



**HAL**  
open science

# Elaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procédé CVD assisté par plasma microonde

Sandra Gully Rizk

► **To cite this version:**

Sandra Gully Rizk. Elaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procédé CVD assisté par plasma microonde. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2009. Français. NNT : 2009NAN10089 . tel-01748309

**HAL Id: tel-01748309**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748309v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Faculté des Sciences et Techniques  
U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés  
Ecole Doctorale EMMA

## **Thèse**

Présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I**

Mention : Physique

Par

**Sandra RIZK**

### **ELABORATION ET CARACTERISATION DE NANOSTRUCTURES CARBONEES PAR PROCEDE CVD ASSISTE PAR PLASMA MICROONDE**

Soutenue publiquement le 6 novembre 2009 devant la commission d'examen

#### Rapporteurs:

F. LE NORMAND	Directeur de Recherches CNRS, Université de Strasbourg
T. MINEA	Professeur, Université Paris Sud 11

#### Examineurs:

C. HEROLD	Directeur de Recherches CNRS, IJL - Nancy Université
B. ASSOUAR	CR CNRS, IJL - Nancy Université (Co-Directeur de thèse)
J. BOUGDIRA	Professeur, IJL - Nancy Université (Directeur de thèse)
M. TABBAL	Professeur, American University of Beirut (Liban)

A mes parents, ma soeur et mon frère

A mon mari et mes enfants

A mes beaux-parents



***SOMMAIRE***

# SOMMAIRE

<b>Sommaire</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>6</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique sur les nanotubes de carbone : structure, propriétés, synthèse et applications</b>	
<b>I.1. Introduction</b>	<b>9</b>
<b>I.2. Structure des nanotubes de carbone</b>	<b>10</b>
I.2.1. Le carbone : hybridation et liaisons moléculaires	10
I.2.2. Les différentes formes allotropiques du carbone	12
I.2.3. Les propriétés structurales des nanotubes de carbone	15
I.2.4. Les familles de nanotubes de carbone	18
<b>I.3. Propriétés des nanotubes de carbone</b>	<b>20</b>
I.3.1. Propriétés mécaniques	20
I.3.2. Propriétés électroniques	22
I.3.3. Autres propriétés	23
<b>I.4. Procédés de synthèse des nanotubes de carbone (NTC)</b>	<b>25</b>
I.4.1. Procédés d'élaboration à haute température	25
I.4.1.1. Arc électrique	26
I.4.1.2. Flamme	27
I.4.1.3. Ablation laser	27
I.4.2. Procédés d'élaboration à température moyenne	29
I.4.2.1. Elaboration par CVD	29
I.4.2.2. Elaboration par PECVD	31
<b>I.5. Mécanismes de croissance des nanotubes et nanofibres de carbone (NTC et NFC)</b>	<b>34</b>
I.5.1. Modèle de Baker	34

I.5.2. <i>Modèle de Merkulov</i>	36
<b>I.6. <i>Applications des nanotubes de carbone</i></b>	<b>37</b>
I.6.1. <i>Transistor a effet de champ</i>	38
I.6.2. <i>Source d'émission par effet de champ</i>	38
I.6.3. <i>Source d'électrons</i>	39
<b>I.7. <i>Conclusion</i></b>	<b>42</b>

## ***Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation***

<b>II.1. <i>Le réacteur micro-onde</i></b>	<b>50</b>
II.1.1. <i>L'enceinte</i>	50
II.1.2. <i>Le générateur micro-onde et le vide dans l'enceinte</i>	52
III.1.3. <i>Contrôle du procédé</i>	53
III.1.3.1. <i>La puissance miro-onde</i>	53
III.1.3.2. <i>La température du substrat</i>	54
III.1.3.3 <i>La densité de puissance</i>	55
<b>II.2. <i>Procédure de préparation des substrats et de dépôt de catalyseur</i></b>	<b>58</b>
<b>II.3. <i>Procédure de synthèse des nanostructures carbonées</i></b>	<b>60</b>
<b>II.4. <i>Techniques de caractérisation des nanostrcutures élaborées</i></b>	<b>60</b>
II.4.1. <i>Microscopie électronique à balayage MEB</i>	61
II.4.1.1. <i>L'appareillage</i>	61
II.4.2. <i>Microscopie électronique à Transmission MET</i>	63
II.4.2.1. <i>Appareillage et modes de formation des images</i>	63
II.4.2.2. <i>Spectrométrie par dispersion d'énergie X (EDSX)</i>	67
II.4.2.3. <i>Préparation de l'échantillon</i>	69
II.4.3. <i>Spectroscopie Raman</i>	69
II.4.4. <i>Spectroscopie de photoélectron X (XPS)</i>	73
II.4.4.1. <i>Principe</i>	73
II.4.4.2. <i>Dispositif expérimental</i>	75

II.4.4.3. Analyse des spectres	77
II.4.5. Microscopie à force atomique AFM	78

## **Chapitre III : Croissance et caractérisation de nanofibres de SiC**

<b>III.1. Introduction</b>	<b>84</b>
<b>III.2. Etude bibliographique sur le carbure de silicium et les différentes techniques d'élaboration de nanofils de SiC</b>	<b>85</b>
III.2.1. Etude bibliographique sur le SiC	85
III.2.1.1. Le carbure de silicium	85
III.2.1.2. Structure du SiC	86
III.2.1.3. Identification et notation des différents polytypes de SiC	88
III.2.2. Techniques d'élaboration des nanofils de SiC	90
III.2.2.1. Réduction carbothermique et croissance de nanofils de sic à partir de nanoparticules de C, Si ou SiOx	90
III.2.2.2. Synthèse par activation mécanique (ou "ball-milling")	92
III.2.2.3. Procédé de dépôt chimique en phase vapeur en présence d'un catalyseur	92
III.2.2.4. Ablation laser	94
III.2.2.5. Arc électrique	95
<b>III.3. Etude de la croissance de nanofils de SiC</b>	<b>96</b>
III.3.1. Déroulement de la croissance	96
III.3.2. La phase de pré-traitement	97
III.3.3. La phase de dépôt	109
III.3.3.1. Etude systématique portant sur l'effet de la pression totale du gaz pendant la phase de dépôt sur la croissance de nanofils de SiC	109
III.3.4. Etude Structurale des nanofils de SiC obtenus	115
<b>III.4. Conclusion</b>	<b>124</b>

## ***Chapitre IV : Étude de la nanostructuration du catalyseur par pré-traitement dans un plasma d'hydrogène***

<b><i>Introduction</i></b>	<b><i>131</i></b>
<b><i>IV.1. Caractérisation du substrat</i></b>	<b><i>132</i></b>
<i>IV.1.1. Analyse topographique du substrat</i>	<i>132</i>
<i>IV.1.2. Analyse chimique du substrat</i>	<i>133</i>
<b><i>IV.2. Caractérisation du catalyseur</i></b>	<b><i>134</i></b>
<i>IV.2.1. Topographie et mesure de l'épaisseur de la couche déposée</i>	<i>135</i>
<i>IV.2.2. Composition chimique</i>	<i>136</i>
<b><i>IV.3. Etude du prétraitement</i></b>	<b><i>141</i></b>
<i>IV.3.1. Effet du plasma sur la nanostructuration du catalyseur</i>	<i>141</i>
<i>IV.3.1.1. Effet de la pression du gaz sur la nanostructuration du catalyseur</i>	<i>141</i>
<i>IV.3.1.2. Mesure de la température de l'échantillon</i>	<i>144</i>
<i>IV.3.1.3. Effet de la puissance micro-onde sur la nanostructuration du catalyseur</i>	<i>145</i>
<i>IV.3.2. Effet de l'épaisseur sur la nanostructuration des particules du catalyseur</i>	<i>157</i>
<i>IV.3.3. Effet du temps de pré-traitement sur la nanostructuration du catalyseur</i>	<i>163</i>
<b><i>IV.4 Conclusion : Proposition d'un modèle schématique présentant l'effet des paramètres plasma sur la nanostructuration du catalyseur fer</i></b>	<b><i>167</i></b>

## ***Chapitre V : Étude de la croissance de nanotubes de carbone par MPACVD***

<b><i>Introduction</i></b>	<b><i>173</i></b>
<b><i>V.1. Conditions de croissance</i></b>	<b><i>174</i></b>
<b><i>V.2. Effet du temps de pré-traitement sur la croissance de NTC</i></b>	<b><i>175</i></b>
<i>V.2.1. Morphologie des NTC</i>	<i>175</i>
<i>V.2.2. Structure des NTC</i>	<i>180</i>
<b><i>V.3. Effet du mélange de gaz <math>CH_4:H_2</math> sur la croissance des NTC</i></b>	<b><i>185</i></b>
<i>V.3.1. Etude morphologique</i>	<i>185</i>

<i>V.3.2. Etude structurale</i>	<b>187</b>
<b><i>V.4. Influence de l'épaisseur du catalyseur sur la croissance les NTC</i></b>	<b>194</b>
<i>V.4.1. Etude morphologique</i>	<b>195</b>
<i>V.4.3. Etude structurale</i>	<b>197</b>
<b><i>V.5. Conclusion</i></b>	<b>204</b>
<b><i>Conclusion générale</i></b>	<b>209</b>

## ***Introduction générale***

Les nanosciences et les nanotechnologies connaissent depuis quelques années un essor considérable et semblent bouleverser le monde par leur fort potentiel permettant des merveilles technologiques mais aussi des catastrophes irréversibles.

Cette révolution qui date de la fin de 1959, le jour où Richard Feynman évoque le domaine de l'infiniment petit alors inexploré, repose à mon sens sur trois facteurs principaux. Premièrement, une meilleure compréhension du monde micro et nanométrique, le développement d'instruments d'observation et d'analyse et troisièmement le rapprochement de plusieurs disciplines notamment la physique, la biologie et l'informatique. L'enjeu dans le domaine de l'électronique, est de pousser les circuits actuels aux limites de la miniaturisation en élaborant des nano-objets de nouvelle génération. La miniaturisation permet, outre de réduire les dimensions et masses des circuits, de réduire considérablement la consommation d'énergie. Les nano-objets concernent également plusieurs autres domaines d'applications tels que le traitement et le transport de l'information et le stockage. Le domaine médical exploite à son tour les propriétés des nanomatériaux pour des applications variées telles que l'utilisation d'agents contrastants pour l'imagerie de cellules, des thérapeutiques pour la lutte contre le cancer, la fabrication d'outils de diagnostic ou délivrance de médicaments, on commence à parler depuis quelques années de la nanomédecine.

Les nanostructures carbonées et plus précisément les nanotubes de carbone (NTC) sont des nano-objets qui jouent un rôle important dans le monde « nano ». Ils présentent des propriétés exceptionnelles pour le transport électronique. Selon leur structure (diamètre, chiralité), ils sont conducteurs ou semiconducteurs. Du point de vue fondamental, quantification de la conductance, blocage de Coulomb et magnéto-transport ont pu être mis en évidence. Par ailleurs, l'électronique à base de nanotubes a connu des avancées fulgurantes ces quelques dernières années, avec la réalisation de transistors, diodes ou mémoires RAM avec des nanotubes. D'autre part, le faible diamètre et le grand rapport d'aspect des nanotubes sont extrêmement favorables à l'émission d'électrons. Des dispositifs d'éclairage à base de nanotubes sont sur le marché, et des prototypes d'écrans plats à base de nanotubes ont déjà été réalisés. Enfin, les nanotubes présentent des propriétés mécaniques intéressantes qui pourront être utilisées dans le domaine de la tribologie.

Une plus grande démocratisation des NTC est freinée par le manque de contrôle de leur structure pendant le procédé de synthèse. La technique de synthèse la plus prometteuse et qui représente un grand nombre d'avantage est la PECVD. Bien qu'elle exige l'utilisation d'un

catalyseur, elle permet, entre autres, de réaliser une croissance localisée de nanotubes orientés perpendiculairement à la surface (c'est le cas d'autres techniques ...). Elle favorise également la croissance à basse température. Cependant, afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance des nanotubes, il est important de maîtriser la formation des particules catalytiques sur le substrat et d'étudier les interactions avec les atomes de carbone qui s'opèrent à leur surface pour former des nanostructures carbonées.

L'élaboration de nanostructures par PECVD ne concerne pas uniquement les nanotubes de carbone. D'autres structures ayant des propriétés aussi intéressantes peuvent également être produites. Suivant le protocole de croissance, et les conditions choisies, nous pouvons croître dans le même réacteur des films de diamant, des nanotubes de carbone ou bien des nanofils de SiC. L'originalité du procédé de croissance de SiC par PECVD dans notre réacteur réside surtout dans le fait que l'apport en silicium nécessaire à la fabrication de ces nanofils provient du substrat lui-même et qu'aucun gaz réactif n'a été utilisé.

Le travail de thèse présenté par la suite se focalise sur la croissance de nanostructures carbonées (SiC et NTC) par MPACVD dans un réacteur tubulaire. La phase de prétraitement du catalyseur (le fer dans notre cas) est également étudiée afin de mieux comprendre le rôle des différents paramètres qui gouvernent la croissance. En effet, l'étude du prétraitement du catalyseur est une étape indispensable à la croissance de nanostructures carbonées car la nature de l'assemblage des atomes de carbone est contrôlée par la température et la taille des particules de catalyseur.

Le premier chapitre constitue une étude bibliographique sur le carbone et les structures carbonées. Les propriétés, les procédés de synthèse ainsi que les différentes applications des nanotubes de carbone seront également présentés.

Le second chapitre est consacré à la description du réacteur tubulaire utilisé pour la croissance des nanostructures et aux différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail. Pour observer l'effet des différents paramètres plasma sur la surface des films élaborés, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage et à transmission ainsi que la microscopie à force atomique. La spectroscopie Raman nous a permis d'évaluer la qualité et le nombre de parois des nanotubes présents sur les échantillons.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons dans un premier temps un complément bibliographique portant sur les nanofils de carbure de silicium (SiC) ainsi que sur leurs méthodes de synthèse décrites à ce jour dans la littérature. Dans un deuxième temps seront présentées les analyses morphologiques, structurales et chimiques des nanofils de SiC obtenus dans un mélange  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Le procédé de croissance ainsi que le rôle des différents paramètres favorisant la formation de nanofils de SiC seront étudiés.

Le chapitre numéro quatre sera dédié à la phase de prétraitement par plasma d'hydrogène de la couche mince de fer qui constitue le catalyseur. L'influence des paramètres du plasma d'hydrogène tels que, la pression et la puissance microonde sur la mise en forme et la taille des îlots nanométriques sera détaillée. Nous étudierons également l'effet de l'épaisseur de la couche catalytique ainsi que l'effet du temps de pré-traitement sur la nanostructuration du film de fer. Un mécanisme englobant l'effet de ces paramètres sur la nanostructuration du catalyseur de fer sera proposé.

Après avoir défini les conditions optimales pour la croissance de nanotubes de carbone, le dernier chapitre portera sur leur synthèse et leur caractérisation. La relation entre la taille des nanoparticules catalytiques et celle des NTC sera discutée. Nous présenterons également l'influence du pourcentage de  $\text{CH}_4$  ainsi que celle de l'épaisseur du catalyseur sur la densité, le diamètre et les caractéristiques morphologiques et structurales des NTC. Dans certaines conditions de prétraitement, la formation d'autres types de nanostructures graphitiques telles que les nanomurs est favorisée. Une étude détaillée portera sur ce dernier point.

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique sur les nanotubes de carbone : structure, propriétés, synthèse et applications**

## ***1.1. Introduction***

Il est connu depuis plus d'un siècle qu'une certaine forme filamenteuse de carbone peut se former par la décomposition d'un gaz comportant du carbone sur une surface métallique très chaude [Hughes1889]. Il est très probable que ces matériaux élaborés aient été des filaments de nanofibres de carbone mais pour les observer il aurait fallu attendre le développement des microscopes électroniques à haute résolution. En 1952, Radushkevich et Lukyanovich ont réussi à observer grâce à un microscope électronique à transmission des suies de nanofibres de carbone [Radushkevich1952]. Entre les années 1950 et 1970, la découverte de dépôts de carbone indésirables dans le domaine des transports [Baker1989] ainsi que du nucléaire [Baker1978] suscité l'intérêt des chercheurs sur les nanofibres de carbone. En 1985, une nouvelle forme de carbone, appelée fullerène C<sub>60</sub>, a été découverte par l'équipe de Kroto [Kroto1985] et leurs a valu le prix Nobel de chimie en 1997. Quelques années plus tard, en 1991, Iijima montre la formation de nanotubes de carbone lors de l'élaboration de fullerènes par arc électrique [Iijima1991]. Dans les années 90, la technique PECVD pour la croissance de nanostructures de carbone a commencé à s'introduire dans les laboratoires. Cette technique a l'avantage de permettre un meilleur contrôle des paramètres de croissance et donc une croissance plus déterministe. En 1997, Chen et al ont utilisé cette technique pour croître des nanofibres de carbone [Chen1997]. D'autres auteurs ont également publié des travaux de croissance de nanofibres de carbone par PECVD [Ren1998, Merkulov2000, Ren1999]. Dans la suite de ce chapitre, nous allons tout d'abord parler des différentes structures et propriétés des nanotubes de carbone, ensuite nous aborderons les techniques de synthèses les plus utilisées de ces structures ainsi que leurs mécanismes de croissance. La dernière partie du chapitre traitera des applications possibles de ces structures.

