound chemical vapour deposition of carbon nanotubes : In situ study of catalyst activation. *Physica E*, 40 : 2238–2242, 2008.

[67] J. Park, A. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, and T. Hyeon. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials*, 3 :891–895, 2004.

[68] E. Kang J. Park, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H.-J. Noh, J.-H. Park, C.-J. Bae, J.-G. Park, and T. Hyeon. Nanoparticles of Ni and NiO : synthesis, characterization, sel-assembled superlattices, and catalytic application in the suzuki coupling reaction. *Adv. Mater.*, 17(4) :429–434, 2005.

[69] L. Khuat Duy. Synthèse de nanoparticules métalliques monodispersés et croissance catalytique de nanotubes de carbone monofeuillets individuels. *Mémoire de maîtrise des sciences appliquées*, 2006.

[70] R.Y. Zhang, Y. Wei, L.A. Nagahara, I. Amlani, and R.K. Tsui. The contrast mechanism in low voltage scanning electron microscopy of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 17 :272–276, 2006.

[71] T. Belin and F. Epron. Characterization methods of carbon nanotubes : a review. *Materials Science and Engineering B*, 119 :105–118, 2005.

[72] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes in 1997 and 2007. *J. Phys. Chem. C*, 111(48) :17887–17893, 2007.

[73] Sergei M. Bachilo, Michael S. Strano, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, Richard E. Smalley, and R. Bruce Weisman. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298(5602) :2361–2366, 2002.

[74] Michael J. O'Connell, Sergei M. Bachilo, Chad B. Huffman, Valerie C. Moore, Michael S. Strano, Erik H. Haroz, Kristy L. Rialon, Peter J. Boul, William H. Noon, Carter Kittrell, Jianpeng Ma, Robert H. Hauge, R. Bruce Weisman, and Richard E. Smalley. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297(5581) :593–596, 2002.

[75] R. Bruce Weisman and Sergei M. Bachilo. Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension : an empirical kataura plot. *Nano Letters*, 3(9) :1235–1238, 2003.

[76] J. Lefebvre, J.M. Fraser, P. Finnie, and Y. Homma. Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube. *Physical Review B*, 69(075403), 2004.

[77] Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama, and T. Mizutani. Chirality-dependent environmental effects in photoluminescence of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73 :235427, 2006.

[78] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391 :59–62, 1998.

[79] T.W. Odom, J.L. Huang, Ph. kim, and Ch. M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391 :62–64, 1998.

[80] C. Colliex. *La microscopie électronique*. PFU Que sais-je ?, 1996.

[81] D.B. Williams and C.B. Carter. *Transmission electron microscopy*. Plenum Press, New York, 1996.

[82] P. Hawkes. *Electrons et Microscopes vers les nanosciences*. CNRS Editions Belin, 1995.

[83] R. F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy an introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer, 2005.

[84] P. Stadelmann. EMS a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy*, 21 :131, 1987.

[85] R. F. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy*. Plenum Press, New York, 1996.

[86] C.C. Ahn. *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS ATLAS*. Wiley-VCH, 2004.

[87] G. Dalmai-Imelik, C. Leclercq, and I. Mutin. Etude par microscopie electronique de catalyseurs "metal supporté". *Journal of Microscopy*, 20 :123–132, 1974.

[88] M. Caplovicova, T. Danis, Buc, L. Caplovic, J. Janik, and I. Bello. An alternative approch to carbon nanotube sample preparation for TEM investigation. *Ultramicroscopy*, 107 :692–697, 2007.

[89] R. Anderson, editor. *Specimen preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials II*, number 199. MRS Symposia, Pittsburg, 1990.

[90] Y. Ominami, Q. Ngo, N. P. Kobayashi, K. Mcilwrath, K. Jarausch, A. M. Cassell, J. Li, and C. Y. Yang. Bottom-up sample preparation technique for interfacial characterization of vertically aligned carbon nanofibers. *Ultramicroscopy*, 106 :597–602, 2006.

[91] J. P. Mc Caffrey. Small-angle cleavage of semiconductors for transmission electron Microscopy. *Ultramicroscopy*, 38(2) :149–157, 1991.

[92] S.D. Walck and J.P. Mc Caffrey. The small angle cleavage technique applied to coatings and thin films. *Thin Solid Films*, 308-309 :399–405, 1997.

[93] R. M. Langford and A. K. Petford-Long. Preparation of Transmission Electron Microscopy cross-section specimens using focused ion beam milling. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19(5) :2186–2192, 2001.

[94] Y. Z. Huang, S. Lozano-Perez, R. M. Langford, J. M. Titchmarsh, and M. L. Jenkins. Preparation of Transmission Electron Microscopy cross-section specimens of crack tips using focused ion beam milling. *Journal of Microscopy*, 207 :129–136, 2002.

[95] A. Romano, J. Vanhellemont, H. Bender, and J. R. Morante. A fast preparation technique for high-quality plan view and cross-section TEM specimens of semiconducting materials. *Ultramicroscopy*, 31 :183–192, 1989.

[96] S. Nakahara. Recent development in a TEM specimen preparation technique using FIB for semiconductor devices. *Surface and coatings technology*, 169-170 :721–727, 2003.

[97] B. Wei, P. Kohler-Redlich, U. Bäder, B. Heiland, R. Spolenak, E. Arzt, and M. Rühle. Selective specimen preparation for TEM observation of the cross-section of individual carbon nanotube/metal junctions. *Ultramicroscopy*, 85 :93–98, 2000.

[98] S. D. Walck, H. Colijn, and G. Thompson. Pre-thinning for FIB TEM sample preparation using the small angle cleavage technique, 2000. URL `http://www.mse.eng.ohio-state.edu/~COLIJN/FIB/FIB_SACT.pdf`.

[99] J.-B. Park, G.-S. Choi, Y.-S. Cho, S.-Y. Hong, D. Kim, S.-Y. Choi, J.-H. Lee, and K.-I. Cho. Characterization of Fe-catalyzed carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 244 :211–217, 2002.

[100] E. Müller and F. Krumeich. A simple and fast TEM preparation method utilizing the pre-orientation in plate-like, needle-shaped and tubular materials. *Ultramicroscopy*, 84 :143–147, 2000.

[101] J.-B. Park, Y.-S. Cho, S.-Y. Hong, K.-S. Choi, D. Kim, S.-Y. Choi, S.-D. Ahn, Y.-H. Song, J.-H. Lee, and K.-I. Cho. Cross-sectional transmission electron microscopy of carbon nanotubes-catalyst-substrate heterostructure using a novel method for specimen preparation. *Thin Solid Films*, 415 :78–82, 2002.

[102] J. C. Meyer, D. Obergfell, S. Roth, S. Yang, and S. Yang. Transmission electron microscopy and transistor characterisatics of the same carbon nanotube. *Applied Physics Letters*, 85(14) :2911–2913, 2004.

[103] R. R. Meyer, S. Friedrichs, A. I. Kirkland, J. Sloan, J. L. Hutchinson, and M. L. H. Green. A composite method for the determination of the chirality of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Microscopy*, 212 :152, 2003.

[104] A. Hashimoto, K. Suenaga, K. Urita, T. Shimada, T. Sugai, S. Bandow, H. Shinohara, and S. Iijima. Atomic correlation between adjacent graphene layers in double-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 94 :045504, 2005.

[105] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, and S. Iijima. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature*, 430 :870, 2004.

[106] J. C. Meyer, M. Paillet, T. Michel, A. Moréac, A. Neumann, G. S. Duesberg, S. Roth, and J.-L. Sauvajol. Raman modes of index-identified freestanding single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95 :217401, 2005.

[107] Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, G. G. Samsonidze, A. Grüneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Photoluminescence intensity of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 44(5) :873–879, 2006.

[108] Michael S. Strano, Stephen K. Doorn, Erik H. Haroz, Carter Kirttrell, Robert H. Hauge, and Richard E. Smalley. Assignment of (n,m) raman and optical feartures of metallic single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 3(8) :1091–1096, 2003.

[109] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Characterizing carbon nanotube samples with resonnce raman scattering. *New Journal of Physics*, 5(139) :1–17, 2003.

[110] H. B. Son, A. Reina, M. S. Dresselhaus, and J. Kong. Characterizing the chirality distribution of single-walled carbon nanotube materials with tunable Raman spectroscopy. *Physica status solidi (b)*, 243(13) :3161–3165, 2006.

[111] J. Lefebvre, S. Maruyama, and P. Finnie. *Photoluminescence : Science and Applications*, volume 111. Springer, 2008. 287-319 pp.

[112] S. Reich, C. Thomsen, and J. Robertson. Exciton resonances quench the photoluminescence of zigzag carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95 :077402, 2005.

[113] S. Lebedkin, K. Arnold, F. Hennrich, R. Krupke, B. Renker, and M. M. Kappes. Ftirluminescence mapping of dispersed single-walled carbon nanotubes. *New Journal of Physics*, 5 :140, 2003.