## ***1.2. Structure des nanotubes de carbone***

### ***1.2.1. Le carbone : hybridation et liaisons moléculaires***

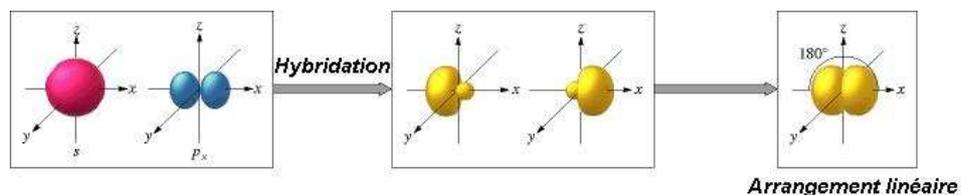
Connu depuis l'Antiquité, le carbone est le sixième élément le plus abondant de l'Univers et le 14ème élément le plus abondant sur Terre dont il représente 0,032% de la croûte [Aubouin1968]. La particularité de cet élément parmi d'autres, réside dans le fait que le nombre des composés dans lequel il intervient dépasse de loin la somme des composés de tous les autres éléments du tableau périodique. De plus, la capacité du carbone à s'hybrider en fait un des éléments les plus polyvalents.

Le carbone possédant 6 électrons, sa configuration électronique est :  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ . Il possède 4 électrons sur sa couche de valence, ce qui lui permet de former quatre liaisons covalentes, dont des liaisons de type  $\sigma$  ou de type  $\pi$ . Les liaisons de type  $\pi$  sont toujours accompagnées d'une liaison de type  $\sigma$ . Le recouvrement des fonctions électroniques dans une liaison  $\pi$  est plus faible. Ces liaisons sont donc moins « solides ».

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

#### **L'hybridation sp**

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



*Figure I-1: représentation schématique de la réorganisation des orbitales dans le cadre d'une hybridation sp*

## L'hybridation $sp^2$

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

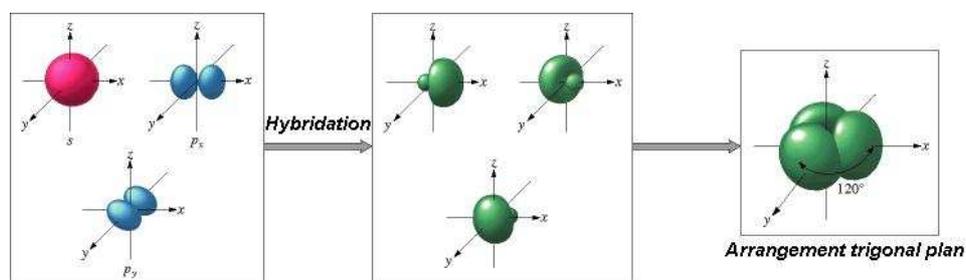


Figure I-2: représentation schématique de la réorganisation des orbitales dans le cadre d'une hybridation  $sp^2$

## L'hybridation $sp^3$

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

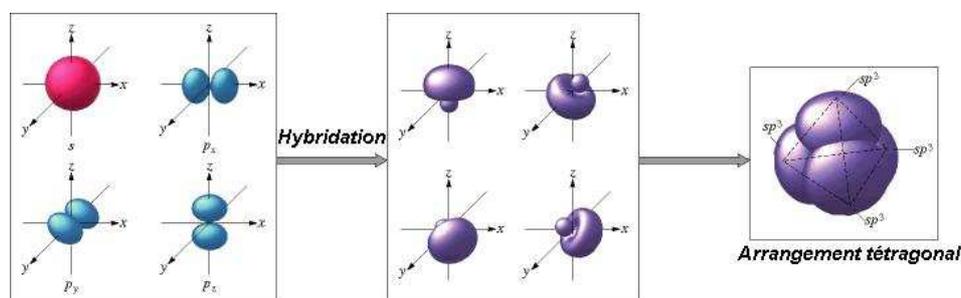


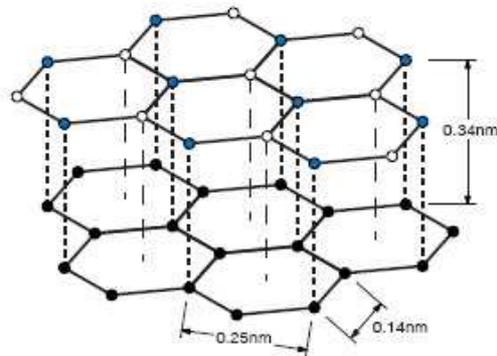
Figure I-3: représentation schématique de la réorganisation des orbitales dans le cadre d'une hybridation  $sp^3$

Les différentes hybridations du carbone sont à l'origine de la formation des formes allotropiques du carbone, les diamants, les graphites et les carbynes. Les hybridations  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$  sont les plus courantes dans la nature. Néanmoins certaines formes de carbone, découvertes plus récemment, sont intermédiaires. Il s'agit des schwarzènes et des fullerènes dont un cas particulier constitue la famille des nanotubes.

## *1.2.2. Les différentes formes allotropiques du carbone*

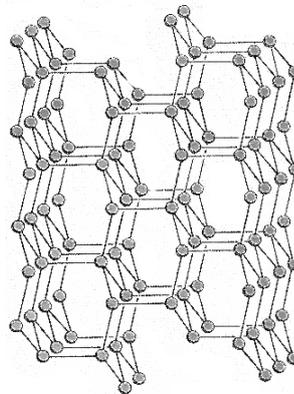
Nous distinguons trois formes allotropiques du carbone : le graphite, le diamant et les fullerènes.

Le graphite est la forme la plus abondante et la plus stable à température et à pression ambiante. Sa structure est constituée de feuillets hexagonaux non compacts, nommés graphènes, séparés d'environ 0,34 nm le long de la direction de leur normale. Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont fortement liés par des liaisons covalentes de type  $sp^2$ , tandis que les liaisons entre les feuillets sont faibles, de type Van der Waals  $\pi$ , ce qui explique le clivage et la faible dureté. La figure Figure I-4 est une représentation de la structure atomique du graphite.



*Figure I-4 : représentation de la structure atomique du graphite*

Le diamant est une forme métastable du carbone dans les conditions de température et de pression normales. Il ne comporte que des atomes  $sp^3$  et possède la dureté la plus élevée (10 Mohs). Ainsi chaque atome de carbone est associé de façon tétraédrique à ses quatre voisins les plus proches et complète sa couche extérieure. Ces liaisons covalentes, fortes et donc difficiles à casser, couvrent tout le cristal, d'où son incroyable dureté. D'autre part il présente une plus forte densité que le graphite ( $3500 \text{ Kg/m}^3$  contre  $2200 \text{ Kg/m}^3$  pour le graphite) et possède la plus haute conductivité thermique à température ambiante. La Figure I-5 montre l'arrangement des atomes de carbone dans la structure du diamant.



*Figure I-5 : arrangement des atomes de carbone dans la structure du diamant.*

## Les fullerènes

Un fullerène est une molécule composée de carbone pouvant prendre une forme sphérique, ellipsoïdale, d'un tube (appelé nanotube) ou d'un anneau. Les fullerènes sont similaires au graphite, et sont composés de feuilles d'anneaux hexagonaux liés, mais contenant des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate.

Le premier fullerène découvert, le C<sub>60</sub> est composé de 12 pentagones et de 20 hexagones, chaque sommet correspondant à un atome de carbone et chaque côté à une liaison covalente. Il a une structure identique au dôme géodésique. Pour cette raison, il est appelé « buckminsterfullerène », en l'honneur de Buckminster Fuller qui a conçu le dôme géodésique, ou « footballène ».

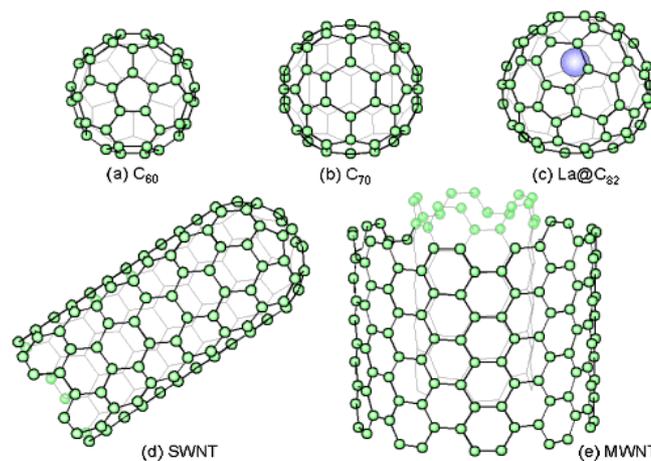


Figure I-6 : Représentation schématique des différentes formes allotropiques du carbone. (a) structure d'un ballon de football C<sub>60</sub> (b) C<sub>70</sub> (c) La@C<sub>82</sub> constituée la présence d'un métal dans la cage de carbone (d) nanotube de carbone mono-feuillet (e) nanotube de carbone multi-feuillets

## les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone forment un exemple de nanostructures à une dimension. En effet, trois familles de nanostructures unidimensionnelles peuvent être distinguées sur des critères morphologiques : les nanotubes, les nanofibres et les nanocâbles. En 1992, Tenne et son équipe ont par exemple effectué la synthèse de nanotubes de disulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>) [Tenne1992] et de disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>) [Feldman1995]. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter rapidement ces différentes nanostructures unidimensionnelles et puis nous traiterons plus en détail les propriétés associées aux nanotubes de carbone.

Le nanotube est une structure cristalline particulière, de forme tubulaire, creuse et close, composée d'atomes disposés régulièrement en pentagones, hexagones et/ou heptagones. L'enroulement d'un

feuillet graphitique constitue un nanotube de carbone. La figure I-7 est une représentation d'un nanotube de carbone.

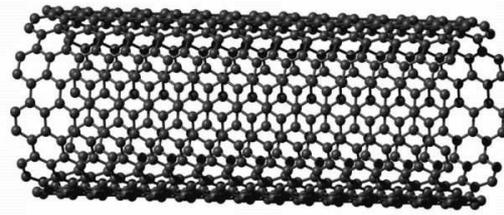


Figure I-7: Structure cristalline d'un nanotube de carbone

Les nanofibres (Figure I-8) sont des cylindres pleins de quelques nanomètres de diamètre (1-100nm) avec une longueur qui peut atteindre plusieurs centaines de micromètres. Les nanofibres peuvent être organiques, métalliques ou inorganiques (oxydes ou non oxydes), mono- ou polycristallines.

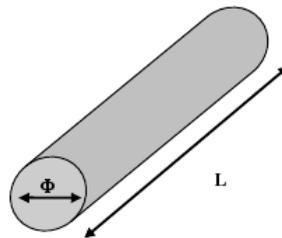


Figure I-8 : Représentation d'une nanofibre : un cylindre plein avec un grand aspect ratio

Les nanocâbles sont des nanocomposites coaxiaux formés d'une nanofibre centrale appelée le "cœur" qui est recouverte d'une ou plusieurs couches successives (Figure I-9). Celles-ci se distinguent du cœur par leur composition chimique et/ou leur structure cristallographique. Les couches successives peuvent être générées in situ ou post- synthèse par voie chimique et/ou physique.

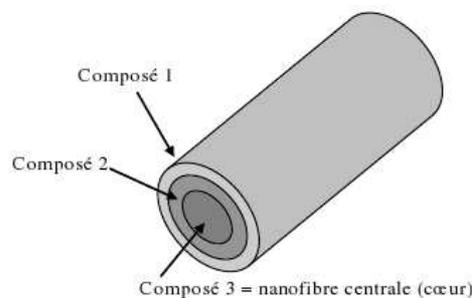


Figure I-9 : Représentation d'un nanocâble : 2 couches différentes superposées et entourées d'une nanofibre

Les nanocâbles ont habituellement un diamètre de quelques dizaines de nm pour une longueur de

plusieurs micromètres. Ces nanostructures possèdent un grand nombre de propriétés liées à la fois à la nature chimique du cœur et au nombre et à la nature des différentes couches successives. Ce type de matériau n'est étudié que depuis une période assez récente. La première synthèse des nanocâbles a été décrite en 1997 [Suenega1997].

Par ailleurs, les nanocâbles offrent des potentialités importantes pour des applications variées, comme par exemple dans le domaine des matériaux composites, la couche externe pouvant jouer le rôle d'interphase entre la matrice et la nanofibre centrale, ou dans celui de la microélectronique. Par exemple, la synthèse directe de dispositifs de type MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur) est envisageable.

### ***1.2.3. Les propriétés structurales des nanotubes de carbone***

Un nanotube de carbone peut être considéré comme un plan de graphène fini enroulé sur lui-même et fermés aux deux extrémités par une demi-molécule de  $C_{60}$ . Il existe une infinité de configurations d'enroulement possible. Ces configurations peuvent être caractérisées par un vecteur de chiralité noté  $C_h$  ou bien par un angle d'hélicité  $\theta$  et un diamètre  $\Phi$ .

Considérons une feuille de graphène (Figure I-10). Sa représentation ressemble à une structure de type nid d'abeilles.  $a_1$  et  $a_2$  sont les vecteurs primitifs du réseau de la feuille de graphène et constituent la base de ce réseau. Le vecteur de chiralité  $C_h$  correspond au vecteur AB des deux noeuds qui se superposent après enroulement. Dans la base du réseau, ce vecteur peut donc être décomposé en deux composantes. Soient  $m$  et  $n$ , les scalaires tels que :

$$C_h = n.a_1 + m.a_2 \quad n \text{ et } m \text{ étant des nombres entiers.}$$

Par ailleurs, en choisissant comme direction de référence une direction qui s'appuie sur un côté d'un hexagone, on définit l'angle d'enroulement, comme l'angle entre l'axe du cylindre et cette direction de référence. Cet angle, appelé hélicité, varie de  $0$  à  $30^\circ$  compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal.

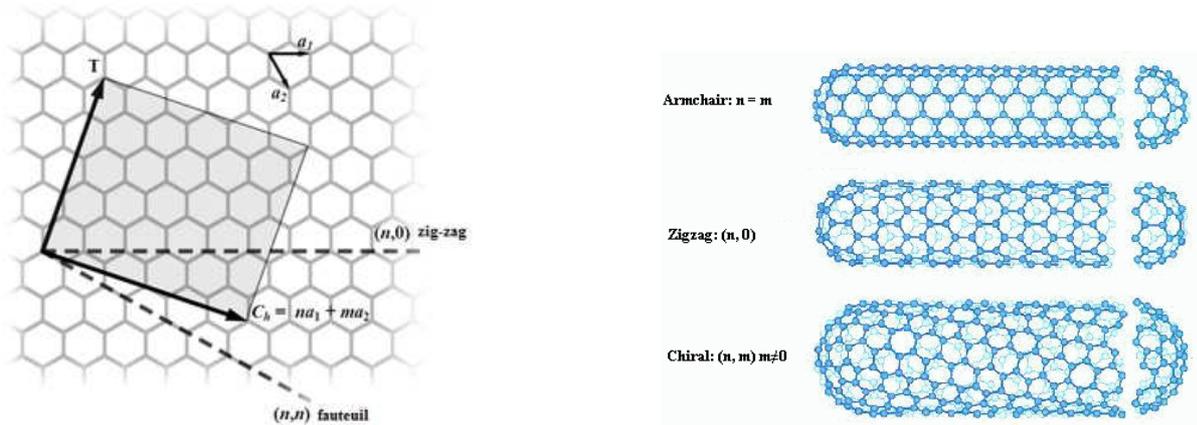


Figure I-10 : Représentation de la structure d'une feuille de graphite ainsi que les différentes configuration d'enroulement d'un graphène.

Les configurations d'enroulement possibles peuvent être classées en trois catégories [Dresselhaus1992] :

Dans le cas où  $\theta = 0^\circ$  ou  $m=0$ , les hexagones de carbone décrivent un cercle perpendiculaire à l'axe du tube. Cette configuration est appelée « zigzag ».

Dans le cas où  $\theta = 30^\circ$ , ou  $m = n$ , les hexagones de carbone sont alignés parallèlement à l'axe du tube. Cette configuration est appelée « armchair » (chaise).

Dans le cas où  $0^\circ < \theta < 30^\circ$ , ou  $n \neq m$ , on dit que le tube est chiral.  $\pi$

Le diamètre du nanotube ainsi que son hélicité sont reliés aux indices de chiralité par les relations [Saito1992] :

$$d = a \frac{\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}}{\pi}$$

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

Après avoir décrit le corps d'un nanotube de carbone intéressons nous maintenant aux extrémités du tube. Pour fermer le nanotube de carbone il est indispensable d'introduire des défauts de courbure

dans le plan de graphène. Pour satisfaire la condition de fermeture du tube (condition connue sous le théorème d'Euler) un minimum de 12 pentagones est nécessaire. Il faut ainsi 6 pentagones à chaque extrémité du tube. Ces pentagones introduisent une courbure de  $112^\circ$  dans le feuillet. Les études montrent que la molécule de  $C_{60}$  contient justement 12 pentagones et 20 hexagones : il s'agit donc du plus petit fullerène possible. Cependant, alors qu'une distribution théorique régulière de ces pentagones donne une forme hémisphérique, on observe le plus souvent une pointe de forme conique.