[114] T. Okazaki, T. Saito, K. Matsuura, S. Ohshima, M. Yumura, Y. Oyama, R. Saito, and S. Iijima. Photoluminescence and population analysis of single-walled carbon nanotubes produced by CVD and pulsed-laser vaporization methods. *Chemical Physics Letters*, 420 :286–290, 2006.

[115] R. R. He, H. Z. Jin, J. Zhu, Y. J. Yan, and X. H. Chen. Physical and electronic structure in carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 298(1-3) :170–176, 1998.

[116] H. Jiang, D. P. Brown, P. Nikolaev, A. G. Nasibulin, and E. I. Kauppinen. Determination of helicities in unidirectional assemblies of graphitic or graphiticlike tubular structures. *Applied Physics Letters*, 93 :141903, 2008.

[117] Z. Liu, Q. Zhang, and L.-C. Qin. Determination and mapping of diameter and helicity for single-walled carbon nanotubes using nanobeam electron diffraction. *Physical Review B*, 71 :245413, 2005.

[118] L. Henrard, A. Loiseau, C. Journet, and P. Bernier. Study of the symetry of single-wall nanotubes by electron diffraction. *The European Physical Journal B*, 13 : 661–669, 2000.

[119] H. Ago, S. Imamura, T. Okazaki, T. Saito, M. Yumura, and M. Tsuji. CVD growth of single-walled carbon nanotubes with narrow diameter distribution over Fe/MgO catalyst and their fluorescence spectroscopy. *J. Phys. Chem. B.*, 109(20) :10035–1004, 2005.

[120] B. Wang, C. H. P. Poa, L. Wei, L.-J. Li, Y. Yang, and Y. Chen. (n,m) selectivity of single-walled carbon nanotubes by different carbon precursors on Co-Mo catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(29) :9014–9019, 2007.

[121] S. M. Bachilo, L. Balzano, J.E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco, and R. B. Weisman. Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst. *J. Am. Chem. Soc*, 125(37) :11186–11187, 2003.

[122] O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, S. Malik, H Rösner, K. Arnold, C. Sürgers, and M. M. Kappes. Photoluminescence microscopy of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition : Influence of external dielectric screening on optical transition energies. *Physical Review B*, 75 :075421, 2007.

[123] X. Li, X. Tu, S. Zaric, K. Welsher, W. S. Seo, and W. Zhao H. Dai. Selective synthesis combined with chemical seperation of single-walled carbon nanotubes for chirality selection, 2007.

[124] M. Paillet, J. C. Meyer, T. Michel, V. Jourdain, P. Poncharal, J.-L. Sauvajol, N. Cordente, C. Amiens, B. Chaudret, S. Roth, and A. Zahad. Selective growth of large chiral angle single-walled carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 15 : 1019–1022, 2006.

[125] G. Lolli, L. Zhang, L. Balzano, N. Sakulchaicharoen, Y. Tan, and D. E. Resasco. Tailoring (n,m) structure of single-walled carbon nanotubes by modifying reaction conditions and the nature of the support of CoMo catalyst. *J. Phys. Chem. B*, 110 : 2108–2115, 2006.

[126] S. Maruyama, Y. Miyauchi, Y. Murakami, and S. Chiashi. Optical characterization of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of alcohol. *New Journal of Physics*, 5 :149, 2003.

[127] J.-F. Colomer, L. Henrard, P. Lambin, and G. Van Tendeloo. Electron diffraction study of small bundles of single-wall carbon nanotubes with unique helicity. *Physical Review B*, 64 :125425, 2001.

[128] J. M. Cowley, P. Nikolaev, A. Thess, and R. E. Smalley. Electron nano-diffraction study of carbon single-walled nanotube. *Chemical Physics Letters*, 265 :379–384, 1997.

[129] J. C. Meyer, M. Paillet, G. S. Duesberg, and S. Roth. Electron diffraction analysis of individual single-walled carbon nanotubes. *Ultramicroscopy*, 106(3) :176–190, 2006.

[130] R. Arenal, M. Kociak, A. Loiseau, and D.-J. Miller. Determination of chiral indices of individual single-and double-walled boron nitride nanotubes by electron diffraction. *Applied Physics Letters*, 89 :073104, 2006.

[131] M. Gao, J. M. Zuo, R. D. Twesten, and I. Petrov. Structure determination of individual single-wall carbon nanotubes by nanoarea electron diffraction. *Applied Physics Letters*, 82(16) :2703–2705, 2003.

[132] H. Jiang, A. G. Nasibulin D. P. Brown, and E. I. Kauppinen. Unambiguous atomic structural determination of single-walled carbon nanotubes by electron diffraction. *Carbon*, 45(3) :662–667, 2007.

[133] P. M. Ajayan, V. Ravikumar, and J.-C. Charlier. Surface reconstructions and dimensional changes in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 81 (7) :1437–1440, 1998.

[134] Ph. Lambin and A. A. Lucas. Quantitative theory of diffraction by carbon nanotubes. *Physical Review B*, 56(7) :3571–3574, 1997.

[135] H. Jiang, D. P. Brown, A. G. Nasibulin, and E. Kauppinen. Robust bessel-function-based method for determination of the (n,m) indices of single-walled carbon nanotubes by electron diffraction. *Physical Review B*, 74 :035427, 2006.

[136] A. A. Lucas, V. Bruyninckx, P. Lambin D. Bernaerts, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, and G. Van Tendeloo. Electron diffraction by carbon nanotubes. *Scanning Microscopy*, 12(3) :415–436, 1998.

[137] M. Kociak, K. Hirahara, K. Suenaga, and S. Iijima. How accurate can the determination of chiral indices of carbon nanotubes be ? *The european physical Journal B*, 32 :457–469, 2003.

[138] J.-F. Colomer, L. Henrard, P. Launois, G. Van Tendeloo, A. A. Lucas, and Ph. Lambin. Interpretation of electron diffraction from carbon nanotube bundles presenting precise helicity. *Physical Review B*, 70 :075408, 2004.

[139] K. Hirahara, M. Kociak, S. Bandow, T. Nakahira, K. Itoh, Y. Saito, and S. Iijima. Chirality correlation in double-wall carbon nanotubes as studied by electron diffraction. *Physical Review B*, 73 :195420, 2006.

[140] X. Tao, X. Zhang, J. Cheng, Y. Wang, F. Liu, and Z. Luo. Synthesis of novel multi-branched carbon nanotubes with alkali-element modified Cu/MgO catalyst. *Chemical Physics Letters*, 409 :89–92, 2005.

[141] G. Brinkmann, P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos, and A.H.R. Palser. A census of nanotube caps. *Chemical Physics Letters*, 315 :335–347, 1999.

[142] T. Murakami, K. Mitikami, S. Ishigaki, and K. Matsumoto. Catalytic mechanism of Fe-Co bimetallic system for efficient growth of sigle-walled carbon nanotubes on Si/SiO_2 substrates. *Journal of Applied Physics*, 100(094303), 2006.

[143] G. Schmid. *Nanoparticles From theory to application*. Wiley Vch Verlag Gmbh, 2003.

[144] D. Potoczna-Petru. The interaction of model cobalt catalysts with carbon. *Carbon*, 29(1) :73–79, 1991.

[145] Amanda L. Giermann and Carl V. Thompsona. Solid-state dewetting for ordered arrays of crystallographically oriented metal particles. *Applied Physics Letters*, 86 : 121903, 2005.

[146] J. C. Angus, H. C. Will, and W. S. Stanko. Growth of diamond seed crystals by vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 39 :2915, 1968.

[147] H. Zhu, K. Suenaga, A. Hashimoto, Kouki Urita, K. Hata, and S. Iijima. Atomic-resolution imaging of the nucleation points of single-walled carbon nanotubes. *Small*, 1(12) :1180–1183, 2005.

[148]] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, and H. Dai. Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes. *J. Phys. Chem. B*, 105 :11424, 2001.

[149] S. Hofmann, G. Csanyi, A. C. Ferrari, M. C. Payne, and J. Robertson. Surface diffusion : The low activation energy path for nanotube growth. *Physical Review Letters*, 95 :036101, 2005.

[150] L. Sun, F. Banhard, A. Krasheninnikov, J. A. Rodriguez-Manzo, M. Terrones, and P. M. Ajayan. Carbon nanotubes as high-pressure cylinders and nanoextruders. *Science*, 312 :1199, 2006.

[151] M. Lin, J. Pei Ying Tan, C. Boothroyd, K. Ping Loh, E. Soon Tok, and Y.-L. Foo. Dynamical observation of bamboo-like carbon nanotube growth. *Nano Letters*, 7 (8) :2234–2238, 2007.

[152] L. J. E. Hofer, E. Sterling, and D. J. T. McCarteney. Structure of the carbon deposited from carbon monoxide on iron, cobalt and nickel. *J. Phys. Chem.*, 59 (11) :1153–1155, 1955.