Par ailleurs comme dans tous matériaux les défauts de structures sont inévitables et affecte ses propriétés. Les défauts connus concernant les nanotubes de carbone peuvent se présenter sous la forme :

- de vides atomiques (atomes manquant dans la structure du graphène). De tels défauts peuvent affecter la résistance physique des nanotubes, voire dans les cas plus graves la faire baisser de 15% [Sammalkorpi2004].
- de défauts de Stone Wales : au lieu de former des hexagones, les atomes de carbones se réarrangent en pentagones ou en heptagones.

Si la courbure provoquée par l'introduction d'un pentagone dans un réseau graphitique est positive, la présence d'un heptagone provoque elle une courbure négative (Figure I-11).

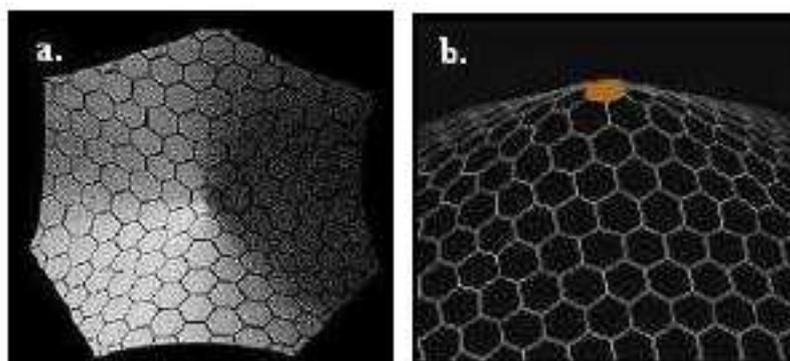


Figure I-11 : Courbure présente dans un réseau graphitique (a) heptagone introduit dans le réseau (b) pentagone introduit dans la structure de graphite

Il est alors possible, en combinant ces défauts, de faire varier le diamètre du tube ou créer des

coudes. Des connexions entre nanotubes de carbone sous la forme de jonction en Y, T ou en X on déjà été observées (Figure I-12).

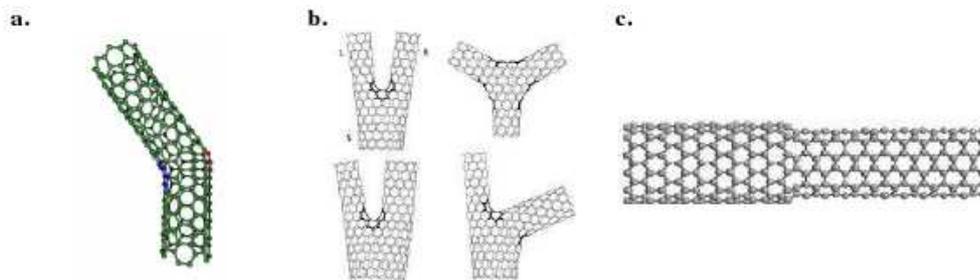


Figure I-12 : Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par : (a) un coude [Lambin1995] (b) des jonctions Y (c) un changement de diamètre

Donc un nanotube de carbone est formé avec un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et présentant des défauts de topologie à ses extrémités. Son diamètre est compris entre 1 et 10 nanomètres pour une longueur de plusieurs micromètres et est de ce fait un objet de taille moléculaire et possédant un caractère unidimensionnel.

#### ***1.2.4. Les familles de nanotubes de carbone***

Selon les conditions de synthèse, les nanotubes peuvent s'assembler de différentes manières. Soit ils s'emboîtent les uns dans les autres (tube multi-feuillet, MWNT), soit ils sont réduits à un feuillet (SWNT), mais assemblés en réseau bidimensionnel compact appelé faisceau ou fagot (Figure I-13).

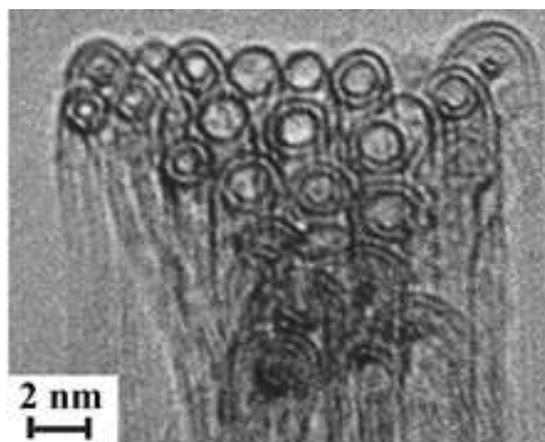
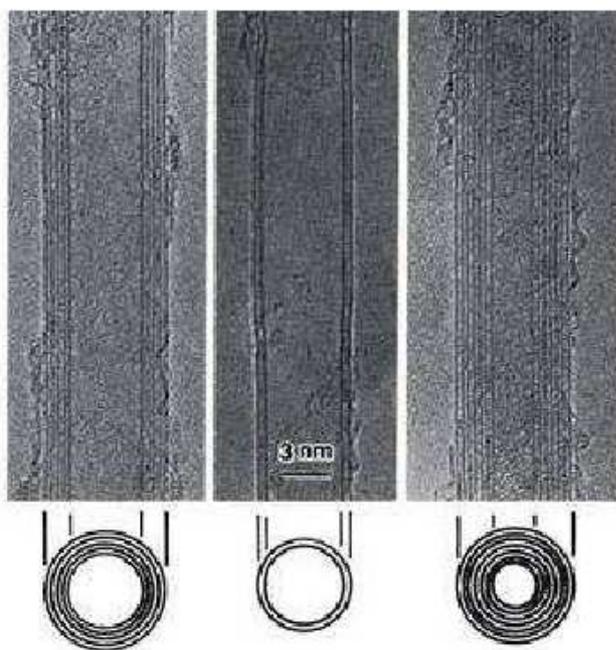


Figure I-13 : Un fagot de nanotubes de carbone monoparois [CNRS2006].

En 1991, et pour la première fois, S. Iijima [Ijima1991] chercheur dans la société Nec au Japon, a identifié des nanotubes de carbone multifeuillets, alors qu'il observait par microscopie électronique à transmission à haute résolution des suies produites par un arc électrique entre deux électrodes de carbone. Dans cette suie, il a mis en évidence la présence de tubes de quelques nanomètres de diamètre constitués uniquement de carbone graphitique (Figure I-14).



*Figure I-14 : Nanotubes observés pour la première fois avec un microscope électronique à transmission par S. Iijima.*

Ces nanotubes multifeuillets sont constitués de plusieurs tubes imbriqués les uns dans les autres, à la manière des poupées russes, et fermés à leurs extrémités par des calottes de forme conique.

Deux années plus tard, des nanotubes de carbone mono-feuillets sont synthétisés par l'équipe de S. Iijima [Ijima1993], et par la même méthode mais en ajoutant un peu de métal dans les électrodes de carbone [Ijima1993, Bethune1993]. La simplicité de leur structure par rapport aux tubes multifeuillets a rendu beaucoup plus facile les prédictions de leurs propriétés.

Par ailleurs, les SWNTs peuvent aussi interagir entre eux par  $\pi$ -stacking, conduisant à des réseaux très structurés à l'échelle nanoscopique. Ces réseaux, aussi appelés fagots, sont quasiment cristallins. Ces fagots se forment lors de la synthèse des SWNTs, et les énergies mises en jeu par ces interactions de type  $\pi$ -stacking sont très importantes, puisque les surfaces de contact sont considérables. Entre les fagots quasi-cristallins, des interactions de  $\pi$ -stacking existent aussi, mais

les énergies mises en jeu sont moindres, les surfaces de contact étant moindres elles aussi.

Les nanotubes possèdent en général une hélicité quelconque, quel que soit leur mode d'auto-assemblage. Les caractéristiques structurales des nanotubes conditionnent leurs propriétés. Par exemple, selon l'hélicité, un nanotube mono-feuillet est métallique ou semi-conducteur.

De par leur structure très simple et très stable, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physiques, mécaniques et électriques remarquables (excellentes conductivités thermique et électrique, résistance mécanique élevée : un nanotube de carbone est 100 fois plus résistant et 6 fois plus léger que l'acier) qui ouvrent le champ à des applications nombreuses et prometteuses. Les nanotubes de carbone peuvent ainsi être utilisés pour élaborer des matériaux composites haute performance, des polymères conducteurs ou encore des textiles techniques. Ils sont déjà employés dans les domaines des équipements sportifs (vélos, raquettes de tennis, etc.), de l'aéronautique, de l'automobile, de la défense, de la médecine, etc. La poudre de nanotubes en vrac présente également des applications potentielles multiples comme le stockage de l'hydrogène et la fabrication de batteries pour les voitures électriques.

Dans le prochain paragraphe nous allons mettre en évidence les différentes propriétés de ces nano-objets. Et plus tard dans ce chapitre un paragraphe sera consacré aux applications des nanotubes de carbone.

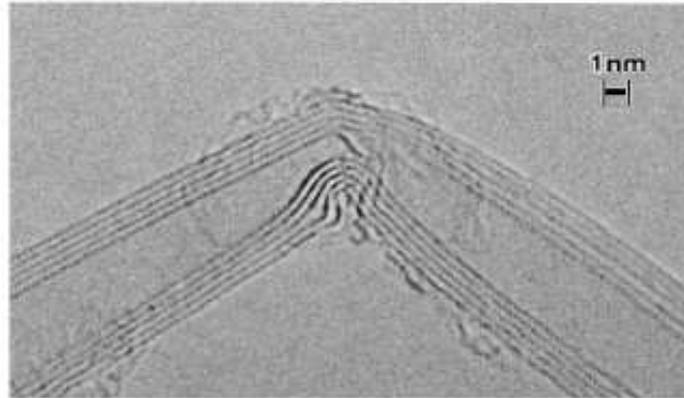
### ***1.3. Propriétés des nanotubes de carbone***

#### ***1.3.1. Propriétés mécaniques***

La présence de fortes liaisons chimique C-C dans le graphite rend les propriétés des nanotubes de carbone exceptionnelles. En effet une importante énergie, équivalente à  $348 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , est nécessaire pour dissocier une telle liaison. Grâce à ces liaisons fortes entre les atomes, les nanotubes de carbone présente un module de Young équivalent à celui du diamant.

De nombreux travaux théoriques entrepris montrent un module d'Young des nanotubes de carbone très élevé : Les calculs de Yakobson et son équipe [Yakobson1996] montrent un module de Young de l'ordre de 1Tpa pour une feuille de graphène. De plus, les tests de flexibilité réalisés sur les

nanotubes montrent que ces derniers peuvent être soumis à d'importantes contraintes (longitudinales ou transverses) sans montrer de signe de déformation plastique, de fracture fragile ou de réarrangement atomique. Sous l'effet de la contrainte, les défauts produits sont distribués sur l'ensemble de la structure et les atomes de carbone peuvent changer d'hybridation  $sp^2$  et passer à une géométrie tétragonale caractéristique d'une hybridation  $sp^3$  et inversement. Le nanotube possède ainsi une grande facilité à se courber ou se tordre selon son axe. La figure I-15 est une image HRTEM d'un nanotube fléchi à cause d'une contrainte mécanique.



*Figure I-15: Contrainte mécanique qui induit une flexion dans un nanotube de carbone [Iijima1996]*

Selon les calculs du module d'Young réalisés par l'équipe de Overney [Overney1993] sur un SWCNT, le résultat est similaire à celui de Yakobson. En utilisant un modèle empirique [Lu1997], Lu quant à lui, prévoit un module d'Young de 0.97 TPa pour les nanotubes multiparois et de 1.1 Tpa pour les nanotubes monoparois. Il indique aussi que le module d'Young, ainsi que d'autres modules élastiques (cisaillement, ...) sont indépendants des caractéristiques géométriques des tubes (chiralité, diamètre...).

Avec une extrémité libre, les nanotubes vibrent sous l'effet du mouvement brownien. En étudiant leur vibration par TEM (Transmission Electron Microscopy), il est possible de remonter à leur module d'Young. Krishnan et al. [Krishnan1998] obtiennent par cette méthode une valeur de 1.25 TPa avec une marge d'erreur de 0.5 TPa pour des nanotubes monoparois.

Par ailleurs, la nanomanipulation des nanotubes par AFM a permis de montrer que ces derniers peuvent supporter de larges déformations réversibles et une résistance à la rupture importante. Un nanotube coudé à 180 peut être remis dans une configuration linéaire par nanomanipulation à l'aide

de la pointe d'AFM [Avouris1999, Decossas2001]. L'équipe de Yu [Yu2000], ont pu mesurer expérimentalement par AFM, des valeurs de résistance à la rupture comprise entre 13 et 52 Gpa, valeurs bien plus importante de celle de l'acier (200MPa).

Récemment, Huang et *al* ont montré expérimentalement que des SWCNT pouvaient présenter des caractéristiques de super-plasticité. Un nanotube peut ainsi s'étendre à 280% de sa longueur. [Huang 2006]

### ***I.3.2. Propriétés électroniques***

La structure électronique d'un nanotube de carbone est une conséquence directe de la structure hexagonale d'un mono-feuillet de graphite dont la surface de Fermi se trouve être réduite à 6 points, sommets de la zone de Brillouin. En effet, dans un métal on appelle énergie de Fermi l'énergie maximum des états électroniques occupés. Ces états participent à la conduction si, de surcroît, ils sont délocalisés à travers l'échantillon. Un plan de graphite ne contient que six états de conduction à l'énergie de Fermi. Leurs vecteurs d'onde ( $k_x$ ,  $k_y$ ) pointent les sommets de l'hexagone rouge sur la figure ci-dessous (Figure I-16).

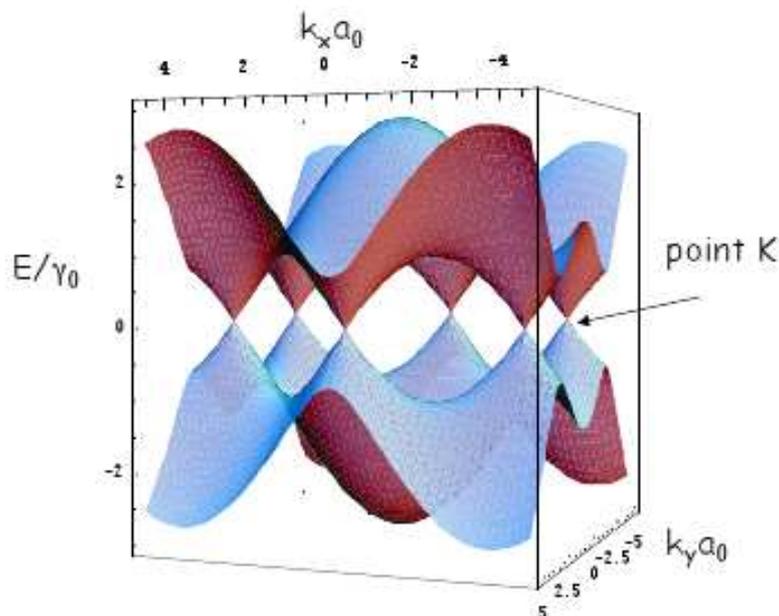


Figure I-16: Energie de valence et de conduction en fonction du vecteur d'onde  $k$  [Appenzeller2003]

Le repliement du plan de graphite pour former un nanotube impose une périodicité qui quantifie le

vecteur d'onde dans la direction perpendiculaire à l'axe du tube :  $k_x = n\pi/d$ , où  $d$  est le diamètre du tube et  $n$  est un entier. Un nanotube ne sera conducteur que si un au moins des six états conducteurs du graphite obéit à cette contrainte supplémentaire. Cela ne se produit que pour certains diamètres de tubes et certains angles de repliement. Par exemple, les tubes « en chaise longue » (repliés de telle sorte que la succession des atomes autour de la circonférence du tube dessinent des chaises longues) possèdent toujours un état conducteur, qui est doublement dégénéré. Ils comportent donc deux modes de conduction. Des nanotubes avec d'autres angles de repliement seront semiconducteurs, avec une bande interdite inversement proportionnelle au diamètre du tube et égale à quelques milli électron-volts. Compte tenu de tous les angles possibles de repliement, un tiers des nanotubes est conducteur et deux tiers sont semiconducteurs.

Suivant la valeur des deux paramètres caractérisant un nanotube de carbone, à savoir l'hélicité et le diamètre du tube, le nanotube monofeuillet est soit semiconducteur avec une bande d'énergie interdite de quelques milli électron-volts, soit métallique avec seulement deux états électroniques au niveau de Fermi. Ces deux « modes de conduction », orbitales électroniques délocalisées pouvant participer à la conduction électrique le long du tube, en font un système modèle pour l'étude du transport électronique à une dimension.

### ***1.3.3. Autres propriétés***

#### **Propriétés émissives**

Les nanotubes de carbone sont capables d'émettre des électrons par effet tunnel via leur pointe lorsqu'ils sont placés parallèlement aux lignes d'un champ électrique. Avec des tensions relativement faibles, il est possible de générer à leurs extrémités des champs électriques importants, capables d'arracher les électrons de la matière et de les émettre vers l'extérieur [Houdyp2006, Postma2001]. Cette émission est extrêmement localisée (à l'extrémité du tube) et peut servir à envoyer des électrons sur un endroit bien précis.

#### **Propriétés thermiques**

La conductivité thermique des nanotubes est supérieure à celle du cuivre et du diamant (entre 1000 et 2600 W/m K) ce qui les place parmi les meilleurs conducteurs thermiques connus [Dirote2004, Berber2000, Itkis2006].