[153] A. Gohier, T. M. Minea, M. A. Djouadi, and A. Granier. Impact of the etching gas on vertically oriented single wall and few walled carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 101 :054317, 2007.

[154] S. Tong Lee, Z. Lin, and X. Jiang. CVD diamond films : nucleation and growth. *Materials Science and engineering*, 25 :123–154, 1999.

[155] P. Lambin, A. Fonseca, J.P. Vigneron, J.B. Nagy, and A. A. Lucas. Structural and electronic properties of bent carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 245 : 85–89, 1995.

[156] A.-M. Bonnot. Brevet n° 07 00925 déposé le 9 février 2007 : procédé de croissance d'un nanotube de carbone sur pointe nanométrique.

[157] Z. Paál and P. G. Menon. *Hydrogen effects in catalysis : fundamentals and practical applications*. CRC Press, 1988.

[158] E. Kondoh, R. A. Donaton, S. Jin, H. Bender, W. Vandervorst, and K. Maex. Interaction between Co and SiO_2. *Applied surface science*, 136 :87–94, 1998.

[159] J. M. Jablonski, M. Wolcyrz, and L. Krajczyk. On colbalt silicate formation durin high-temperature calcination of impregnated colbal/silicia catalysts. *Journal of Catalysis*, 173 :530–534, 1998.

[160] R. Arenal de la Concha. *Synthèse de nanotubes de nitrure de bore : études de la structure et des propriétés vibrationnelles et électroniques*. PhD thesis, Université Orsay-Paris Sud XI, 2005.

[161] Cemes and Savantic AB. The eels data base. URL `http://www.cemes.fr/~eelsdb/index.php?page=search.php`.

[162] M. C. Cheynet and T. Epicier. Structural and chemical analysis of a model si-sio$_2$ interface using spatially resolved electron-energy-loss spectroscopy. *Philosophical Magazine*, 84(17) :1753–1771, 2004.

[163] M. Worch, H.J. Engelmann, W. Blum, and E. Zschech. Cross-sectional thin film characterization of Si compounds in semiconductor device structures using both elemental and ELNES mapping by EFTEM. *Thin Solid Films*, 405 :198–204, 2002.

[164] L. A. J. Garvie and P. R. Buseck. Bonding in silicates ; investigation of the Si L (sub 2,3) edge by parallel electron energy-loss spectroscopy. *American Mineralogist*, 84(5-6) :946–964, 1999.

[165] C. Mitterbauer, G. Kothleitner, W. Grogger, H. Zandbergen, B. Freitag, P. Tiemeijer, and F. Hofer. Electron energy-loss near-edge strutures of 3d transition metal oxides recorded at high-energy resolution. *Ultramicroscopy*, 96 :469–480, 2003.

[166] Y. Kihn, C. Mirguet, and L. Calmels. EELS studies of Ti-bearing materials and ab initio calculations. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 143 (2-3) :117–127, 2005.

[167] P. Villars. *Pearon's Handbook Desk : crystallographic data for intermetallic phases*. 1997.

[168] G. Soto. AES, EELS and XPS characterization of Ti(C, N, O) films prepared by PLD using a Ti target in N_2, CH_4, O_2 and CO as reactive gases. *Applied surface science*, 233 :115–122, 2004.

[169] H. F. Tian, H. X. Yang, H. R. Zhang, Y. Li, H. B. Lu, and J. Q. Li. Interface of epitatial $SrTiO_3$ on silicon characterized by transmission electron microscopy, and electron loss spectroscopy, and electron holography. *Physical Review B*, 73(075325), 2006.

[170] A. T. Paxton, M. Van Shilfgaard, M. MacKenzie, and A. J. Craven. The near-edge structure in energy loss spectroscopy :many-electron and magnetic effects in transition metal nitrides and carbides. *J. Phys. Condens. Matter*, 12 :729–750, 2000.

[171] S. Sato, A. Kawabata, D. Kondo, M. Nihei, and Y. Awano. Carbon nanotube growth from titanium-cobalt bimetallic particles as s-catalyst. *Chemical Physics Letters*, 402 :149–154, 2005.

[172] J. Sun, B. Jiang, and D. J. Smith. EELS near-edge structure in the laves-phase compounds $TiCr_2$ and $TiCo_2$: theorical and experimental studies. *Physical Review B*, 69 :214107, 2004.

[173] M. Chase et al. *JANAF Thermochem. Tables*, volume 14(Supp1). 3ed j. phys. chem ref data 14 (supp.1) edition, 1985.

[174] M.Moors, H. Aamara, T. Visart de Bocarme, C. Bichara, F. Ducastelle, N. Kruse, and J. C. Charlier. Early stages in the nucleation process of carbon nanotubes. *ACS Nano*, 3(3) :511–516, 2009.

[175] Renu Sharma and Zafar Iqbal. In situ observations of carbon nanotube formation using environmental transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 84 (6), 2004.

[176] H. Amara, C. Bichara, and F. Ducastelle. Understanding the nucleation mechanisms of carbon nanotubes in catalytic chemical vapor deposition. *Physical Review B*, 100 : 056105–056109, 2008.

[177] K. Bolton and A. Rosén. Computational studies of gas–carbon nanotube collision dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 4 :4481 – 4488, 2002.

[178] Microsc. Semicond. Mater. Conf. Oxford. *Focused ion beam sample preparation for TEM*, Mars 1995.

[179] S. Rubanov and P. R. Munroe. FIB-induced damage in silicon. *Journal of Microscopy*, 214 :213–221, 2004.

[180] N. I. Kato, Y. Kohono, and H. Saka. Side-wall damage in a transmission electron microscopy specimen of crystalline si prepared by focused ion beam etching. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17(4), 1999.

[181] T. Ishitani, H. Koike, T. Yaguchi, and T. Kamino. Implanted gallium-ion concentrations of focused-ion-beam prepared cross-sections. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16 (4) :1907–1913, 1998.

Annexes

Annexe A

Préparations MET par bombardement d'ions argon

Les préparations de sections transverses et planes présentées dans cette annexe ont été réalisées avec un amincisseur ionique, le PIPS™(Precision Ion Polishing System) model 691 de Gatan au LEM.

A.1 Préparation de section transverses

Une section transverse permet d'observer les effets de diffusion du catalyseur dans le substrat.

A.1.1 Protocole

Les différentes étapes sont les suivantes [1] :

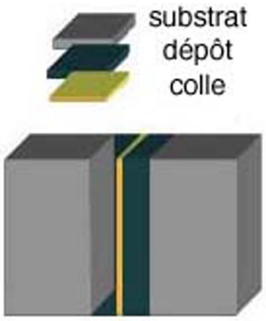
Clivage ou découpe Cliver deux morceaux du substrat de silicium supportant les tubes ayant pour côté une largeur de 2.5 mm [a], et une longueur quelconque supérieure à un demi millimètre. Si le substrat n'est pas un matériau clivable (comme la silice) découper à la scie à fil les deux morceaux rectangulaires.

a. Afin d'être collé sur une rondelle de 3 mm de diamètre pour loger dans le porte-objet du PIPS™.

Remarque *Le clivage du substrat permet de protéger immédiatement les tubes dans la colle dès l'étape suivante. Malheureusement les substrats non clivables obligent par leur découpe à la scie à fil de plonger les tubes dans de la cire et à procéder à un nettoyage après le découpage pour dissoudre de la cire dans des solvants. Cette étape de découpage diminue la densité de tube et des résidus de cire subsistent après le nettoyage.*

1. Ce protocole a été établi grâce au savoir-faire de Violaine Salvador du LEMMA (Laboratoire d'Etude des Matériaux par Microscopie Avancée) au CEA de Grenoble et de Philippe Penhoud du LEM.

Collage Coller les deux morceaux tel que les tubes soient dans la colle (type epotex 353ND ou MBond 610) [a]. Pour cela déposer une goutte de colle sur l'un des morceau, en s'assurant qu'il n'y a pas de bulle d'air, et déposer le second morceaux en appuyant légèrement pour évacuer la colle en excès et éliminer les bulles d'air afin d'éviter une porosité une fois la colle sèche qui rend le collage plus fragile et moins résistant aux efforts mécaniques au cours du découpage ou du polissage [b]. Mettre ce système entre deux plaques de teflon [c], et compresser le système à l'aide d'un étau (ou d'une simple pince à papier). Mettre le tout à l'étuve à 80°C pendant au moins 1h.

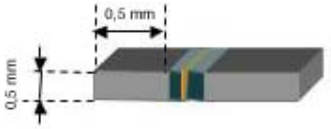


a. Elles sont préférées aux colles plus visqueuses, comme l'Aradilte, car elles laissent le temps pour réajuster avec peu d'efforts mécaniques et n'arrachent pas les objets à observer.