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés chimiques très attrayantes. Il est en effet possible :

- de fonctionnaliser leur surface par greffage moléculaire afin par exemple de procéder au tri des nanotubes selon leurs caractéristiques électroniques
- d'insérer des atomes ou molécules (dopage) entre les nanotubes mono-feuillet d'un faisceau (intercalation inter-tubulaire) ainsi qu'entre les différentes parois d'un nanotube multi-feuillet (intercalation inter-planaire) afin par exemple de contrôler les propriétés électroniques des nanotubes semi-conducteurs.
- De remplir par capillarité le canal central des nanotubes de carbone mono et multi-feuillets par des atomes ou des composés cristallins de façon à obtenir des nanofils encapsulés.

La surface spécifique des nanotubes de carbone est de surcroît élevée, ce qui leur confère de très bonne capacité d'adsorption. Elle est voisine de 2700 m<sup>2</sup>/g pour les nanotubes mono-feuillet et est en générale inférieure 1300 m<sup>2</sup>/g pour les nanotubes multi-feuillets.

Par ailleurs, les nanotubes de carbone présentent une excellente inertie chimique et une très bonne stabilité à haute température sous atmosphère inerte [Chunhua2003, Arepalli2004]. Ils sont ainsi insolubles dans les solvants organiques et dans l'eau.

### **Propriétés optiques**

Par ailleurs, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés optiques intéressantes. En effet, le matériau le plus noir jamais conçu par l'homme est un tapis de nanotubes disposés verticalement, réalisé par des chercheurs l'Université Rice autour du professeur Pulickel Ajayan ; avec un indice de réflexion de 0,045%, il est 30 fois plus sombre que le carbone, ce qui lui permet d'absorber 99,9 % de la lumière qu'il reçoit. C'est 3 fois « mieux » que ce que permettait l'alliage de nickel-phosphore qui était le matériau réputé le plus sombre. Ces inventions pourraient intéresser les secteurs militaire, de la communication, de l'énergie (solaire notamment), de l'observation, des colorants, etc ...

De plus la photophysique des nanotubes en fait un matériau très prometteur pour la conception d'une nouvelle famille de détecteurs infrarouge. En effet, les nanotubes se comportent comme un semi-conducteur à gap direct, dont la valeur varie typiquement entre 0,1eV et 1eV, en fonction du

diamètre des nanotubes et selon leur géométrie spatiale (symétrie) ou leur composition (mono- ou multi-feuillet). Les nanotubes présentent donc des propriétés d'absorption intéressantes dans l'infrarouge.

Des chercheurs d'IBM ont indiqué avoir réussi à faire émettre de la lumière infra-rouge par des nanotubes de carbone semi-conducteurs placés dans une géométrie de transistor [Freitag2003]. Les nanotubes non dopés et soumis à un champ électrique généré par une grille peuvent conduire le courant par l'intermédiaire d'électrons (tension de grille négative) ou de trous (tension de grille positive). Si on soumet en plus le nanotube à une tension drain-source (entre les deux extrémités du tube), le courant est transporté par des trous à une extrémité et des électrons à l'autre (transistor ambipolaire). À l'endroit où ces deux types de porteurs se rencontrent (par exemple au milieu du tube si la tension de grille est nulle), il y a recombinaison de paires électron-trou et émission d'un photon.

Cependant, les nanotubes restent un objet peu connu en ce que les propriétés dépendent largement du processus de fabrication (ablation laser, dépôt en phase vapeur, conditions associées...). Malgré les grands progrès réalisés et la maturité incontestable des techniques de croissance et de manipulation, il reste nécessaire, pour chaque laboratoire utilisant des nanotubes, d'acquérir les savoir-faire technologiques de fabrication des dispositifs les mettant en oeuvre et de se faire sa propre opinion expérimentale de leurs propriétés.

## ***1.4. Procédés de synthèse des nanotubes de carbone (NTC)***

Il existe plusieurs procédés de synthèse de nanostructures de carbone. Les procédés hautes températures englobent l'arc électrique, l'ablation laser, et le four solaire. En procédés basses températures nous trouvons la CVD et ses dérivés ainsi que la PECVD et ses dérivés. Un aperçu descriptif de chacun de ces procédés sera développé dans le paragraphe suivant. Je m'attarderai ensuite sur les 2 techniques que je vais utiliser pendant ma thèse qui sont la DC-PECVD et la RF-PECVD.

### ***1.4.1. Procédés d'élaboration à haute température***

#### ***1.4.1.1. Arc électrique***

Cette technique, utilisée pour la première synthèse de fullerènes par Krätschmer et Huffman en

1990 [Krätschmer1990], consiste à produire un arc électrique entre 2 électrodes de graphite dans un gaz inerte (Ar, He, ...). La figure Figure I-17 est un schéma typique d'un réacteur à arc. Les électrodes utilisées sont en graphite. Le dépôt qui contient des nanotubes ainsi que des nanoparticules de carbone se trouve sur la cathode. Les conditions de dépôt généralement utilisées dans ce type de réacteur sont une tension allant de 20 à 40 eV entre les électrodes et un courant de l'ordre de 50 à 100 A traversant les électrodes.

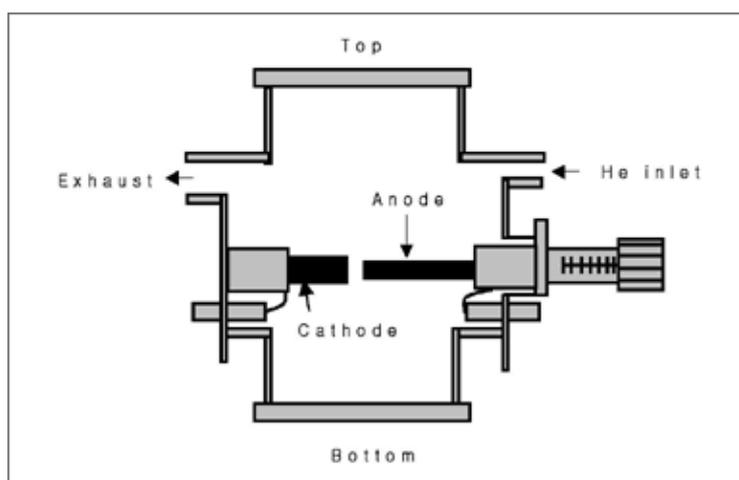


Figure I-17 : Schéma représentant un réacteur de type arc électrique permettant la production de nanotubes de carbone.

La température du plasma est de l'ordre de 3000K. Les électrodes contiennent une certaine quantité d'un métal de transition (Co, Fe, Ni). La pression dans l'enceinte, l'intensité du courant, et la tension sont de l'ordre de 50-600 Torr, 100A et 20V respectivement. La distance entre les électrodes est de moins de 1mm. Dans le plasma ainsi produit, les particules constituant l'anode s'évapore et se déposent sur la cathode ainsi que sur l'enceinte du réacteur. Comme l'anode est consommée, il faut en permanence rapprocher les électrodes pour garder les conditions du plasma constantes. Sur l'extrémité de la cathode nous trouvons alors un dépôt fibreux et noir entouré d'une coquille grise appelée culot qui contient des nanotubes et des grains graphitiques.

La figure Figure I-18 montre une image TEM des nanotubes obtenus par cette technique de synthèse.

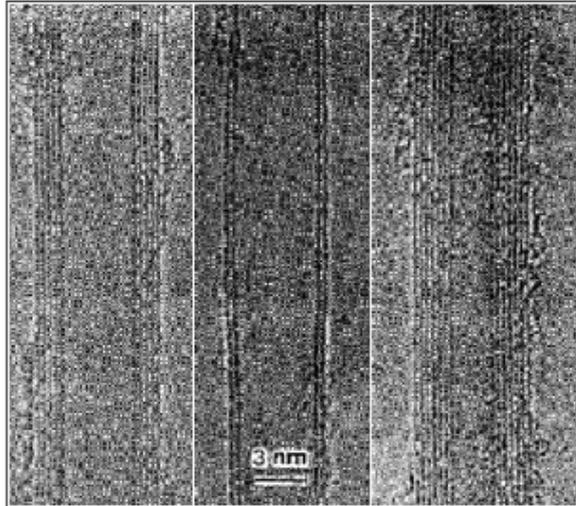


Figure I-18 : Micrographie TEM de nanotubes de carbone obtenus par arc électrique.

Ce procédé a l'avantage d'être très simple et peu coûteux, et peut produire également différents types de nanotubes de carbone : des SWNTs [Bethune1993, Iijima1993, Saito1993] ou des MWNTs [Iijima1991, Ebbesen1992]. La densité de ces nanotubes de carbone varie avec la pression gaz et la concentration du métal. La distribution du diamètre quand à elle ne varie pas avec ces paramètres. Le diamètre obtenu pour des NTC monoparoi est de l'ordre de 0.7 à 2 nm.

#### ***1.4.1.2. Flamme***

Cette technique consiste à produire une flamme par la combustion d'un mélange gazeux  $C_2H_2/O_2$ . La flamme présente plusieurs régions dont les dimensions dépendent du débit du mélange et de sa composition [Yarbrough1998]. La qualité des films semble optimale pour une concentration égale des deux gaz. La vitesse de croissance peut atteindre  $100\mu m/h$ . Mais comme dans la technique d'arc électrique, les gradients induisent une inhomogénéité peu contrôlable ce qui limite la surface des échantillons à  $2\text{ cm}^2$ .

#### ***1.4.1.3. Ablation laser***

Ce procédé schématisé sur la figure Figure I-19 consiste à bombarder, en présence d'un flux de gaz neutre à haute densité, une cible de graphite, avec un faisceau laser. La cible est généralement

placée au milieu d'un tube en quartz. A l'extrémité du tube se trouve un collecteur en cuivre refroidi. Lorsque le laser est pulsé (la fréquence des pulses varie typiquement de 8 ns à 10 ms) la cible est ablatée sous forme de petits agrégats qui ne peuvent se recombinaer selon une structure spécialisée que si le réacteur est placé dans un four à au moins 800°C.

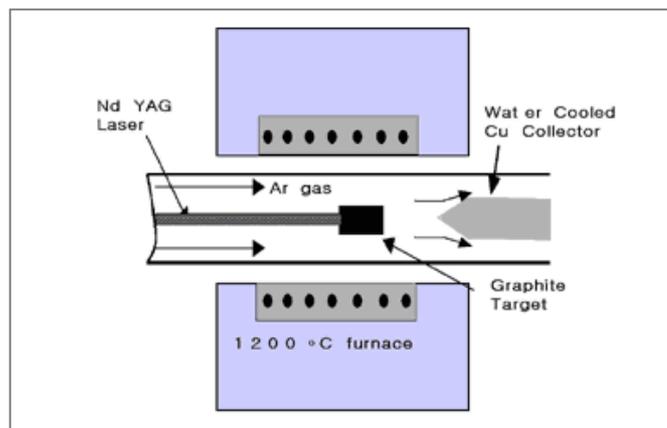


Figure I-19 : Schéma représentant un réacteur de type ablation laser permettant la production de nanotubes de carbone.

Lorsque le laser est continu, la cible est chauffée par le laser à des températures supérieures à 3000 K et progressivement vaporisée. Le gaz qui circule dans l'enceinte est échauffé au voisinage de la cible et joue le rôle d'un four local. La pression et le débit du gaz porteur permettent d'ajuster les gradients de température. Les espèces volatiles vaporisées ou expulsées en petits fragments de quelques atomes, sont transportées par le flux gazeux de la zone haute température jusqu'au collecteur en cuivre refroidi où elles se déposent.

Ce procédé est coûteux mais utilise un nombre restreint de paramètres de contrôle ce qui rend possible l'étude des conditions de synthèse. La figure I-20 montre une image MEB de nanotubes de carbone obtenus par ablation laser.

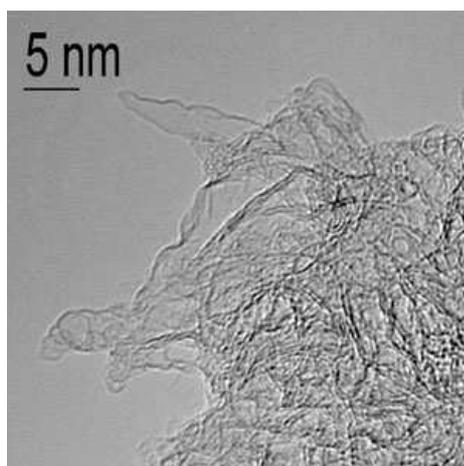


Figure I-20 : Micrographie MEB de nanotubes de carbone obtenus par ablation laser [GSILasers]

Comme dans le cas du procédé de synthèse par arc électrique plusieurs types de nanotubes peuvent être élaborés : une cible de graphite pur produira des MWNT avec une longueur moyenne de 300nm et sont composés d'une dizaine de feuillets [Scott573], une cible de graphite dopé d'un ou plusieurs métal de transition (Ni, Co, ...) produira des SWNT [Yia2005]. Dans tous les cas des fullerènes et d'autres formes de carbone plus ou moins graphitisés sont observés [Lin2007, Guerrero2008].

#### ***1.4.2. Procédés d'élaboration à température moyenne***

Bien que les techniques d'arc et d'ablation laser produisent des nanotubes de bonne qualité et en grande quantité, elles ne permettent pas de contrôler l'arrangement spatial du carbone nanostructuré. De plus, cette technique demande une procédure de purification complexe après le dépôt de carbone, afin d'éliminer le carbone amorphe et le catalyseur enchevêtré. Contrairement aux deux techniques citées précédemment, la CVD et la PECVD permettent le contrôle de l'emplacement, l'alignement, la taille, la forme, et la structure de chacun des nanotubes formé. Les nanostructures formées sont purs et donc ne nécessite pas un procédé de purification.

##### ***1.4.2.1. Elaboration par CVD***

Le principe d'élaboration de nanotubes de carbone par CVD (Chemical Vapor Deposition) repose sur la décomposition d'un gaz carboné à la surface d'une particule catalytique nanométrique. Cette technique a déjà été utilisée en 1970 pour la croissance de nanofibres de carbone. Ce procédé à

plusieurs avantages par rapport aux procédés de synthèse à haute température présentés dans les paragraphes ci-dessus. Premièrement il permet une croissance localisée des tubes en contrôlant le positionnement des particules catalytiques. Ensuite il n'est plus utile de passer par des techniques de purification des nanotubes, ils sont directement utilisables.

La Figure I-21 présente un schéma d'un réacteur CVD basique.

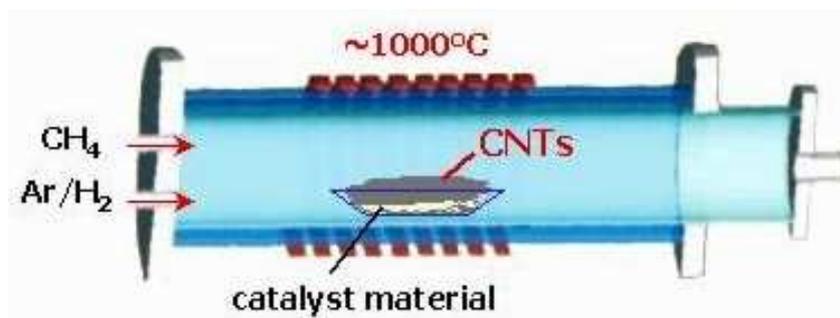


Figure I-21 : Schéma représentant un réacteur CVD utilisé pour la croissance de nanotubes de carbone.

Il est constitué d'un four alimenté par un flux de gaz carboné (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO) dilué dans un gaz réactif NH<sub>3</sub> ou H<sub>2</sub>. L'échantillon est placé sur un porte substrat dans lequel se trouve le catalyseur. Le gaz est ainsi décomposé par chauffage du four. Dans certains réacteurs (procédé appelé Hot Filament CVD), un filament est placé au-dessus du substrat et est chauffé à une température comprise entre 1500 à 2000 °C. Les paramètres expérimentaux typiques utilisés sont une pression supérieure au Torr. Le temps de dépôt varie de la minute à quelques heures.

Par ailleurs, trois paramètres principaux gouvernent la croissance de nanotubes de carbone dans ce procédé : le catalyseur, le gaz injecté, et la température.

Les catalyseurs les plus rencontrés dans la littérature pour la croissance de nanotubes de carbone sont le fer, le nickel ou le cobalt. D'autres éléments utilisés comme le Cu, Cr ou Mn ont conduit à de mauvais rendements. La croissance sur des catalyseurs déposés sur un substrat de silicium, conduit en général à la croissance de nanotubes de carbone multifeuillets (MWCNTs) [Donato2007 Choi2003, Li2001, Paillet2004, Liu2001, Fan1999]. Des nanotubes mono-feuillets ont été obtenus sur un film catalytique inférieur à 2 nm [Dai1996, Jung2003]. La croissance de nanotubes mono-feuillets (SWCNTs) requiert un contrôle strict de la taille des particules.

Les gaz précurseurs les plus souvent utilisés pour la synthèse des NTC sont : CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et CO. Afin d'éviter la formation de carbone non désiré et perturbateur pour la croissance, il est préférable d'utiliser des gaz qui s'auto-pyrolysent peu à la température de synthèse. Pour cette raison, le CH<sub>4</sub> est souvent rencontré dans la littérature pour la croissance de SWCNTs et le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est

souvent à proscrire. La plupart des procédés rencontrés sont souvent optimisés pour un type de gaz. Il est alors difficile de faire une étude comparative. Cependant quelques études montrent que le changement de type de gaz peut induire des variations sur les dimensions des tubes obtenus à savoir leur longueur et leur diamètre [Lee2003], et sur le type de structure (fibre, NTC) [Chen2000].

Notons que le rôle du gaz injecté en présence du gaz précurseur ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$ , ...) est d'éliminer le carbone amorphe indésirable (bloque l'activité catalytique de la particule catalytique) qui se dépose sur le substrat.

La température joue un rôle important dans la structuration et l'ordre local de carbone au sein de la structure des nanotubes. Lee et al ont observé l'amélioration de la graphitisation des parois quand la température de croissance augmente [Lee2001, Bae2005]. Pour les nano-fibres de type « bamboo » il a été montré que la température pouvait favoriser la formation des compartiments [Lee2002].

Il existe également des variantes de la CVD telle que le procédé aérosol. Il s'agit de composés organo-métalliques utilisés pour la croissance de nanotubes de carbone. Sous l'effet de la température ces précurseurs se subliment et le catalyseur nécessaire à la formation des nanotubes est ainsi formé. La méthode aérosol la plus connue est le HiPCo. Les produits de la décomposition thermique de  $(FeCo)_n$  réagissent pour former des agrégats de fer en phase gazeuse. Ces derniers agissent comme des sites de nucléation.

#### ***1.4.2.2. Elaboration par PECVD***

En 1998 est apparue la première étude sur la croissance de nanotube de carbone par CVD assistée par plasma méthode appelée également PECVD. [Ren1998]. Depuis, ce type de procédé s'est imposé de part son fort potentiel applicatif.

Un plasma diffère d'un simple gaz par la présence d'ions, d'électrons, de radicaux, d'espèces excitées et de photons (rayonnement ultra violet, visible et infra rouge). Ces espèces sont principalement créées par collisions inélastiques des précurseurs gazeux avec les électrons du plasma. Les taux de collisions électron/neutre ou neutre/neutre dépendent de la pression, les

collisions entre neutres étant ainsi favorisées avec l'augmentation de celle-ci. Les plasmas PECVD, sont globalement neutres. Cependant, les électrons sont beaucoup plus énergétiques (quelques eV, on rappelle que 1eV correspond à 11600 °K) que les neutres (< 1000 K), d'où un milieu hors équilibre thermodynamique. Lorsque le plasma est en contact avec une surface, il se crée à l'interface une région dominée par la charge d'espace non nulle appelée gaine. Dans cette zone, règne un champ électrique au travers duquel les espèces chargées sont accélérées ou décélérées. Ce champ freine les électrons dans leur chemin vers la surface et accélère les ions. L'énergie des ions qui arrivent à la surface d'un substrat dépend donc directement de la différence de potentiel entre le plasma (qui dépend de la densité électronique) et du potentiel appliqué au substrat, en absence de collisions dans la gaine.

Les particularités de cette technique par rapport à la CVD sont d'une part la présence d'électrons libres dans la phase gazeuse qui favorise une chimie différente de celle présente en CVD et d'autre part l'existence d'un champ électrique au niveau du porte-substrat (imposé ou résiduel), qui influence la croissance des NTC.

En PECVD, la décomposition des hydrocarbures par les électrons du plasma est pratiquement indépendante de la température du gaz. Cela laisse entrevoir la possibilité d'une décomposition efficace du gaz précurseur en phase gazeuse au sein d'un plasma, même à basse température (température ambiante). Ainsi, le plasma ébauche en amont le travail catalytique effectué par les particules métalliques. Le substrat est de plus constamment soumis à un flux d'ions énergétiques accélérés à travers la gaine. Cette énergie mise en jeu peut aussi activer localement le catalyseur et aider à la structuration des nanotubes. Ainsi, l'ajout d'un plasma dans un réacteur CVD ne peut pas être considéré seulement comme une simple juxtaposition de deux procédés. En effet, une synergie peut avoir lieu entre les aspects thermiques et plasma du procédé ce qui a pour effet d'exalter la croissance de NTC [Cojocar 2003].

Par ailleurs, la PECVD permet de croître des NTC isolés et orientés perpendiculairement au substrat. Ce phénomène non observé par CVD constitue une particularité de la PECVD. Il est dû à la présence d'un champ électrique dans le cas de la PECVD. La croissance suit en effet les lignes de champ électrique au niveau de la gaine présente entre le substrat et le plasma.

Cette croissance orientée, est généralement observée pour le mode « tip-growth ». Mais s'opère de manière aléatoire pour la synthèse de nanofibres suivant le mécanisme « base-growth » [Merkulov2001(1)].

Les paramètres gouvernant la croissance de nanotubes de carbone par PECVD sont les mêmes que ceux de la CVD mentionnés plus haut dans ce chapitre. La préparation de la surface catalytique se fait souvent par recuit d'un film métallique mince ou bien faire subir à l'échantillon un prétraitement sous un plasma d'hydrogène ou d'ammoniac. Le film initialement plan se transforme ainsi en îlots denses et distincts. L'utilisation pour le prétraitement d'un plasma provoque, outre les effets chimiques, une re-pulvérisation physique du catalyseur. Il est ainsi possible par ce biais de contrôler la densité des îlots et ainsi contrôler la densité des nanotubes [Choi2003]. La PECVD requiert l'utilisation, à côté du gaz carboné, d'un gaz gravant permettant une croissance sélective de nanotubes de carbone et éliminant le carbone amorphe. La proportion choisie dépend souvent du réacteur et des paramètres utilisés. Cependant un excès en gaz carboné favorise la formation de structure carboné amorphe et empêche la croissance de NTC [Chhowalla 2001, Merkulov2001(2)]. Comme en CVD la température de croissance est un paramètre important. En PECVD la décomposition des hydrocarbures par les électrons du plasma est indépendante de la température du gaz. Ceci permet une croissance de nanotubes de carbone à une plus faible température de synthèse mais l'ordre local des structures synthétisées à ces températures reste faible. Ainsi la diminution de la température de synthèse en dessous d'une température limite (typiquement 500°C), se solde par la formation de NFC, moins bien graphitisées [Hofmann2003, Boskovic2002], voire la disparition des NFC au profit d'un film de carbone amorphe comme le montre la figure Figure I-22.

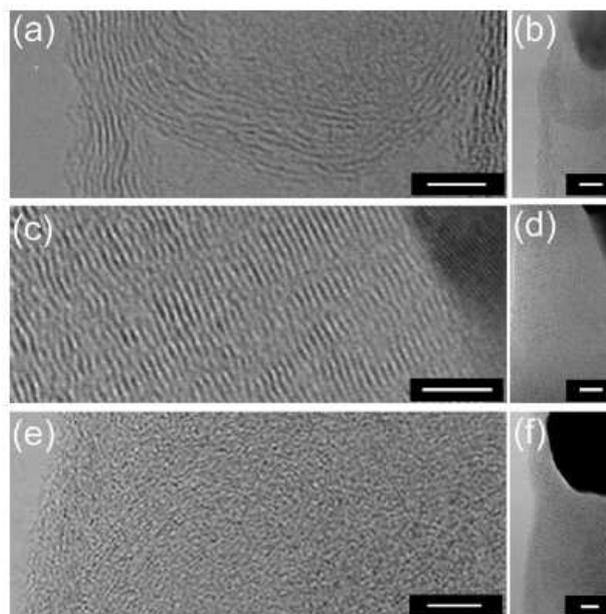


Figure I-22: Micrographie TEM de nanofibres de carbone déposées à différentes températures (a), (b) 500 ° C, (c), (d) 390 ° C (e), (f) 270 ° C. (a), (c) et (e) constituent un focus des images of (b), (d) et (f), respectivement.

Un modèle proposé par Merkulov et *al* tente d'expliquer les différences observées entre les deux mécanismes par des contraintes créées lors de la croissance sur l'interface particule/NFC. Les forces de tension au niveau de cette interface favoriseraient la précipitation du carbone. Au contraire, les forces de compression s'opposeraient à cette précipitation. Le nanotube pourrait ainsi auto-corriger son orientation de croissance par rapport à une éventuelle déviation dans le mécanisme «tip-growth» et uniquement pour celui-ci [Merkulov2001(1)].

## ***1.5. Mécanismes de croissance des nanotubes et nanofibres de carbone (NTC et NFC)***

### ***1.5.1. Modèle de Baker***

La synthèse de NTC à température moyenne présente des similitudes avec la croissance de fibre de carbone par décomposition catalytique. Le mécanisme de formation de filaments de carbone proposé par Baker en 1988 [Baker1988] présente quatre grandes étapes :

- Adsorption du gaz sur la surface du métal puis décomposition conduisant à l'obtention d'espèces chimisorbées
- Dissolution des espèces carbonées puis diffusion au travers de la particule jusqu'aux zones actives pour la croissance
- Précipitation des espèces carbonées pour former le corps du filament
- Migration des espèces carbonées restant en surface jusqu'à enrobage complet de la particule métallique.

Ce mécanisme se base sur l'observation que le carbone précipite sur la face arrière de la particule métallique et l'entraîne au-dessus de la surface qui lui servait de support.

L'arrangement cristallographique de la particule métallique va déterminer la direction dans laquelle le carbone va précipiter : parallèlement à la direction de croissance [Figure I-23 (a)], en adoptant la

structure dite "en arêtes de poisson" (fibre creuse) [Figure I-23 (b)], ou encore perpendiculairement à la direction de croissance [Figure I-23 (c)].

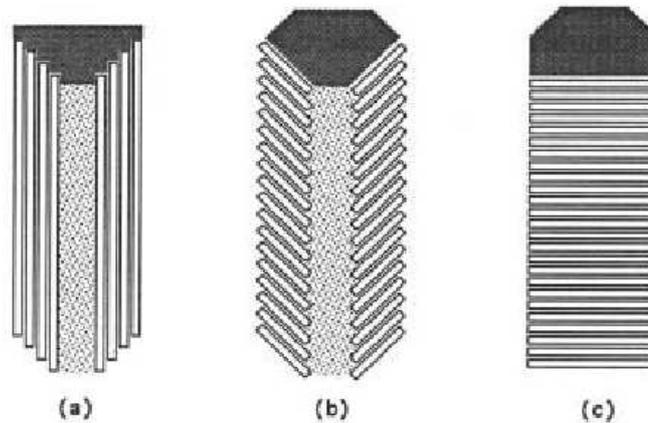


Figure I-23 : Représentation schématique des différents arrangements possibles des parois graphitiques dans les NTC (a) ou les nanofibres de carbone (b, c) [Downs1995].

Les observations montrent que le carbone atomique est dissout au sein du catalyseur, et diffuse ensuite à travers la particule, puis finit par être exsudé. La réaction de déshydrogénation étant exothermique, Baker postule l'existence d'un gradient de température au sein même du catalyseur. L'extrusion du carbone se fait donc au niveau de la zone la plus froide de la particule, lieu de croissance de la nanofibre.

Le modèle de Baker ne permet pas d'expliquer la croissance de NTC pour les précurseurs non exothermique comme le méthane. D'autre part Ducati et *al* proposent un modèle dans lequel l'existence d'un gradient de concentration du carbone expliquerait la croissance de nanofibres de carbone et non un gradient thermique [Ducati2004].

Un autre point important à considérer est l'état de la particule catalytique. Dans le modèle de Baker la particule catalytique est supposée solide. En effet, pour les températures typiquement utilisés en CVD ( $>600^{\circ}\text{C}$ ) et au vu de la dimension du catalyseur, celui-ci peut être considéré comme liquide. Cette hypothèse est par ailleurs étayée par l'observation de nanotube dont le cœur s'est rempli de métal catalytique par capillarité.

Dans ce cas c'est le mécanisme VLS (Vapeur-Liquide-Solide), développé par Wagner [Wagner 1964] pour la croissance de whiskers de silicium qui permettrait d'expliquer la synthèse des NTC. Le modèle de Wagner repose sur le fait que le carbone dissout provoque une sursaturation du liquide

qui expulse alors du carbone solide à l'interface liquide/solide, de façon à revenir à l'équilibre. La goutte de liquide s'élève petit à petit sur le carbone expulsé qui prend la forme d'un NTC de diamètre égal à celui du catalyseur. Il faut remarquer que la configuration tubulaire est favorisée car elle permet de réduire l'énergie du système en évitant les liaisons pendantes.

La nucléation des SWNT issue d'un mécanisme VLS peut elle aussi être abordée en terme d'énergie. L'énergie de surface d'une nanoparticule étant très élevée, la formation d'un hémisphère de carbone  $sp^2$  dont l'énergie de surface est en comparaison plus faible en surface du catalyseur est favorisée thermodynamiquement. Daï et *al* supposent alors que l'hémisphère se détache de la surface catalytique et sert de nuclei à la croissance d'un SWNT, il s'agit du mécanisme Yarmulke [Daï1996].

### 1.5.2. Modèle de Merkulov

Pour expliquer une croissance de NTC orientés perpendiculairement au substrat, l'équipe de Merkulov [Merkulov2001(1)] a proposé un mécanisme (Figure I-24) basé sur le modèle de dissolution-rejet du carbone par une particule catalytique (VLS).

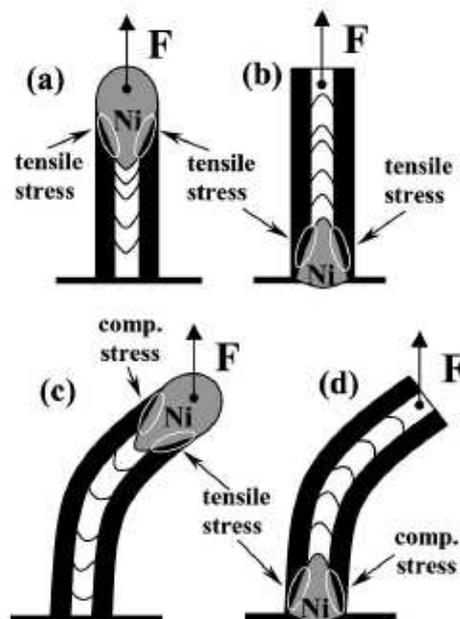


Figure I-24 : Mécanisme de croissance de NTC/NFC orientés élaborés par PECVD

Dans son modèle Merkulov prend en compte les 2 modes de croissance observés :

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

D'après Merkulov, la force électrostatique due au champ électrique qui peut provenir du plasma ou d'une polarisation négative, et appliquée sur la particule catalytique crée des contraintes sur l'interface particule/fibre lors de la croissance. Ces forces de tension favorisent alors la précipitation du carbone et les forces de compression s'y opposent. Ainsi une orientation du type « Tip growth » favoriserait l'orientation des nanofibres ou nanotubes de carbone. Contrairement, une croissance de type « Base growth » aurait tendance à ne pas produire des NFC/NTC orientés perpendiculairement.

Dans la littérature, nous rencontrons les deux modes en CVD et en PECVD. L'apparition d'un mode ou de l'autre dépend essentiellement de l'interaction existant entre le catalyseur et le substrat. Dans le cas par exemple d'un substrat de silicium, la formation d'un siliciure favorise le mode «Base-growth» [Choi2002, Park2002, Bower2000]. L'utilisation d'un matériau diélectrique ou réfractaire comme substrat (SiO<sub>2</sub>, TiN, Cr), présente des interactions et le mécanisme «Tip-growth» est généralement observé [Ren1998, Choi2003].

Par ailleurs, il faut considérer que suivant la taille du catalyseur et donc de la forme carbonée considérée (SWNT, MWNT) ainsi que la température de synthèse, les mécanismes microscopiques à prendre en compte, notamment de diffusion du carbone sont différents. Cela conduit à de multiples modèles non universels mais seulement adaptés à des fenêtres étroites de conditions de synthèse.

## ***1.6. Applications des nanotubes de carbone***

Les applications des nanotubes de carbone sont nombreuses car leurs propriétés exceptionnelles énoncées précédemment ouvrent de nombreuses perspectives.

D'abord les propriétés électriques des nanotubes de carbone semblent en faire un matériau de choix pour l'électronique, la miniaturisation dans ce domaine étant très très importante. Les nanotubes conducteurs et pouvant supporter des courants qui font fondre un fil de cuivre de mêmes dimensions, peuvent être considérés un modèle de ce que seront les fils conducteurs utilisés en connectique dans les années à venir.

### ***1.6.1. Transistor a effet de champ***

Plusieurs équipes ont montré qu'un nanotube, déposé sur un substrat isolant SiO<sub>2</sub>/Si, relié à deux contacts, se comportait comme un transistor à effet de champ (FET) dans lequel le courant entre les deux contacts est modulé par une tension de grille extérieure [Tans1998, Martel1998] . Tous les FETs ainsi élaborés, sont de type p (fermé pour une tension de grille positive et ouvert pour une tension de grille négative).

Les circuits analogiques emploient aussi bien des FETs de type p que de type n. Il a été montré que le dopage par un élément électropositif, tel que le potassium, permettait de transformer un FET de type p en FET de type n. Une autre technique a été proposée récemment par les chercheurs d'IBM [Derycke2001]: la transformation (FET p en FET n) par un simple recuit, sous vide, 200°C. Le montage doit être protégé par une couche d'encapsulation polymère (PMMA - poly(méthyl méthacrylate)) ou inorganique (oxyde de silicium) afin d'assurer sa stabilité lorsqu'il est exposé à l'air.