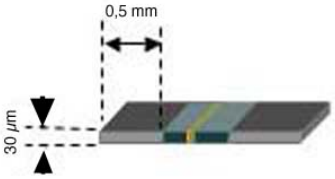
b. Cette étape est donc cruciale. Lors de ce travail il a été constaté que l'adhérence dépend fortement de la densité d'objet et de la rugosité du substrat. Ainsi il est préférable d'appliquer une pression, sans fendre le substrat, pour restreindre la porosité de la colle une fois sèche.

c. Le téflon n'adhère pas à l'échantillon qui est récupéré sans encombre après séchage de la colle. Le téflon peut être remplacé par du ruban adhésif.

Découpe Découper des tranches de 0.5 mm d'épaisseur orthogonalement à la surface du substrat à la scie à fil.



Polissage Polir la première face en utilisant successivement les différents films diamantés en commençant par le film de plus gros grain suivant le tableau ci-dessous.



films	30 μm	15 μm	9 μm	6 μm	3 μm
1ère face	300 μm	250 μm	220 μm	210 μm	200 μm
2nd face	150 μm	100 μm	60 μm	50 μm	$\approx$40 μm

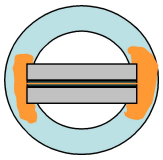
Avant de décoller l'échantillon pour polir la seconde face, s'assurer de l'état de surface après le polissage en observant la première face au microscope optique. Eviter de laisser des stries profondes qui pourraient nuire à l'étape de l'amincissement [a]. Ensuite, polir la seconde face de la même manière que la première en suivant le tableau ci-dessus. De même, avant de décoller et nettoyer l'échantillon dans de l'acétone [b] et de l'éthanol, vérifier l'état de surface de la seconde face.

a. Voir la remarque à propos des stries profondes dans le paragraphe sur l'amincissement ionique.

b. Compter 20 mn pour bien dissoudre la cire.

Remarque *Les grains du disque diamanté endommagent l'échantillon sur une épaisseur d'environ trois fois la taille du grain en moyenne. L'impact du polissage s'accroît en profondeur avec la pression exercée.*

Collage sur la rondelle Mettre deux points de colle sur la rondelle de tantale ou de cuivre (sur la face plate pour une meilleure adhésion) et déposer l'échantillon sur la rondelle en le centrant. Les rondelles en tantale ont été préférées dans ce travail car le faisceau d'ions pulvérise facilement les atomes de cuivre qui se déposent sur l'échantillon alors que la pulvérisation d'atomes de tantale est bien plus lente.

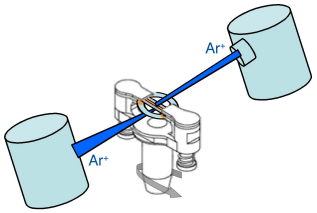


Une autre solution pour éviter un surplus de colle est de lisser une goutte de colle sur une lame de verre avec l'arrête d'une deuxième lame de verre afin d'obtenir une très fine couche de colle, et à l'aide d'une troisième lame de verre venir tamponner la rondelle sur cette fine couche de colle. Retourner la rondelle [a] et y coller l'échantillon. Mettre à l'étuve à 80°C pendant une heure environ [b].

a. Il faut observer une fine couche continue de colle brillante sur la rondelle, sinon reprendre la procédure jusqu'à l'obtention d'une fine couche de colle.

b. A l'aide d'une pince brucelle vérifier que la colle est bien sèche avant de passer à l'amincissement ionique.

Amincissement ionique L'amincissement ionique est réalisé par PIPS™. Placer l'échantillon dans le porte-objet à mors du PIPS™, en centrant bien l'interface. Amincir avec une tension de 3 keV, un angle d'attaque de part et d'autre de l'échantillon de 7°(+7° et -7°), jusqu'à le percer. Parfois, les angles d'incidence peuvent être légèrement réduits pour élargir les zones d'observations.



Vérification de zones minces Afin de savoir si l'échantillon est suffisamment mince pour l'observer au MET, il est contrôlé au microscope optique. Les matériaux préparés étant du silicium et de la silice, il est possible d'observer en microscopie optique les franges d'épaisseur. La zone de la première frange d'épaisseur est la zone observable au MET.

L'échantillon est prêt pour l'observation et les analyses MET.

A.2 Préparation de section plane

Une section plane permet d'observer l'ensemble de la surface de l'échantillon et de distinguer les différents objets présents et de les analyser.

Protocole

Les différentes étapes pour la réalisation des vues planes de substrat de silice ou silicium oxydé thermiquement sont les suivantes [2] :

Mise en forme du substrat Le substrat massique est tout d'abord découpé en carré de 3.5 mm×3.5 mm. Puis par polissage mécanique, avec un disque de SiC P1200 [3], on donne une forme cylindrique à l'aide d'une tige de diamètre 3 mm au bout de laquelle il est collé avec de la cire blanche.

Amincissement mécanique Cet amincissement s'effectue en deux étapes. La première est un polissage rotatif avec des films diamantés ou disques SiC [4]. La seconde est réalisée à l'aide d'une meule et de pâte diamantée de différentes tailles de grains.
Commencer par polir l'échantillon à l'aide des disques SiC ou des films diamantées ou les deux au choix suivant le tableau ci-dessous. L'état de surface obtenu par ce polissage mécanique n'a pas besoin d'être aussi bon que pour une section transverse, mais doit tout de même être raisonnable pour éviter la création de tranchées lors de l'amincissement ionique qui fragiliseraient l'échantillon et le rendraient intransportable à l'aide d'une pince brucelle.

films diamantés	30 μm	15 μm	9 μm	6 μm	3 μm
épaisseur de l'échantillon	200 μm	150 μm	110 μm	90 μm	80 μm

disque SiC (taille de grains)	P1200 (15,3μm)	P2400 ($\approx$9μm)	P4000 (5,3μm)
épaisseur de l'échantillon	150 μm	120 μm	110-80 μm

Ensuite effectuer le cuvetage de l'échantillon à l'aide d'une roue en laiton afin d'accélérer l'amincissement ionique au centre de la cuve. Ce meulage s'effectue successivement avec les pâtes diamantées de 6, 3 et 1 μm en appliquant une force fonction de la nature du substrat. Les différents paramètres pour chaque substrat sont résumés dans le tableau A.1.

Remarque *La dernière étape n'est pas absolument nécessaire, surtout si le cuvetage avec la pâte diamantée de 1 μm a débuté avant que l'échantillon n'ait atteint une épaisseur de 40 μm. Sauter cette dernière étape avec le feutre ne nuit pas à la*

2. Ce protocole a été établie en collaboration avec de Philippe Penhoud du LEM.
3. C'est-à-dire une taille de grains moyenne de 15,3 μm.
4. En tenant compte de l'impact du polissage en profondeur.

pâte diamantée	**6 μm**	**3 μm**	**1 μm**	**1 μm avec le feutre**
Si/SiO_2 thermique	2 g et $\mathbf{F_{Rmax}}$ jusqu'à 50 μm	2 g et $\mathbf{F_{Rmax}}$ jusqu'à 40 μm	5 ou 6 g et $\mathbf{F_{Rmin}}$ jusqu'à 30 μm	5 ou 6 g et suspension faible pendant 2h
silice	2 g et $\mathbf{F_{Rmax}}$ jusqu'à 50 μm	2 g et $\mathbf{F_{Rmax}}$ jusqu'à 40 μm	5 ou 6 g et $\mathbf{F_{Rmin}}$ jusqu'à 30 μm	5 ou 6 g et $\mathbf{F_{Rmax}}$ pendant 2h

TABLE A.1 – *Paramètres utilisés pour le meulage des substrats de silicium oxydé thermiquement et de silice*

réalisation de la préparation de substrat pré-aminci, mais améliore l'état de surface par le bombardement ionique.

Une fois la cuvette terminée, baigner le porte-objet de la meuleuse sur lequel est collé l'échantillon dans l'acétone et attendre que l'échantillon se décolle tout seul. Cela permet d'une part d'être sûr que toute la cire a été dissoute dans l'acétone et d'autre part cela évite que la partie centrale (la plus mince de l'échantillon) se casse. Il est facile de reconnaître à cette étape la face polie et cuvetée, de celle non polie [5]. Pour finir cette étape, faire un second bain de 2 mn d'acétone et terminer par un bain d'éthanol.

Remarque *Le décollage de l'échantillon est une étape critique surtout lorsque le substrat est de la silice, il faut faire attention de bien repérer la face polie et la face non polie. Il en est de même lors du nettoyage à l'acétone (2 bains : un de 20 mn, un second de 5 mn environ), éthanol (1 bain de 3 mn envion) pour le retrait de la cire. Une solution est de s'aider d'un cure dent, pour décoller l'échantillon du support de polissage, avoir un papier filtre dans l'autre main maintenu par une pince brucelle, et ne pas quitter des yeux l'échantillon, afin de bien repérer les faces. Lors du rinçage, verser une petite quantité du solvant, dans le cristallisoire et insérer lentement le papier filtre sur lequel repose l'échantillon afin que ce dernier ne se retourne pas. Procéder de même lors de la sortie de l'échantillon du cristallisoire.*

Amincissement ionique (PIPS™) Coller l'échantillon sur le porte-objet PIPS™en cuivre ou en molybdène permettant une attaque permanente des faisceaux ioniques, accélérant ainsi l'amincissement. Pour cela faire une marque à la base du porte-objet du PIPS™. Chauffer le porte-objet et à l'aide d'un cure dent appliquer deux points de cire de part et d'autre du repère sur le porte-objet du PIPS™, et coller l'échantillon de manière à pouvoir ultérieurement le décoller sans casser la partie amincie en la frottant sur un bourrelet de cire.