### ***1.6.2. Source d'émission par effet de champ***

Les dispositifs hyperfréquences à vide pour les systèmes de télécommunication installés dans les satellites et les engins spatiaux qui fonctionneront à des bandes de fréquences supérieures à celles actuellement disponibles requièrent des densités élevées de courant transportées par des électrons comprises entre 5 et 20 A/cm<sup>2</sup>. La technologie conventionnelle des cathodes thermoélectroniques peut fournir ces densités élevées de courant en exploitant la cathode à des températures élevées mais ce au détriment de la durée de vie de ces dernières et des coûts de leur cycle de vie.

Les cathodes à émission de champ fabriquées à partir de nanomatériaux dont la structure est riche en carbone présentent une alternative intéressante au remplacement à faible coût des cathodes thermoélectroniques. En outre, les nanotubes de carbone conçus sous la forme de petites pointes

aiguës présentent des propriétés extraordinaires d'émission par effet de champ en raison de leur conductivité électrique et de leur stabilité thermique remarquable. Les chercheurs de THALES ELECTRON DEVICES S.A. sont parvenus à construire des matrices de nanotubes de carbone uniformes et individuels alignés verticalement et séparés par une distance d'environ deux fois leur hauteur.

Chaque nanotube de carbone d'une hauteur de 5  $\mu\text{m}$  et d'un diamètre de 50 nm a été obtenu par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Après la croissance, le recuit thermique rapide a permis d'améliorer la cristallinité des nanotubes de carbone et leur contact électrique avec le substrat [Minoux2005].

Ceci a permis la fabrication de nanotubes de carbone pouvant chacun émettre des courants élevés allant jusqu'à 100  $\mu\text{A}$  dans des champs électriques relativement faibles. Le dispositif a été utilisé à une fréquence égale à 1,5 GHz en mode continu sans dégradation ou réduction de la sortie de courant dont la densité a atteint les 12  $\text{A}/\text{cm}^2$  [Teo2005].

Grâce à ses propriétés uniques, cette source miniaturisée d'électrons promet une nouvelle génération de dispositifs hyperfréquences compacts, légers et efficaces. Les applications les plus prometteuses de ce nouveau type de cathodes froides sont les systèmes amplificateurs de puissance fonctionnant à des fréquences élevées (30-100 GHz) et en particulier pour les tubes à ondes progressives utilisés dans les satellites. En outre, leur capacité à générer et à moduler directement des faisceaux d'électrons les rend tout à fait adaptés aux émetteurs par effet de champ utilisés pour la lithographie par faisceaux d'électrons et la génération de rayons X.

### ***1.6.3. Source d'électrons***

Les nanotubes de carbone sont particulièrement bien adaptés à l'extraction d'électrons à température ambiante. Cette propriété, directement liée à leur forme, peut être mise en œuvre dans deux types d'applications : la réalisation d'écrans plats et l'utilisation de micro-canons à électrons pour élaborer les circuits électroniques du futur.

L'émission d'électrons à partir d'un matériau conducteur est possible à température ambiante, lorsque ce matériau est soumis à un champ électrique d'une intensité importante (supérieure au

millier de volts par micron). De ce fait l'extraction d'électrons d'une surface plane pose un problème technique majeur. L'utilisation de pointes aux rayons de courbure très faibles placées en regard d'une anode polarisée permet de contourner cette difficulté. Le champ local au sommet d'une pointe est le produit du champ appliqué par un certain coefficient. Ce coefficient, dépend essentiellement de la géométrie de la pointe. L'intensité du champ électrique ainsi nécessaire à l'extraction d'électrons devient raisonnable.

Par ailleurs, l'intensité du champ est d'autant plus forte que le rapport d'aspect entre la hauteur de la pointe et son rayon de courbure est grand. Les nanotubes de carbone ayant des dimensions exceptionnelles (diamètre de l'ordre de quelques nanomètres et longueur de quelques centaines de micromètres) constituent d'excellent émetteur d'électrons. Quelques volts par micron suffisent pour extraire des électrons.

Une des applications directe des nanotubes est la production d'écrans où la taille pourrait atteindre un mètre de diagonale. Grâce à l'introduction des nanotubes, de nouvelles structures d'écrans ne comportant pas de motifs inférieurs à  $10\mu\text{m}$ , donc facilement réalisables sur une grande surface, ont été développées au Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information (Leti) du CEA (Figure I-25).

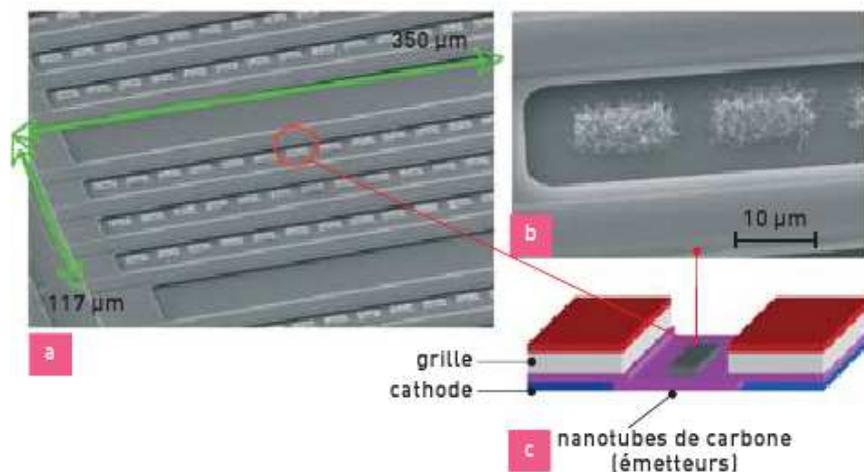


Figure I-25 : Structure d'une cathode pour écran plat utilisant des nanotubes de carbone en guise d'émetteurs. (a) vue au MEB de la structure d'un pixel ( $350 \times 117 \mu\text{m}$ ) constitué par quatre bandes métalliques (grilles) entre lesquelles les nanotubes ont poussé sur des plots de catalyseur situés dans les tranchées. (b) détail des tapis de nanotubes obtenus entre les grilles. Chaque tapis a une taille de  $10 \times 6 \mu\text{m}$  et les nanotubes visibles un diamètre de  $30 \text{ nm}$ . (c) coupe de principe de la structure de la cathode.

Dans les années 1990, les écrans plat comportaient des émetteurs d'électrons constitués de micropointes en molybdène situées dans des trous de grille d'un diamètre de l'ordre du micron. Cette géométrie, imposée par le faible coefficient d'amplification de la pointe, est difficile à réaliser de façon économique sur une grande surface. Les grandes sociétés prévoient la commercialisation de ce type d'écran avant la fin de la décennie. La réalisation de ces écrans se fera par les moyens conventionnels à savoir dépôt et gravure de couches minces. Le dépôt de nanotubes sera ainsi effectué lors d'une étape de croissance à 600 °C. Cette croissance est localisée uniquement sur des plots de catalyseur (Figure I-26) très grands (10 x 6 µm) par rapport aux nanotubes à réaliser.

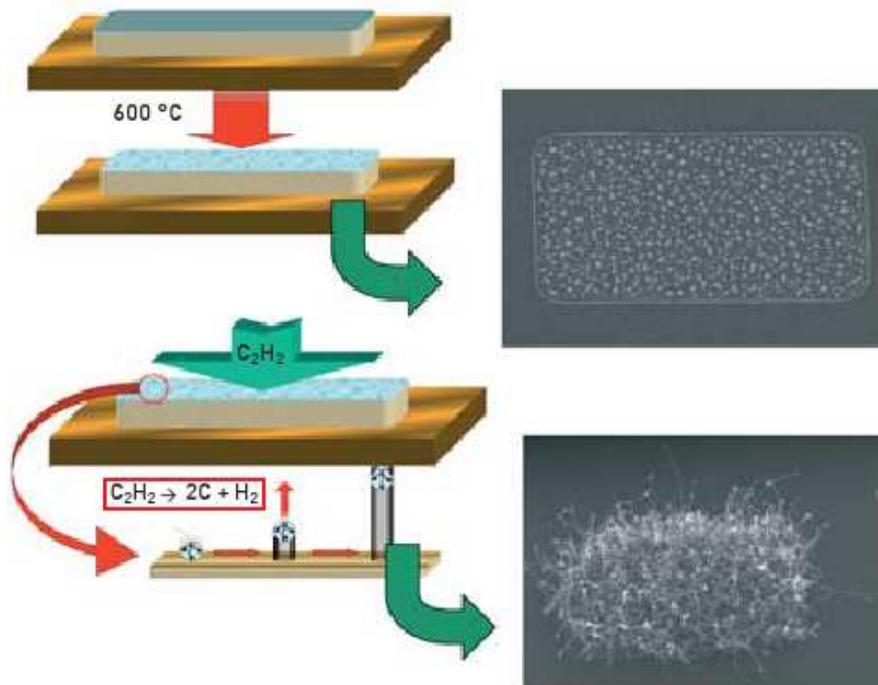


Figure I-26: Procédé de croissance des nanotubes utilisés dans les écrans. Dans la première étape (en haut à gauche), le plot de catalyseur se fragmente sous l'effet de la température. Les gouttelettes de catalyseur sont nettement visibles sur l'image (en haut à droite), obtenue au MEB, d'un plot de catalyseur après fragmentation. La deuxième étape (en bas à gauche) est la croissance des nanotubes sur les gouttelettes de catalyseur. Le gaz réactif (ici, de l'acétylène) se décompose sur chaque gouttelette, le carbone diffuse à travers elle et le nanotube se construit sous la gouttelette, qui se trouve au sommet du tube. L'image du plot de catalyseur après croissance (en bas à droite) montre le tapis de nanotubes.

Leur épaisseur, en revanche, n'est que de 10 nm. Pendant le chauffage de toute la structure à 600°C, la couche obtenue se fragmente en une multitude de gouttelettes dont le diamètre moyen est justement le diamètre des nanotubes. Ces gouttes constituent les germes de croissance de ces derniers qui vont s'organiser ensuite en tapis sur la zone initialement couverte par le plot de catalyseur. Cette technologie est intéressante, car elle permet de contrôler le diamètre et la densité des nanotubes sans avoir recours à des étapes coûteuses de lithographie.

## ***1.7. Conclusion***

Ce chapitre, qui constitue une recherche bibliographique sur les nanotubes de carbone a montré l'importance de ces nano-objets tant dans le domaine des nanosciences que dans leur côté applicatif. Leurs dimensions particulières ainsi que leurs propriétés diverses ouvrent à l'industrie des perspectives d'innovations nombreuses et prometteuses.

Mais malgré les progrès significatifs dans ce domaine, il reste encore beaucoup à faire pour arriver à une croissance contrôlée, sélective et réalisable à basse température. Une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux qui concernent la croissance de ces nanostructures est également fondamentale. La multitude des méthodes de synthèse ainsi que les conclusions souvent relatives aux procédés utilisés rendent la tâche plus difficile. Parmi les méthodes évoquées dans ce chapitre la PECVD connaît un grand essor. Elle permet de réaliser une croissance de nanotubes localisée, orientés perpendiculairement à la surface. Elle favorise également la croissance à basse température. Cependant afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance dans ce procédé, il est important de maîtriser la formation des particules catalytiques sur le substrat et d'étudier les interactions avec les atomes de carbone qui s'opèrent à leur surface pour former des nanostructures carbonées.

## Références

- [Appenzeller2003] A. Appenzeller, E. Joselevich, W. Honlein, "Carbon Nanotubes for Data Processing," in R. Waser ed, "Nanoelectronics and Information Technology," Wiley-VCH (2003)
- [Arepalli2004] S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, L. Yowell Carbon, 42 1783 (2004)
- [Aubouin1968] J. Aubouin, R. Brousse, J. P. Lehman, Précis de Géologie, Ed. Dunod, Paris (1968)
- [Avouris1999] P. Avouris, T. Hertel, R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, R.E. Walkup, Appl. Surf. Sci., **141**, 201 (1999)
- [Bae2005] E.J. Bae, Y.-S. Min, D. Kang, J.-H. Ko, W. Park. Chemistry of Materials 17 (2005) 5141.
- [Baker1988] R. T. K. Baker. Carbon **27** 315 (1988)
- [Baker1978] R. T. K. Baker, P. S. Harris, in Chemistry and Physics of Carbon, edition P. L. Walker Marcel Dekker, New York, 1978
- [Berber2000] S. Berber et al. "Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes", Phys. Rev. Lett. 84 (2000)
- [Bethune1993] D.S.Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Nature **363** 603 (1993)
- [Bethune1993] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Nature **388** 605 (1993).
- [Boskovic2002] B. Boskovic, V. Stolojan, R. U.A. Khan, S. Haq, S.R.P. Silva. Nature Materials 1 (2002)165

[Bower2000] C. Bower, O. Zhou, Wei Zhu, D. J. Werder, S. Jin. Applied Physics Letters **77** 2767 (2000)

[Chen2000] P. Chen, X. Wu, J. Lin, H. Li, K. L. Tan. Carbon **38** (2000) 139.

[Chen1997] Y. Chen, Z. L. Wang, J. S. Yin, D. J. Johnson, and R. H. Prince, Chem. Phys. Lett. **272** 178 (1997)

[Chhowalla2001] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W.I. Milne. Journal of Applied Physics **90** (2001) 5308.

[Choi2002] G.S. Choi, Y.S. Cho, S.Y. Hong, J.B. Park, K.H. Son, D.J. Kim. Journal of Applied Physics **91** 3847 (2002)

[Choi2003] J.H. Choi, T.Y. Lee, S.H. Choi, J.-H. Han, J.-B. Yoo, C.-Y. Park, T. Jung, S. Yu, W. Yi, I.T. Han, J.M. Kim Thin Solid Films **435** 318 (2003)

[Chunhua2003] L. Chunhua, Y. Kefu, R. Dianbo, L. Ji, X. Cailu, W. Dehai, Science in China Series E: Technological Sciences Vol 46, N° 3 (2003)

[CNRS2006] : Communiqués de presse régionaux – région Midi-Pyrénées- 15 mai 2006.

[Cojocar 2003] « Synthèse contrôlée CCVD de films de nanostructures orientées de carbone (nanotube de carbone etc...) Application à l'émission de champ et au magnétisme »

C.S. Cojocar. Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2003.

[Dai 1996 (2)] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley. Chemical Physics Letters **260** 471(1996)

[Dai1996] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Nature **384** (1996) 147.

- [Decossas2001] S. Decossas, Nanotribologie par Microscopie de Force Atomique (AFM) sur des nanotubes de carbone, Thèse de Doctorat (2001), Université Grenoble I - Joseph Fourier
- [Derycke2001] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller et Ph. Avouris. Nano Letters, page A, 2001
- [Dirote2004] Trends in Nanotechnology Research, Edited by Eugene V. Dirote, Nova Science Publishers, New York, 2004.
- [Donato2007] M.G. Donato, S. Galvagno, G. Messina, C. Milone, A. Pistone, S. Santangelo, Diamond and Related Materials, **16** 1095 (2007)
- [Downs1995] W. B. Downs, R. T. K. Baker, J. Mater. Res., **10** 625 (1995)
- [Ducati2004] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga. Journal of Applied Physics **95** 6387 (2004)
- [Ebbesen1992] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, Nature **368** 220 (1992)
- [Feldman1995] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, Science **267** 222 (1995)
- [Freitag2003] M. Freitag, Y. Martin, J.A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, Nanoletters **3** 1067 (2003)
- [GSILasers] Site web de la société GSI Lasers commercialisant des lasers [www.gsiglasers.com](http://www.gsiglasers.com)
- [Guerrero2008] A. Guerrero, J. Puerta, F. Gomez, F. Blanco Phys. Scr **T131** 014007 (2008)
- [Hofmann2003] S. Hofmann, B. Kleinsorge, C. Ducati, J. Robertson. New Journal of Physics **5** (2003) 153

[Houdyp2006] Houdyp, Dupasc, Lahmani, « Les nanosciences - nanotechnologies et nanophysique» La collection Echelle, Editions Belin 2006

[Huang 2006] J.Y. Huang, S. Chen, Z.Q. Wang, K. Kempa, Y.M. Wang, S.H. Jo, G. Chen, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren. Nature **439** 281 (2006)

[Hughes1889] T. V. Hughes, C. R. Chambers, Manufacture of Carbon Filaments, US Patent No. 405, 480, 1889

[Iijima1991] S. Iijima, Nature **354** 56 (1991)

[Iijima1993] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature **363** 603 (1993)

[Iijima1996] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc J. Chem. Phys. **104** (5) 2089 (1996)

[Itkis2006] M. Itkis et al., “Bolometric Infrared Photoresponse of Suspended Single-Walled Carbon Nanotube Films” Science **312** 413 (2006)

[Jung2003] Y.J. Jung, Y. Homma, T. Ogino, Y. Kobayashi, D. Takagi, B. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan. Journal of Physical Chemistry B **107** (2003) 6859.

[Krätshmer1990] W. Krätshmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Nature **347** 354 (1990)

[Krishnan1998] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M. Treacy, Physical Review B **58** (20), 14013 (1998)

[Kroto1985] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. Obrien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, Nature **318** 162 (1985)

[Lambin1995] Ph. Lambin, A. Fonseca, J.P. Vigneron, J.B. Nagy, A.A. Lucas, Chemical Physical Letters **245** 85 (1995)

- [Lee2001] C.J. Lee, J. Park, Y. Huh, J.Y. Lee. Chemical Physical Letters 343 (2001) 33.
- [Lee 2002] Y.T Lee, J. Park, Y.S.Choi, H. Ryu, H.J. Lee. Journal of Physical Chemistry B 106 (2002) 7614.
- [Lee2003] T.Y. Lee, J.-H. Han, S.H. Choi, J.-B. Yoo, C.-Y. Park, T. Jung, SeGi Yu, J. Lee, W. Yi, J.M. Kim. Surface and Coatings Technology 169-170 (2003) 348.
- [Li2001] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai, Journal of Physical Chemistry B 105 (2001) 11424
- [Lin2007] X. Lin, M. H. Rummeli, T. Gemming, T. Pichler, D. Valentin, G. Ruani, C. Taliani Carbon **45** 196 (2007)
- [Liu2001] X. Liu, C. Lee, C. Zhou. Applied Physics Letters 79 (2001) 3329.
- [Fan1999] M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tomblor, A.M. Cassell, H. Dai. Science 283 (1999) 512.
- [Lu1997] J.P. Lu, Physical Review Letters 79 1297 (1997)
- [Martel1998] R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel et Ph. Avouris. App. Phys. Lett. **73** 2447 (1998)
- [Merkulov2000] V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, Y. Y. Wei, G. Eres, and E. Voelkl, Appl. Phys. Lett. **76** 3555 (2000)
- [Merkulov2001(1)] V.I. Merkulov, A.V. Melechko, Mi.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M.L. Simpson. Applied Physics Letters 79 (2001) 2970.

[Merkulov2001(2)] V.I. Merkulov, M.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M. L. Simpson, E. Voelkl. *Applied Physics Letters* **79** (2001) 1178.

[Minoux2005] E. Minoux, O. Groening, K.B.K. Teo, S. H. Dalal, L. Gangloff, J. P. Schnell, L. Hudansky, I. Y. Y. Bu, P. Vincent, P. Legagneux, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, *Nanoletters* **5** 2135 (2005)

[Overney1993] G. Overney, W. Zhong, and D. Tománek. *Zeitschrift für Physik D Atoms Molecules and Clusters* **27** 93 (1993).

[Paillet2004] M. Paillet, V. Jourdain, P. Poncharal, J.-L. Sauvajol, A. Zahab, J.C. Meyer, S. Roth, N. Cordente, C. Amiens, B. Chaudret. *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 17112.

[Park2002] J.-B. Park, Y.-S. Cho, S.-Y. Hong, K.-S. Choi, D. Kim, S.-Y. Choi, S.-D. Ahn, Y.-H. Song, J.-H. Lee, K.-I. Cho. *Thin Solid Films* **415** 78 (2002)

[Postma2001] H. W. C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grigoni, and C. Dekker, *Science* **293** 76 (2001).

[Radushkevich1952] L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, *Zh. Fiz. Khim.* **26**, 88 (1952)

[Ren1998] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, *Science* **282** 1105 (1998)

[Ren1999] Z. F. Ren et al., *Appl. Phys. Lett.* **75** 1086 (1999)

[Saito1993] Y. Saito, T. Yashihawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyana, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina, *J.Phys Chem Solids* **54** 1849 (1993)

[Sammalkorpi2004] M. Sammalkorpi, A. Krasheninnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, K. Kaski *Phys. Rev. B* **70** 245416 (2004)

- [Scott573] C.D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev, R.E. Smalley Applied Physics A **72** 573 (2001)
- [Suenega1997] K. Suenega, C. Colliex, N. Demoncey, A. Loiseau, H. Pascard, F. Willaine, Science **278** 653 (1997)
- [Tans1998] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren et C. Dekker. Nature, **393** 49 (1998)
- [Tenne1992] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, Nature **360** 444 (1992)
- [Teo2005] K. B. K. Teo, E. Minoux, L. Hudanski, F. Peauger, J. - P. Schnell, L. Gangloff, P. Legagneux, D. Dieumegard, G. Amaratunga, W. I. Milne, Nature **437** 968 (2005).
- [Wagner1964] R.S. Wagner, W.C. Ellis. Applied Physics Letters **4** 89 (1964)
- [Yia2005] J.H. Yia, M.A. El Khakani, Chemical Physics Letters **413** 182 (2005)
- [Yarbrough1998] W. A. Yarbrough, M. A. Stewart, J. A. Cooper, Surface and Coatings Technology **39** 241 (1988)
- [Yakobson1996] B.I. Yakobson, C.J Brabec, J. Bernholc, Physical Review Letters **76**, 2511 (1996)
- [Yu2000] M.F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R.S. Ruoff, Physical Review Letters **84** (24), 5552 (2000)

# **Chapitre II**

## **Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation**

Dans ce chapitre nous allons décrire le réacteur tubulaire type MPACVD sur lequel nous avons réalisé la totalité des nanostructures carbonées. Nous parlerons également des techniques utilisées pour contrôler le procédé établi. Dans un deuxième temps nous nous attarderons sur la préparation de l'échantillon, le dépôt du catalyseur et sur la procédure de synthèse des différentes nanostructures carbonées. La dernière partie portera sur les techniques de caractérisation que nous avons utilisé pour observer et analyser la surface élaborée.

## II.1. Le réacteur micro-onde

### II.1.1. L'enceinte

Nous disposons au laboratoire de deux réacteurs de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD). Le premier est un réacteur de type "tubulaire" [Figure II-1], fonctionnant en mode guide d'onde résonant. Le deuxième est un réacteur métallique fonctionnant en mode cavité résonante, d'une configuration proche du type "ASTeX" et sans cloche en silice destinée à contenir le plasma (bell jar). Nous ne présenterons dans ce chapitre que le premier, c'est-à-dire, le réacteur type "tubulaire", car c'est celui qui a été utilisé pour la croissance de nanostructures et nano-types de carbone. Il a également été utilisé dans les années précédant ma thèse pour le dépôt de diamant [Chatei1997, DePouques2000].

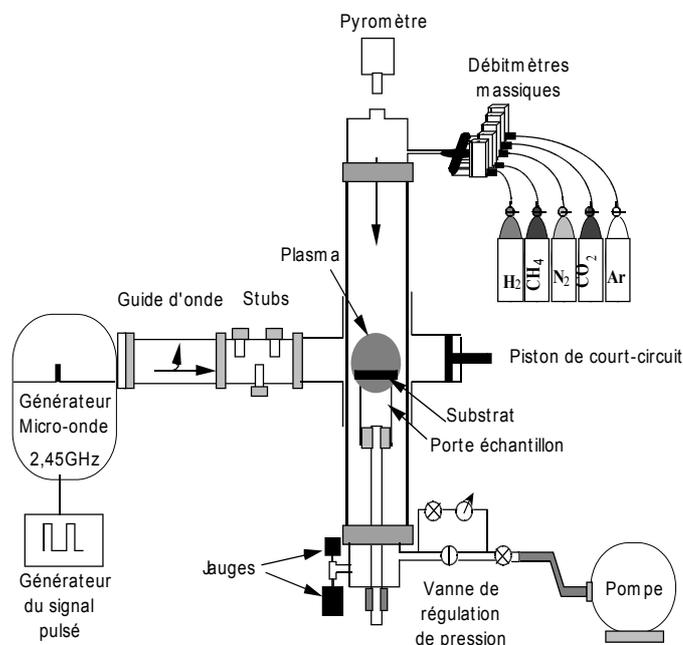


Figure II-1 : Schéma descriptif du réacteur tubulaire utilisé dans le cadre de cette thèse

Le réacteur "tubulaire" utilisé, a été entièrement conçu au laboratoire. Une photo du réacteur est présentée en figure II-2. Il a été configuré pour pouvoir déposer des couches de nano-types de carbone, diamant ou autres nanostructures carbonées, par un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD) sur des substrats de silicium de taille inférieures à  $1,5\text{cm}^2$ .



*Figure II-2 : Photo du réacteur tubulaire conçu dans notre laboratoire*

Le plasma est créé à l'intersection d'un tube cylindrique en quartz de longueur 350mm et de diamètre 50mm et d'un guide d'onde rectangulaire placé perpendiculairement au tube, dont les dimensions ont été choisies afin de propager le mode TE<sub>10</sub> de l'onde de fréquence 2,45 GHz. Le diamètre du tube en quartz étant de 50 mm limite l'utilisation de grands échantillons. Nous avons choisi de travailler sur des échantillons de 1cm x 1cm. Le porte-substrat est lui même en quartz surmonté d'un capuchon en molybdène. Par ailleurs la pièce d'adaptation entre le tube cylindrique et le guide d'onde rectangulaire est refroidie à l'eau afin d'éviter tout échauffement de ce dernier par la chaleur transmise par le plasma. Ceci nous permet de travailler à des puissance relativement élevées sans se soucier des déformations éventuelles des pièces environnantes.

Le guide d'onde dispose d'un piston de court circuit qui permet de créer un système d'onde quasi-stationnaire et de positionner le maximum de puissance au centre du tube. Un adaptateur de vis de réglage (3 stubs) permet de propager la tête micro-onde de la puissance réfléchi. L'infime partie de cette puissance qui réussit à passer les stubs est ensuite dirigée par un circulateur vers une charge d'eau qui l'absorbe.

Les dépôts sont élaborés sur un substrat de silicium qui est supporté à l'intérieur du réacteur par un porte-échantillon cylindrique en quartz sur lequel est posé un capuchon en molybdène. Le tube en quartz a la qualité d'être transparent aux micro-ondes et évite toute contamination métallique. Cependant, le plasma étant toujours en contact direct avec le tube et étant proche des parois dans certaines conditions, une contamination provenant de la gravure des éléments en quartz par le plasma est inévitable. Le confinement du plasma au voisinage du porte-échantillon est contrôlé par plusieurs paramètres du réglage, théoriquement il correspond à la localisation du maximum du champ électrique dans la cavité. Le réglage se fait d'une part par le piston de court-circuit (réglage horizontal) et d'autre part par l'intermédiaire d'une tige coulissante qui supporte le porte-échantillon (réglage vertical). La surface de dépôt est ainsi constamment immergée dans le milieu activé et aucun chauffage additionnel n'est nécessaire pour atteindre la température optimale de croissance des nanostructures carbonées (environ 900°C). Au-dessus du tube en quartz, est posé un hublot en quartz qui permet de réaliser des mesures de la température de la surface de l'échantillon par pyrométrie infrarouge, et/ou de spectroscopie optique d'émission (OES) et/ou de fluorescence induite par laser (LIF). Par ailleurs, notons que la pièce d'adaptation entre le guide d'onde et le tube cylindrique est munie d'une fente située sur un des côtés du guide afin de caractériser le plasma dans la direction axiale.

Le capuchon en molybdène sert de tenir l'échantillon afin qu'il ne tombe pas et d'un chapeau de molybdène de 55 mm de diamètre, qui offre une bonne tenue en température et est parfaitement inerte à l'hydrogène atomique.

### ***II.1.2. Le générateur micro-onde et le vide dans l'enceinte***

Le plasma est généré par un générateur micro-onde SAIREM 12 KE/T qui fournit un champ électromagnétique à 2,45GHz et dont la puissance est comprise entre 0 et 1200 W. Il est composé d'une alimentation haute tension munie d'un régulateur, d'une tête micro-onde magnétron et d'un isolateur qui évite sa détérioration en absorbant la puissance dans une charge d'eau. Ce générateur a la particularité de pouvoir fonctionner sous deux modes bien distincts :

- Le mode continu, appelé aussi "marche micro-onde", est le régime de fonctionnement de base (normal) du générateur.

- Le mode pulsé, désigné aussi sous le nom de "télécommande consigne", consiste à piloter le générateur micro-onde avec une consigne extérieure délivrée par un générateur de fonction 2 MHz qui nous permet d'envoyer la forme du signal pulsé désiré (amplitude, fréquence, rapport cyclique).

Dans le cadre de cette thèse nous avons uniquement utilisé le mode continu.

En ce qui concerne le vide résiduel dans le réacteur, une pompe primaire à palette de débit 4 m<sup>3</sup>/h nous permet d'atteindre un vide limite de 0,03Torr et de véhiculer les gaz réactifs à travers l'enceinte. Les flux des gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques. Le vide résiduel peut paraître élevé mais le volume de notre chambre réactionnelle étant faible (0,7l), l'introduction du mélange gazeux (débit total de 50sccm) est suffisant pour évacuer en quelques minutes l'air présent dans le tube.

La pression dans l'enceinte est ajustée à l'aide d'une vanne de régulation et mesurée par deux jauges capacitives. La première fonctionne dans la gamme 0-10Torr (au 1/1000ème de Torr près), et la deuxième dans la gamme 0-1000Torr (au 1/10ème de Torr près). La pression de fonctionnement, mesurée par l'une des deux jauges capacitives selon la gamme utilisée, est réglée par une électrovanne. Dans la gamme de pressions utilisées 20 à 60Torr, la vanne de régulation présente une amplitude de fluctuation faible.

### ***III.1.3. Contrôle du procédé***

La maîtrise du procédé de croissance de nanostructures carbonées nécessite le contrôle de différents paramètres clés qui influencent les caractéristiques du matériau élaboré.

#### ***III.1.3.1. La puissance micro-onde***

Les puissances micro-onde incidente et réfléchiée sont indiquées par des voltmètres digitaux intégrés dans l'alimentation haute tension du générateur micro-onde. La puissance incidente est donnée avec une précision de 0,5%, celle réfléchiée est mesurée au niveau de l'isolateur et nous la réglons toujours au minimum (typiquement inférieure à 10W) pour que la majeure partie soit absorbée par le plasma. Cependant, malgré ces deux indicateurs, et compte tenu des pertes éventuelles pouvant se produire lors du passage de l'onde à travers le tube (ces pertes dépendant bien entendu de la nature du film déposé sur sa paroi), la puissance réellement absorbée par le milieu réactif n'est pas exactement quantifiable.

#### ***III.1.3.2. La température du substrat***

La température de la surface des échantillons est mesurée par pyrométrie infrarouge. Cette mesure

optique a été préférée à la mesure par thermocouple pour sa facilité de mise en œuvre. Le pyromètre infrarouge utilisé fonctionne comme un capteur de température, à partir de la conversion de l'énergie infrarouge émise par la surface sondée en un signal électrique. Ce capteur est composé d'un système optique focalisant, qui envoie l'énergie sur un détecteur grâce à une fenêtre en quartz, deux filtres optimisent cette opération en sélectionnant une longueur d'onde comprise entre 0,5 et 14 $\mu\text{m}$ . L'énergie infrarouge liée à la température est convertie en un signal électrique, qui peut être affiché et traité numériquement et enregistré sur un ordinateur.

Les mesures réalisées par pyrométrie infrarouge dépendent des caractéristiques de la surface sondée, sont souvent perturbées par les interférences dues aux réflexions, aux transmissions et autres émissions parasites, et aussi par l'absorption de l'énergie émise ou l'obstruction par le milieu ou le hublot couvert à l'intérieur par une couche absorbante. D'après la thèse de Ludovic De Poucques [DePoucques2000] et ses travaux sur l'élaboration du diamant, des mesures expérimentales de pyrométrie ont été réalisées dans ce réacteur afin de s'assurer que l'intensité émise par le plasma micro-onde ne modifie pas celle issue de la surface de l'échantillon. La figure II-3 montre la courbe pyrométrique expérimentale représentant le refroidissement du substrat après coupure instantanée du plasma.

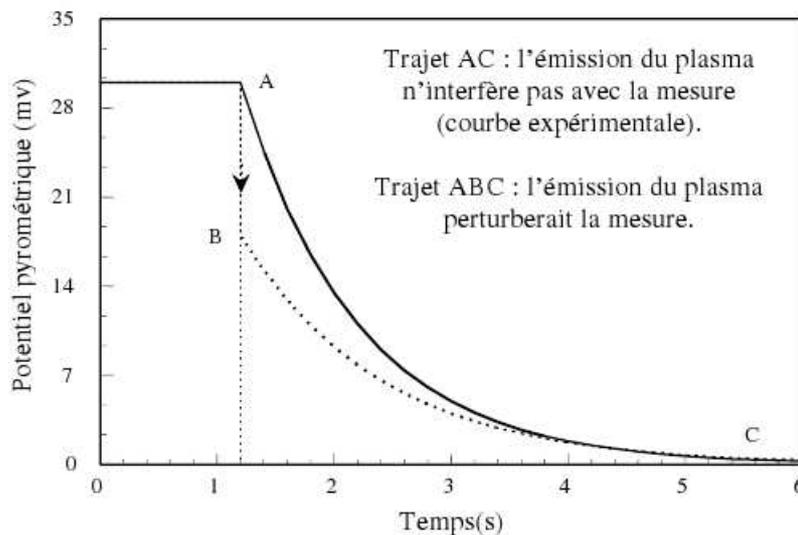


Figure II-3 : Courbe pyrométrique relative au refroidissement du substrat par coupure instantanée du plasma micro-onde

Elle suit le trajet AC. Si le plasma perturbait la mesure, la courbe expérimentale suivrait le trajet ABC.