L'angle d'incidence maximal des faisceaux est limité à 10°, et lorsque le PIPS™est bien aligné, les faisceaux d'ions argon interceptent le plan du porte-objet du PIPS™en son centre. D'une part il est important que l'échantillon soit suffisamment épais pour

5. Pour la silice regarder les deux faces à la lumière du jour en inclinant l'échantillon. La face la plus brillante est la face non polie.

éviter de le casser lors des différentes manipulations, d'autre part l'angle d'incidence du faisceau d'ions doit être suffisamment faible pour obtenir une large zone mince observable au MET. Ainsi, un bon compromis dans ce travail est un substrat aminci entre 110 μm et 70 μm, et un angle d'incidence du faisceau d'ions de 6°.
L'amincissement au PIPS™prend entre 1h et 2h suivant l'épaisseur de départ, la tension et l'angle d'attaque [6]. Il est recommandé de surveiller de près l'échantillon au bout d'une demi-heure d'amincissement. Les franges d'épaisseur sont visibles sur les deux types de substrats, en réflexion comme en transmission, et encore mieux en double éclairage.
Pour le décollage s'assurer que la partie amincie ne soit jamais en contact avec la cire. Pour cela s'aider de nouveau d'un cure dent, avec un papier filtre maintenu par une pince brucelle dans l'autre main en suivant le marquage à la base du porte-objet du PIPS™.
Dans ce travail, pour la préparation du substrat pré-aminci nous amincissons jusqu'à l'apparition du trou. Et pour la préparation de section plane post synthèse nous arrêtons l'amincissement avant le perçage, lors de l'apparition des franges d'épaisseur et quand la zone d'observation est suffisamment grande. En effet lorsque l'échantillon est percé, les tubes en bordure du trou y compris ceux dans les zones minces sont détruits par le faisceau.

Nettoyage final de l'échantillon prêt pour la synthèse

Pour un *échantillon destiné à la synthèse (substrat pré-aminci)* : Rincer délicatement l'échantillon dans un bain d'acétone pendant au moins 45 mn, dans un deuxième bain d'acétone de 15 mn et un troisième de 5 mn, et pour finir deux bains d'éthanol de 5 mn. L'échantillon est prêt pour la synthèse.
Pour un *échantillon destiné directement à l'observation MET* : Dans un bain d'acétone pendant 20 à 40 mn sans agiter et puis surtout sans frotter le côté du dépôt des tubes. Un second bain d'acétone de 5 mn et un dernier d'éthanol. L'échantillon est prêt pour l'observation.

Remarque *Les substrats pré-amincis préparés avec le porte-objet du PIPS™en cuivre présentent une couronne de cuivre en périphérie. Cette couronne provient de la pulvérisation du porte-objet du PIPS™qui se re-dépose sur l'échantillon. Le centre de l'échantillon étant protégé par le collage, le dépôt de cuivre reste seulement en périphérie.*
Comme explicité dans le chapitre 3 cette couronne, provoque lors de la synthèse CVD-1 une contamination en cuivre sur l'ensemble de l'échantillon détectable en EDX qui fausse les résultats. En effet, sous les conditions de synthèse explicitées au chapitre 2, la pression de vapeur saturante du cuivre est de $6.7 \cdot 10^{-6}$ *mbar. Le taux d'incidence des atomes de cuivre est donc de* $6.4 \cdot 10^{1}8\ at/m^2 \cdot s$*, et par conséquent une monocouche de cuivre est déposée environ toutes les 2 s.*

6. Il faut compter environ 1h pour amincir 10 μm.

Annexe B

Préparations MET par bombardement d'ions gallium

Toutes les préparations par bombardement d'ions gallium présentées dans cette annexe ont été réalisées à l'aide du FIB (Focused Ion Beam) 200 TEM Philips au CP2M [1] de Marseille. Nous avons pu mettre au point une technique de préparation avant synthèse. Comme indiqué dans le chapitre 3 cette dernière technique a été abandonnée car trop délicate. Nous avons cependant trouvé utile d'en exposer les principales étapes afin d'aider de futures investigations dans cette direction.

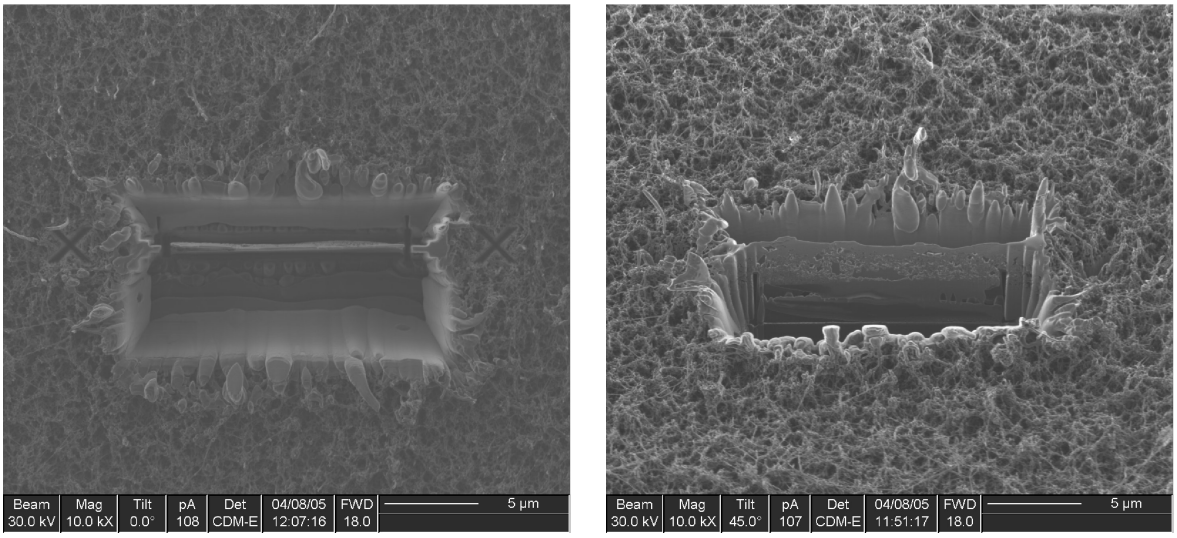
B.1 Procédure traditionnelle de réalisation de sections transverses

Cette procédure étant pleinement décrite y compris les mises en garde appropriées dans de nombreux articles [93, 94, 95, 96, 178, 179, 180, 181], nous ne nous attarderons pas sur ses détails.

Elle consiste à découper par un bombardement ionique une lame mince dans un matériau massif, et de l'extraire à l'aide d'une pointe en verre pour la placer sur une grille MET. Dans notre cas l'extraction est réalisée hors de la chambre du FIB.

Nous avons utilisé cette procédure avec une couche protectrice de platine et un nettoyage final à 7° à 10 kV et 55 pA pour le retrait de la couche amorphe formée de part et d'autre de la section transverse lors de l'amincissement. Une découpe parallèle au plan de la lame a été préférée à une découpe perpendiculaire pour limiter l'implantation du gallium dans la section. Comme précisé dans le chapitre 3, sur ce type de section transverse (figure B.1), la couche de platine ne protège pas les tubes qui peuvent être fortement endommagés.

1. Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse.



(a) Lame mince à 0° à l'état final (b) Lame mince à 45° à l'état final

FIGURE B.1 – *Photos FIB de la lame en cours et en fin de réalisation.*

B.2 Adaptation des procédures à notre étude

Ici nous nous consacrerons aux différentes procédures existantes en les adaptant au mieux à notre étude.

B.2.1 Procédure traditionnelle par la face arrière

La méthode traditionnelle de préparation de section transverse décrite dans la section précédente ne permet pas de protéger convenablement les tubes. Nous pouvons cependant réaliser la lame par la face opposée aux tubes, tout en protégeant les tubes avec un polymère (du PMMA (polyméthacrylate de méthyle)).

La méthode consiste tout d'abord à amincir par la face arrière puis à effectuer deux types de préparations : des lames minces en gravant des tranchées (section transverse) et des préparations de type barreau (en section plane). La procédure suivi est la suivante :

Amincissement mécanique Un polissage mécanique par la face arrière du support (de dimension 2 mm×1 mm) est effectué jusqu'à 10 μm.

Collage sur rondelle L'échantillon poli est collé avec de la laque d'argent sur la languette rabattable à 90° d'une rondelle de MET, pour limiter les effets de charge sous le faisceau d'ions gallium (figure B.2).

Dépôt du polymère Le PMMA est déposé sur l'échantillon à l'aide d'une pipette.

Pliage de rondelle et 1ère phase au FIB (a) La rondelle est positionnée de manière à placer la languette rabattue à 90° parallèle au faiscau. L'amincissement par FIB est effectué sur la tranche de l'échantillon jusqu'à une épaisseur finale de 300 à 400 nm sur une profondeur de 12 à 15 μm, pour une longueur de gravure d'une lame d'environ 10 μm.

Pliage de rondelle et 2ème phase au FIB (b) La rondelle est positionnée de façon à placer la languette dans le plan de la rondelle. Ensuite plusieurs sections transverses sur la partie pré-amincie sont usinées, jusqu'à leur découpe complète, pour être finalement récupérées ex-situ et déposées sur une grille MET.

Pliage de rondelle et 3ème phase au FIB (c) La languette de la rondelle rabattue à 90° permet de terminer l'amincissement de la tranche pour la réalisation d'une section plane. Une fois l'amincissement par FIB terminé, la languette est rabattue dans le plan de la rondelle pour une observation en vue plane de l'échantillon.

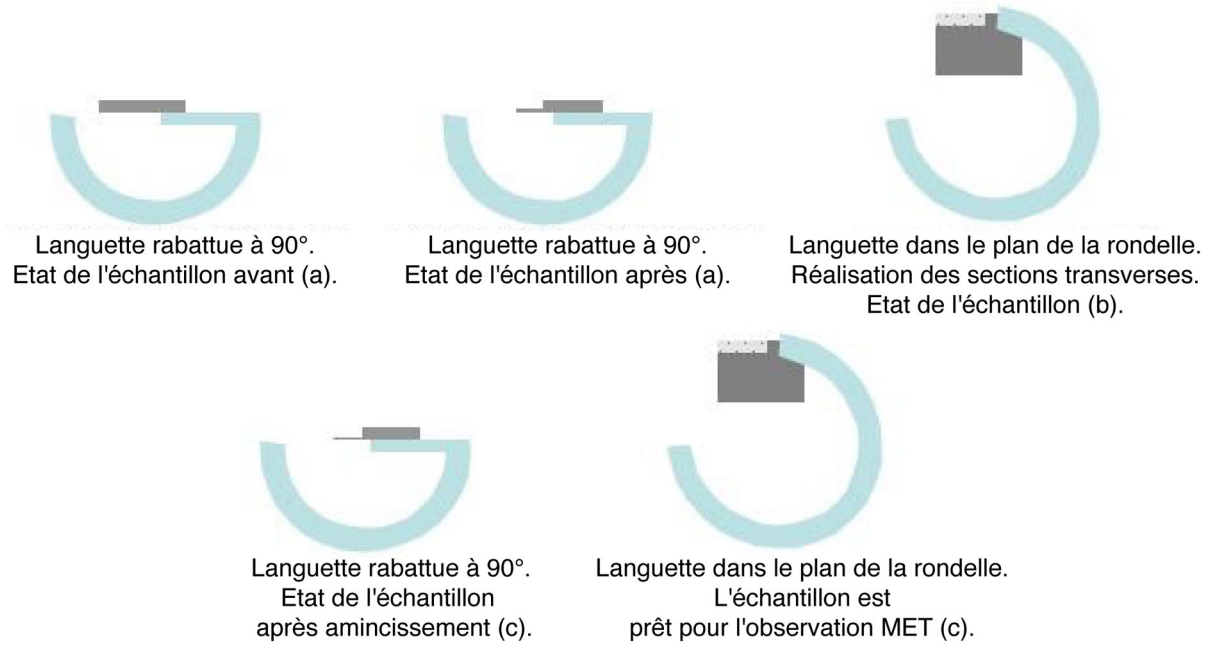


FIGURE B.2 – *Positionnement de la languette à différentes étapes de préparation de la lame mince dans l'enceinte du FIB.*

Malheureusement ces échantillons ainsi réalisés (chapitre 3) n'ont pu être observés à cause du polymère que nous n'avons pas réussi à éliminer après la préparation ni dans de l'acétone, ni du trichloréthylène. Sans le dépôt de ce polymère les tubes sont soit fortement endommagés par le faisceau les rendant inobservables au MET soit tout simplement absents.

B.2.2 Modification d'un coin clivé à petit angle par FIB

Les coins clivés à petit angle ont été réalisés suivant [91, 92]. Il est bon de noter que la réalisation de coin clivé à petit angle est peu coûteuse, car elle nécessite seulement une pointe diamant fine, de quoi faire un polissage mécanique et un bon microscope optique droit. Il faut donner aux rayures de polissage une orientation autour de la trace des plans (120) ou (130). C'est l'étape critique de cette technique car les rayures vont aider au déclenchement du clivage selon ces plans.

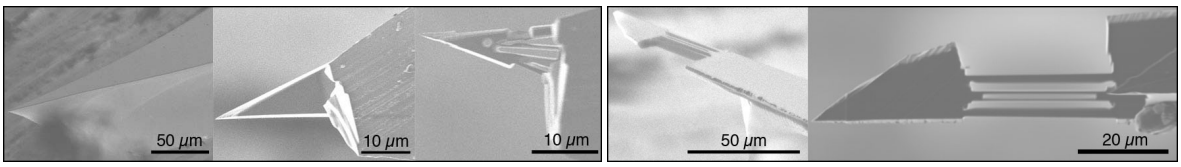
Modification après la synthèse de nanotubes

Le but de cette modification est d'élargir la zone observable par MET. Nous ne nous attarderons pas sur cet essai, car il a été décrit dans le chapitre 3 (figure 3.4) [92].

Modification avant la synthèse de nanotubes

Devant l'endommagement systématique des nanotubes durant les essais de préparations FIB effectués après la synthèse, nous nous limitons à la préparation avant la synthèse. Cette préparation doit permettre de faire croître des tubes suspendus et d'observer les différentes interfaces (substrat/catalyseur/nanotube). Avant usinage par FIB les coins ont été collés sur les rondelles avec un ciment de céramique qui résiste aux hautes températures et donc aux conditions de synthèse. Comme le montre la figure B.3 des tranchées ont été usinées dans les coins clivés, pour permettre la suspension des tubes. Les bords des évidements ont été unsinés de manière oblique afin de permettre une observation des interfaces en section transverse. Tout l'usinage a été effectué par la face arrière du substrat (côté opposé au dépôt de silice thermique où les tubes pousseront).

Comme indiqué plus haut, ces préparations ont été abandonnées à cause de la grande fragilité.



(a) (b)

FIGURE B.3 – *(a) Photos FIB de différentes étapes d'usinage de coin clivé à petit angle. A gauche : le coin clivé à l'état initial. Au milieu : la première étape consistant à évider l'arrière du coin. A droite : le coin à la fin de l'usinage vu de dessous. (b) Vue d'ensemble d'un coin usiné et sa vue de dessous.*

Annexe C

Perforation de membrane

Dans cette annexe nous exposons les deux techniques utilisées pour perforer les membranes de nitrure de silicium afin d'en étudier la structure des tubes par diffraction électronique. Toutes les préparations présentées ci-dessous sont destinées à la synthèse de nanotubes à postiori et ont échouées.

C.0.3 Perforation par FIB

Les membranes de nitrure de silicium préparées par FIB ont été préalablement amincies à environs 10 nm par voie chimique avant leur perforation.

Amincissement par voie chimique des membranes

Les membranes de nitrure de silicium et de silice ont été amincies soit par attaque dans une solution de TMAH (Hydroxide de TetraMethylAmmonium) ou d'acide fluorhydrique. L'acide fluorhydrique a été préféré pour les gravures des membranes, car il grave plus rapidement (environ 10 nm/mn en théorie pour une concentration de 40%) que le TMAH (environ quelques dixièmes de nm/mn pour une concentration de 25%). De plus les membranes commerciales n'ayant pas une épaisseur totalement homogène, la gravure n'est pas reproductible d'une membrane à l'autre. Pour éviter la disparition des membranes le temps de gravure a été donc limité à 1 mn.

La perforation

Les zones à perforer, le sont par une simple irradiation à fort courant (1000 à 3000 pA) par la face arrière de la membrane (côté opposé à celui où vont croître les tubes) avec le FIB du CP2M de Marseille (Annexe B). Des simulations d'implantation d'ions gallium faites au préalable avec le logiciel SRIM (the Stopping and Range of Ions in Matter) [**?**], montrent que les zones à proximité des zones perforées sont totalement implantées au gallium sur toutes l'épaisseur de la membrane. Quelques tubes ont été synthétisés par la méthode CVD-1 (3 tubes sur une membrane de 80 μm $\times$ 80 μm), mais également de nombreux filaments cristallisés dont la nature n'a pas pu être identifiée (figure 3.3). Ce

rendement très faible de tubes n'est pas lié qu'à l'implantation de gallium mais aussi à la faible densité de particules adhérant sur ces membranes.

C.0.4 Perforation par lithographie électronique

Cette préparation par procédé de lithographie électronique et de gravure ont été réalisé avec V. Mathet et C. Villebasse de L'IEF à Orsay. Pour cela nous avons utilisé des membranes de nitrure de silicium commerciales de 20 et 30 nm d'épaisseur.

La préparation se déroule en trois étapes :

1. Dépôt de PMMA
2. Création d'un motif par lithographie électronique
3. Gravure de ce motif

C.0.5 Dépôt de la résine

La première étape consiste à enrésinner les membranes par induction avec 6% de PMMA 950 dilué dans de l'anisole à une vitesse de 4500 tr/mn pendant 1 mn. L'épaisseur de PMMA est d'environ 550 nm similaire à celle déposée par le groupe de C. Strunk de Regensburg. Ensuite la membrane est recuite pendant 5 mn à 150℃.

C.0.6 Lithographie électronique

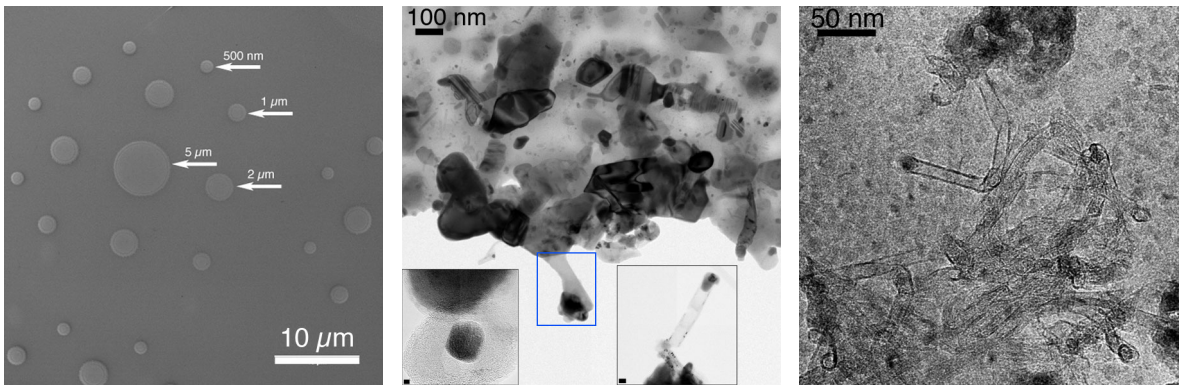
La lithographie électronique est réalisée avec un microscope *FEI FEG XL30S* opérant à 30 kV muni d'un système *RAITH 150*. Ensuite le motif est révélé dans une solution de méthyl isobutyl ketone (MIBK) dilué dans de l'isopropanol (IPA) (1 dose de MIBK pour 3 doses de IPA) pendant 2 mn, suivi d'un rinçage avec l'isopropanol pendant 1 mn pour arrêter la réaction. Pendant ces deux bains la membrane est agitée en douceur à l'aide d'une brucelle.

Remarque *Il est préférable de réaliser le développement peu de temps avant la gravure (moins d'une semaine), car sinon le PMMA a tendance à s'affaisser, et à arrondir les bords du motif.*

C.0.7 Gravure et retrait du PMMA

La gravure est réalisée dans une RIE (Reaction Ion Etching) *PLASSYS MG 200* avec une auto-polarisation de 430 V, une puissance de 290 W, une pression de 30 mTorr, un débit de 50 sccm (centimètre cube standart), de trifluorométhane (CHF3) et de 5 sccm d'oxygène (O_2) pendant 1 mn. Le PMMA est retiré par gravure plasma *DIENER nano* avec une pression de 0,8 mbar, une puissance de 120W et un débit supérieur à 90 sccm d'oxygène.

Comme explicité dans le chapitre 3, la dilution du PMMA a échouée pour des raisons inconnues. Les résidus de PMMA modifient les produits synthétisés. Au lieu de tubes monoparois, ce sont des tubes multifeuillets, des filaments de carbone et des coquilles qui ont été synthétisés (figure C.1).



(a) (b) (c)

FIGURE C.1 – *Images MET des membranes préparées par lithographie électronique. (a) Membrane trouée avant la synthèse où nous distinguons les résidus de PMMA. (b) Membrane trouée ayant subie une synthèse CVD-1. Un filament de carbone dans le rectangle bleu. Une coquille dans l'encart en bas à gauche (barre d'échelle de représente 2 nm). Un nanotube multifeuillet dans l'encart en bas à droite (barre d'échelle représente 30 nm). (c) Membrane trouée ayant subie une synthèse HFCVD.*

Annexe D

Résultats issus de la CVD-1

Cette annexe retrace les résultats obtenus par la synthèse CVD-1 décrite dans le chapitre 2. Cette synthèse a été arrêtée prématurément de sorte que nous ne pouvons en fournir une étude complète. Les échantillons issus de cette synthèse ont été soit contaminés au cuivre ou au molybdène au cours de la préparation MET ou soit lors d'une synthèse échouée. Toutefois nous trouvons utile d'exposer les quelques résultats indépendants de ces aléas expérimentaux. Certaines des informations ci-dessous seront reprises dans la discussion de ce travail.

Pour cette étude différents substrats (membranes de nitrure de silicium non perforées et perforées au FIB ou par un procédé de lithographie électronique, substrat pré-aminci SiO_x et Si/SiO_2) et nanoparticules catalytiques (oxyde de fer de 12 nm ou de nickel de 2 nm et des particules de nickel pur de 4,5 nm) ont été testés dans les mêmes conditions de synthèse.

D.1 Les tubes, germes et particules catalytiques

D.1.1 Les tubes

Le diamètre des tubes varie entre 2.2 nm et 5 nm avec une moyenne autour de 3 nm. Ces tubes sont souvent recouverts de matière amorphe sur certaines de leur partie, qui ne provient pas d'une contamination.

D.1.2 Les germes

Les germes observés sont similaires à ceux rencontrés par d'autres groupes [60, 147]. Majoritairement de type parallèle, ils sont constitués de particules dont le diamètre varie entre 8 et 25 nm. Certains présentent plusieurs feuillets que nous pouvons associer à des germes de tubes multifeuilets. D'autres ne présentent qu'un feuillet mais de par leur taille ils pourraient promouvoir des tubes multifeuillets. Nous noterons que quelle que soit la nature de la particule ou du support, le type de germe est aléatoire (tableau D.1). En revanche les germes à multiples feuillets sont constitués de plus grosses particules et leur

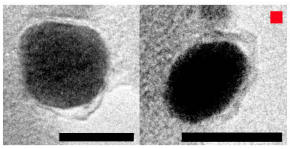
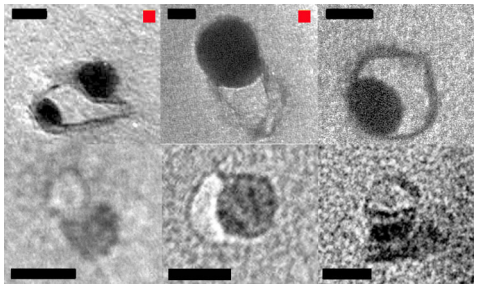
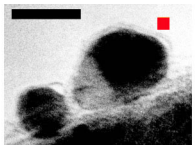
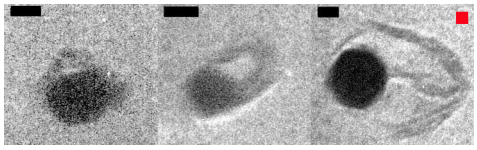
	Support Si_3N_4	Support SiO_x
Particules Ni		
Particules Fe		

TABLE D.1 – *Images MET de germes de tubes suivant la particule catalytique de départ et la nature du support. Les points rouges repèrent les germes dont nous observons clairement les multiples feuillets. La barre d'échelle représente 10 nm.*

longueur est globalement plus grande que celle des germes issus de plus petites particules pour un même temps de synthèse.

D.1.3 Les particules catalytiques dans les tubes

Toutes les particules à l'intérieur des tubes ou filaments analysés par EDX ou EELS sont composées de catalyseur déposé au départ (figure D.1).

D.2 Influence du substrat et des particules sur le rendement des nanotubes

D.2.1 Influence du substrat

Le rendement en nanotubes synthétisés est meilleur (environ 8 tubes sur 10 μm^2 en moyenne) sur les membranes en nitrure de silicium quelle que soit la nature des particules catalytiques déposées au départ. Ce rendement décroît pour les membranes de silice (SiO_x), et il est encore plus faible sur les substrats pré-amincis SiO_x et Si/SiO_2. En revanche cette tendance est inversée pour les germes de tubes. Ceci suggère que la croissance sur les substrats de silice est plus lente que celle sur nitrure de silicium ou bien encore que les germes sont plus rapidement empoisonnés par la contamination ou un autre phénomène, ou bien enfin que ces germes donneraient naissance à des multifeuillets mais que ceux-ci n'ont pas eu le temps de se former avant l'observation.

Nous noterons que le traitement des membranes a son importance, car le recuit d'une membrane de nitrure de silicium perforée au FIB avant le dépôt des particules permet un

meilleur rendement en tubes, même si celui-ci est très faible (5 tubes sur 100 μm^2), qu'en l'absence de recuit.

D.2.2 Influence des particules

La taille et la nature des particules d'origine ne semblent pas influencer le diamètre des tubes. Les particules d'oxyde de fer présentent les meilleurs rendements en tubes monoparois sur les membranes de nitrure de silicium et de silice. En particulier sur les membrane de nitrure de silicium le rendement des tubes monoparois pour les deux types de particules de nickel est équivalent malgré leur différence de taille. En revanche sur les membranes en silice les particules d'oxyde de nickel de 2 nm de diamètre à l'origine donnent naissance à des tubes multifeuillets en arête de poissons et celle de nickel de 4,5 nm font croître des tubes monoparois.

Sur les substrats pré-amincis le rendement est équivalent quelle que soit la nature de la particule catalytique de départ, nous trouvons très peu de tubes mais beaucoup de germes sur SiO_x, et seulement un germe a été observé sur Si/SiO_2. Ces deux derniers supports comportaient en outre la source de contamination en cuivre ce qui peut expliquer pourquoi sur ces deux supports le rendement est plus faible, voire inexistant.

D.3 Les particules catalytiques

Tous les types de particules ont majoritairement coalescés lors de la synthèse. Celles de nickel jusqu'à 5 fois leur taille d'origine (2 nm) soit environ 20-25 nm de diamètre. Les particules de fer de diamètre supérieur à 20 nm sont souvent facettées et forment des particules de 2 à 3 grains, chacune de la taille environ égale à celle des particules d'origine soit 12 nm et donc un diamètre global d'environ 20 nm.

D.4 Conclusion

Nous retiendrons que les germes ont une taille majoritairement supérieure à 10 nm, et qu'ils peuvent engendrer des tubes multifeuillets. La taille des tubes synthétisés ne semble pas être influencée par la nature du substrat ni par celle des particules catalytiques. Toutefois la nature du substrat et celle des particules jouent un rôle essentiel modifiant le rendement de tubes synthétisés. Enfin la particule catalytique témoignerait de son rôle par sa présence dans les tubes multifeuillets analysés.

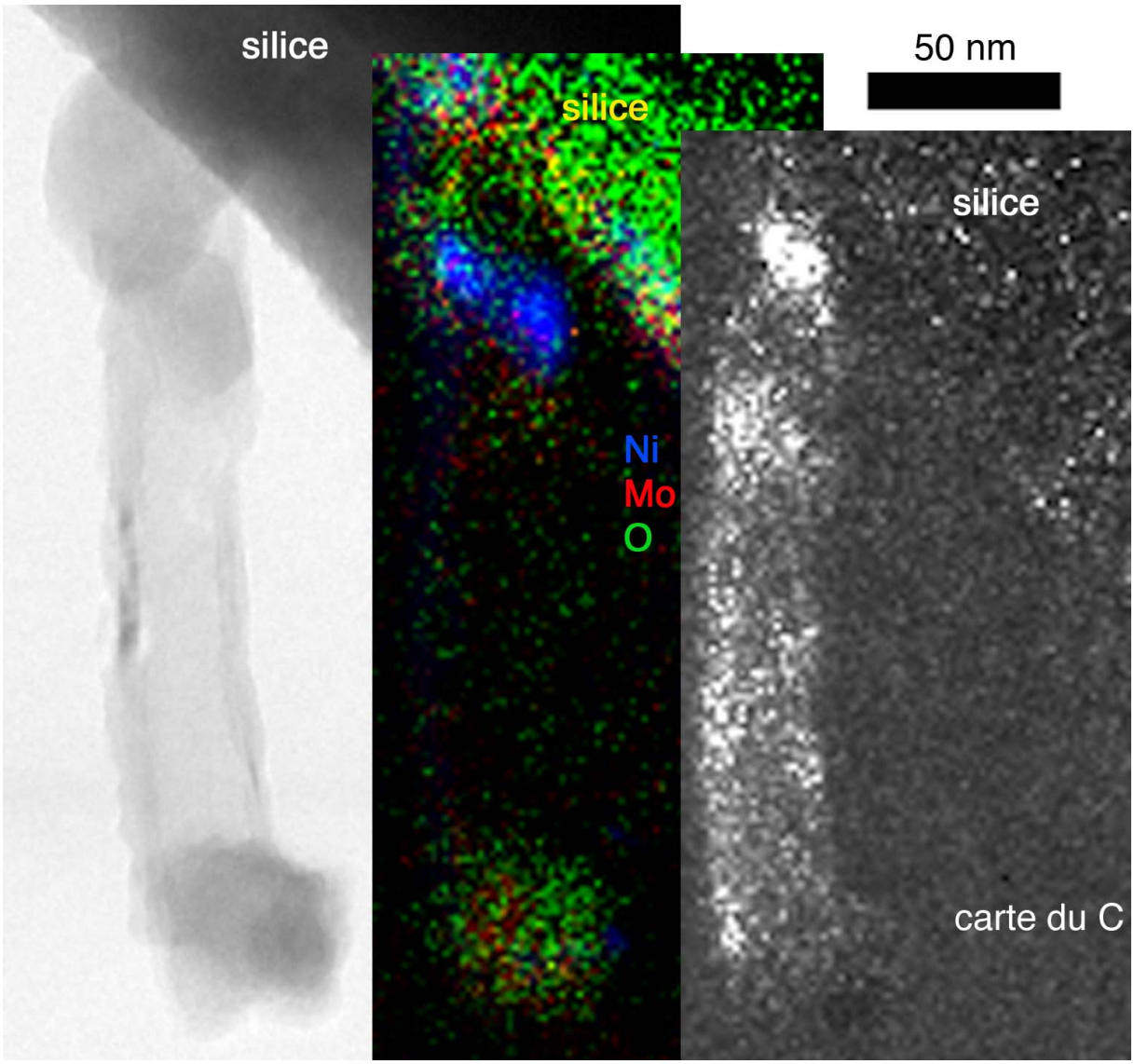


FIGURE D.1 – *A gauche une image MET d'un tube multifeuillet sur un substrat en silice et à droite deux cartes de la répartition spatiale des différents éléments. Sur la carte du milieu le nickel en bleu se situe à la base du tube et tête du tube, en rouge le molybdène est en tête du tube, et en vert l'oxygène est également en tête du tube. Ainsi la particule en tête du tube est riche en molybdène dans sa partie inférieure et en nickel dans sa partie supérieure, mais les deux parties sont oxydées. Ce type de carte ne permet pas de déterminer s'il y a ou non présence d'un carbure, elle indique seulement que c'est un tube de carbone.*

Etude par microscopie électronique en transmission de la germination et de la croissance des nanotubes de carbone synthétisés à moyenne température

La production de nanotubes de carbone monoparois peut s'effectuer soit par des procédés à haute température (> 3000°C) ou à moyenne température (< 1200°C) à partir de nanoparticules. Dans ce travail de thèse nous avons essayé d'apporter quelques éléments de réponses au mécanisme de croissance de nanotubes synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Nous avons cherché à comprendre, à l'aide de la microscopie électronique en transmission (MET) et ses outils d'analyses, les liens de causes à effets relevant de certains paramètres de synthèse sur la variation du rendement de production de nanotube à faible nombre de parois (< 4 parois). Pour cela, nous avons étudié les nanotubes formés au cours de leur synthèse, ce qui nous a permis de déceler leurs différents stades de formation et de destruction. Nous avons pu déduire le rôle majeur de deux paramètres de synthèse, l'hydrogène et le titane, sur la croissance de nanotube. Par ailleurs, ce travail a mis en évidence pour la première fois, sur des nanoparticules inférieures à 5 nm, deux types de morphologie de germes et de tubes.

Mots-clés : Nanotubes de carbone ; germination, croissance ; microscopie électronique en transmission ; spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons.

Study of the nucleation and growth of carbon nanotubes synthetized by chemical vapour deposition using a transmission electron microscope

Single-wall carbon nanotubes can grow from nanoparticles either by high temperature processes (> 3000°C), or low temperature processes (< 1200°C). In this thesis we tried to answer a few questions about the growth mechanism of carbon nanotubes synthetized by chemical vapour deposition. We tented to understand the link between some parameters' synthesis and the change in the yield of few walls carbon nanotubes using a transmission electron microscope and its analysing tools. We have been studying the different stages of growth and identified indirectly the growth but also the destruction phenomena. Trough this study we deduce as well the role of hydrogen, already known by nanotubes' growth community, but also the role of an underlay of titanium. Besides, for the first time, this work shows that tangential and parallel nucleation and growth on nanoparticles smaller than 5 nm are often possible.

Keywords : Carbon nanotubes ; nucleation, growth ; transmission electron microscopy ; electron energy loss spectroscopy.