Par ailleurs, les caractéristiques du pyromètre utilisé sont réunies dans le tableau ci-dessous :

Série	IRCON 6-15 C 15
Type	Bande spectrale IR : $2 < \lambda (\mu\text{m}) < 2,6$ Centré sur $\lambda_0 = 2,3 \mu\text{m}$
Surface	19 mm <sup>2</sup>
Distance focale	50 cm <
Domaine de température	$650 < T (^\circ\text{C}) < 1100$
Tension de sortie	$0 < V (\text{mV}) < 100$

Tableau II-1: Liste des caractéristiques techniques du pyromètre

### III.1.3.3. La densité de puissance

Dans la gamme de fonctionnement de notre réacteur, la puissance micro-onde agit considérablement sur la température de l'échantillon. De plus, le volume du plasma varie en fonction de la pression du gaz injecté et de la puissance micro-onde. Pour tenir compte de ses variations, l'estimation de la densité de puissance est nécessaire. En effet, la densité de puissance est le rapport entre la puissance micro-onde injectée et le volume du plasma.

$$d_p = P / V$$

L'évaluation de la densité de puissance est réalisée à partir de paramètres macroscopiques tels que le volume du plasma. A travers le hublot supérieur du réacteur, nous prenons, en présence de l'échantillon et à partir d'une position fixe, une photo avec un appareil photographie numérique figure II-4.

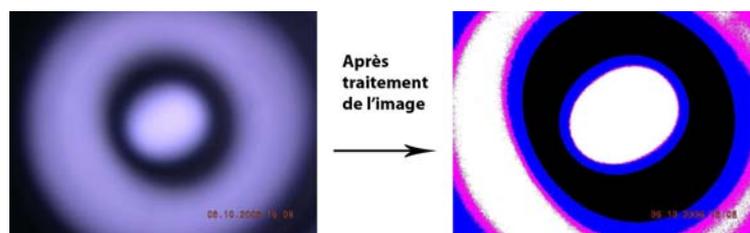


Figure II-4 : Photographie du plasma à travers le hublot supérieur du réacteur. A droite nous trouvons la même image traitée avec un logiciel afin de délimiter le plasma.

A partir de chacune des photos et avec l'aide d'un logiciel de traitement d'image disposé gratuitement sur le site de ses créateurs [VIPS], le volume du plasma est déterminé. Notons que, dans notre réacteur nous n'avons pas accès à l'épaisseur du plasma. Le volume a été déterminé en

mesurant le diamètre du plasma (coupe transversale) et en interpolant le volume.

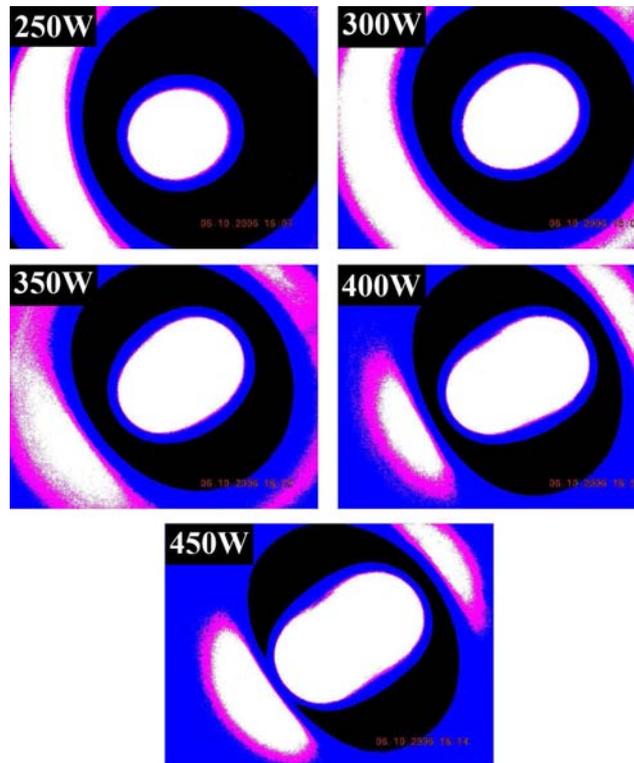
La figure II-5 montre l'évolution du plasma en fonction de la pression du gaz d'hydrogène introduit dans le plasma.



*Figure II-5 : Photographies du plasma prises à travers le hublot du réacteur montrant la variation du volume du plasma d'hydrogène en fonction de la pression du gaz introduit. La puissance est fixée à 250W.*

La figure II-5 montre qu'à faible pression, le plasma n'est pas homogène, possède une forme allongée et touche les parois du réacteur. En effet, on observe qu'à faible pression l'énergie apportée par l'onde électromagnétique et délivrée aux électrons ne se concentre pas au centre du réacteur. Le plasma est alors concentré sur les deux bords du réacteur. Quand on augmente la pression, le plasma se concentre pour tendre vers une forme sphérique et s'éloigner ainsi des bords. Il devient homogène. Notons qu'au-dessus de 60mbar le plasma s'éteint.

La figure II-6 montre l'évolution du plasma en fonction de la puissance micro-onde injectée dans le plasma.



*Figure II-6 : Photographies du plasma prises à travers le hublot du réacteur montrant la variation du volume du plasma d'hydrogène en fonction de la puissance micro-onde injectée. La pression est fixée à 25 mbar.*

La figure II-6 montre que la forme du plasma varie également en fonction de la puissance micro-onde injectée. A forte puissance le plasma devient inhomogène, se scinde en deux et colle aux parois. Ainsi à la pression de 25mbar (pression correspondante à la figure) la puissance optimale est de 250W.

Après avoir collecté et traité les photographies dans plusieurs conditions de pression et de puissance, nous avons calculé le volume correspondant à chaque plasma. Nous avons ensuite tracé la densité de volume en fonction de la puissance pour plusieurs valeurs de pression. Le résultat est présenté à la figure II-7.

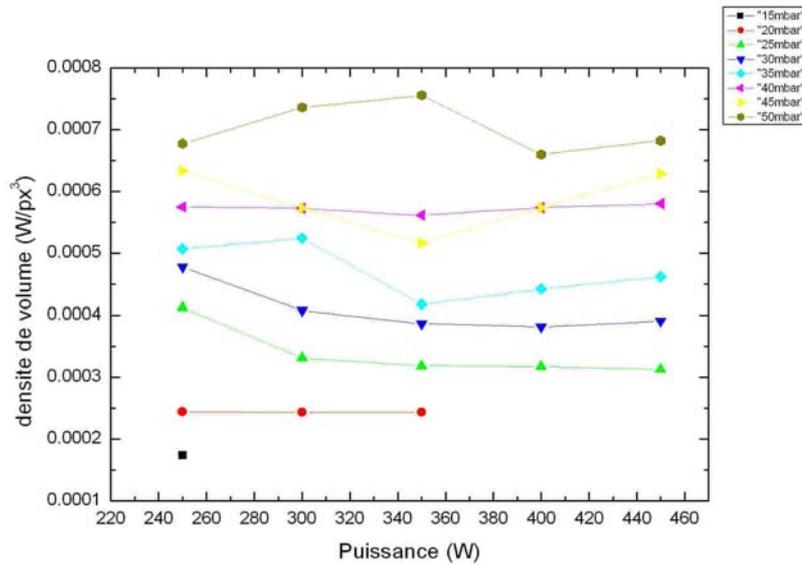


Figure II-7 : Évolution de la densité de puissance en fonction de la puissance micro-onde pour plusieurs valeurs de pression.

Dans la gamme de pression présentée, nous observons un comportement linéaire. Comme le volume du plasma diminue avec la pression, au-delà de 60mbar on voit l'extinction du plasma à 250W. En effet, quand on augmente la pression, la fréquence de collision augmente et le libre parcours des électrons diminue à un tel point que ces derniers n'ont plus l'énergie suffisante pour créer des collisions ionisantes.

Par ailleurs, la densité de puissance du plasma reste quasi constante quand la puissance micro-onde varie. Ceci est dû au fait que, quand nous augmentons la puissance, certes le plasma est plus dense mais le volume du plasma augmente aussi, ce qui rend le rapport puissance sur volume constant.

## II.2. Procédure de préparation des substrats et de dépôt de catalyseur

Dans le cadre de cette thèse nous avons employé principalement un seul type de substrat : un wafer de silicium couvert d'une fine couche d'oxyde natif. Avant toute manipulation la surface du wafer est nettoyée aux ultrasons par un bain dans une solution d'acétone. Un séchage sous flux d'azote est effectué en prenant soin de ne pas laisser de traces de solvant. Le wafer est alors prêt pour recevoir la fine couche de fer qui est nécessaire à la croissance des nanostructures carbonées par MPACVD.

Les dépôts de fer sont réalisés dans un réacteur de dépôt par évaporation thermique. La technique

d'évaporation thermique est simple de principe et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau jusqu'à vaporisation. Les atomes de la phase vapeur vont ensuite se condenser sur le substrat placé en regard de la source d'évaporation. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset. Cette technique est applicable notamment pour le dépôt fer, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. Le vide dans l'enceinte est autour de  $10^{-7}$  torr.

La figure II-8 qui représente un schéma du bâti montre le principe de cette technique. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), les substrats peuvent être tournants.

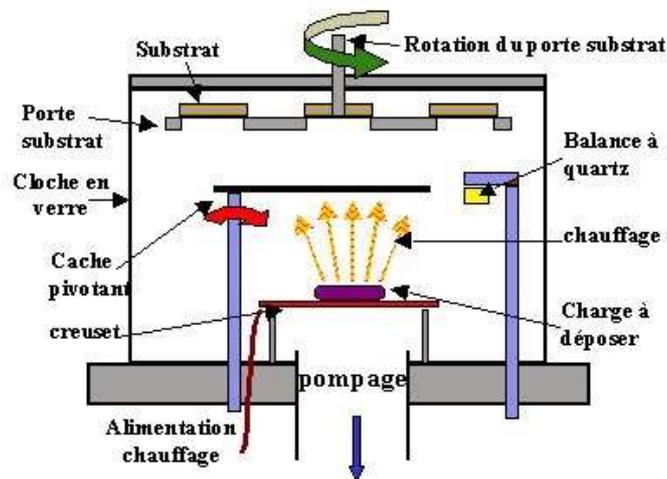


Figure II-8: Schéma représentatif du bâti d'évaporation utilisé pour le dépôt de catalyseur

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, une balance à quartz est intégrée dans le bâti. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur la balance). Le résultat est une mesure électrique qu'il faut étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées.

A la fin du dépôt le wafer est découpé en des échantillons de 1cm x 1cm. Ces dimensions correspondent à celles de l'enceinte de dépôt.

### ***II.3. Procédure de synthèse des nanostructures carbonées***

Les paramètres de pré-traitement et de synthèse choisis dépendent de la configuration du réacteur et doivent correspondre à un plasma stable et homogène. Après le dépôt de la couche catalytique de fer, des procédures standards de réalisation de carbure de silicium et de nano-types de carbone ont été déterminées.

La première étape consiste à nettoyer l'échantillon dans un bain d'acétone et de le sécher sous flux d'azote. Ensuite l'échantillon est introduit dans le réacteur et est posé sur la tige. Un système de fixation permet de le garder à l'extérieur (30 cm) de la zone du plasma. Un plasma d'hydrogène (350 W, 30 mbar, 100sccm) est ensuite allumé et réglé afin de nettoyer le réacteur.

Quelque soit le matériau souhaité une procédure de pré-traitement de la couche de fer est nécessaire avant la croissance. Elle consiste à placer l'échantillon dans un plasma d'hydrogène pendant 15 minutes. Pour la synthèse de nanofils de carbure de silicium un pré-traitement dans un plasma à de fortes densités de puissance est nécessaire et la température du substrat atteint les 1100 °C. Les paramètres plasma choisis sont une puissance micro-onde de 450 W et une pression totale de gaz de 45 mbar. Dans le cas de la synthèse de nanotypes de carbone, la densité de puissance est moins importante et les paramètres plasma sont une puissance micro-onde de 300 W et une pression de 25 mbar. Le but du pré-traitement est de restructurer le film de catalyseur en îlots distincts de dimensions nanométriques, et l'élimination des différentes formes de pollution sur le substrat.

L'étape de croissance des nanostructures carbonées dans les conditions standards est un mélange de gaz méthane avec de l'hydrogène à une proportion de  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 10 : 90$ , une puissance micro-onde de 300 W et une pression totale de 25 mbar. Le temps de dépôt est de 30 minutes.

### ***II.4. Techniques de caractérisation des nanostructures élaborées***

Pour étudier la nanostructuration du catalyseur après un pré-traitement dans un plasma d'hydrogène atomique, mais également la formation des nanostructures de carbones dans notre réacteur sous différentes conditions, nous avons analysé ex-situ nos échantillons avec différentes techniques d'analyse : la microscopie électronique à balayage MEB et à transmission, la microscopie à force atomique AFM, la *spectroscopie de photoélectron X*, et la spectroscopie Raman.

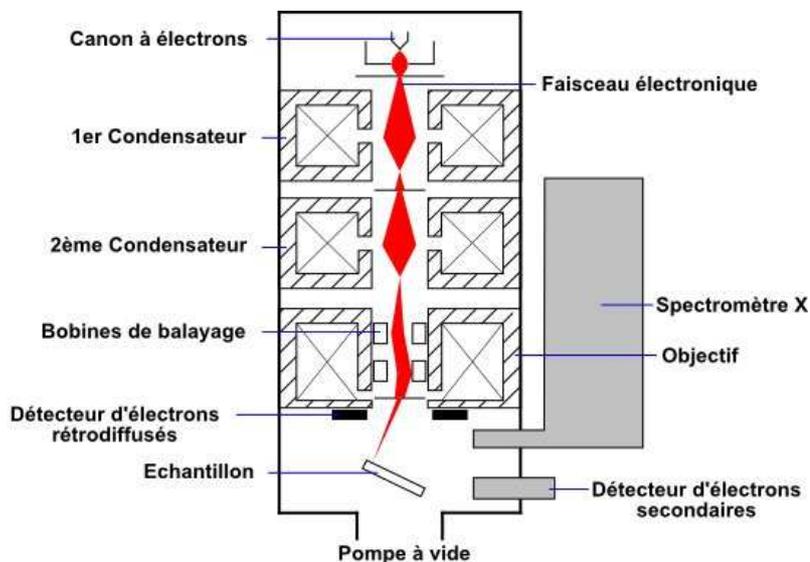
### ***II.4.1. Microscopie électronique à balayage MEB***

Tous les échantillons élaborés sont observés avec un Microscope Electronique à Balayage à émission de champ (MEB) de modèle JOEL 6500F situé au sein de notre laboratoire. Cette technique fournit des informations (topographie + contraste chimique) sous forme d'images résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

#### ***II.4.1.1. L'appareillage***

Historiquement le MEB a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Mais la microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

La figure II-9 représente un schéma général des principaux éléments d'un microscope électronique à balayage.



*Figure II-9 : Schéma des différents organes constituant un microscope électronique à balayage (MEB)*

La colonne d'un MEB est généralement constituée de quatre organes principaux : un canon à

électrons, un système de focalisation, un système de balayage, et enfin un système de mise au point.

Plusieurs systèmes de production d'électrons existent. Les électrons peuvent être produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température puis extraits au niveau du "Wehnelt" qui a aussi pour fonction de focaliser les électrons en un point appelé également cross over. Ce filament de tungstène est souvent remplacé par une pointe taillée dans un monocristal de LaB6 qui possède un meilleur rendement thermoélectronique (travail de sortie de 2,7 au lieu de 4,5 eV). Dans les instruments les plus récents, les électrons sont émis par effet de champ : on utilise une pointe métallique très aiguë, dont l'extrémité ne comporte qu'un ou quelques atomes. Le champ électrique local, extrêmement intense car lié à l'inverse du rayon de courbure, est suffisant pour extraire les électrons avec un fort rendement (brillance) à partir d'une surface très faible (ponctualité de la source), permettant un gain considérable sur les performances de l'instrument. Dans tous les cas, les électrons sont accélérés par la différence de potentiel entre le Wehnelt et une anode mise à la masse pour des raisons de sécurité. C'est la tension d'accélération (typiquement 10 à 50 kV) qui fixe l'énergie des électrons. Ces derniers forment un faisceau quasi monocinétique.

Ces électrons sont ensuite focalisés par un ensemble de bobines magnétiques (condensateurs) qui introduisent moins d'aberrations. Elles sont constituées d'un enroulement enfermé dans une armature en acier canalisant le flux. La forme des lignes de champ magnétique de ces bobines est telle qu'un électron sera d'autant plus dévié que sa trajectoire diverge plus par rapport à l'axe du système. Par ailleurs, une variation du courant passant dans la bobine entraîne une variation de la distance focale des bobines. Ensuite le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion, alimentées par une source électrique. Un courant en dent de scie est délivré pour les déviations sur l'axe des x et un courant en escalier pour les déviations en y. Le faisceau se déplace donc sur la surface de l'échantillon suivant des lignes xx' qui se décalent parallèlement à elles mêmes selon la direction y. Un oscilloscope cathodique est connecté et synchronisé avec ce balayage.

Une dernière bobine permet de contrôler la conicité du faisceau d'électrons afin de le focaliser exactement sur la surface de l'échantillon. En effet la résolution maximale (capacité à séparer deux points) est directement liée au diamètre du faisceau à la surface. De petites bobines supplémentaires permettent de corriger les aberrations, en particulier l'astigmatisme.

Par ailleurs, l'introduction de l'échantillon se fait à travers un sas pour éviter de casser le vide dans la colonne. La colonne du microscope est maintenue sous vide pour deux raisons :

- éviter le freinage et la déviation des électrons par collision avec les molécules d'air.
- éviter l'oxydation de la source

Pour faire le vide, un système de pompes est utilisé. Le système principal comporte une pompe à diffusion d'huile couplée à une pompe primaire à palettes permettant d'atteindre  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  torrs. Une pompe supplémentaire (pompe ionique) est également utilisée au niveau du canon, afin de prolonger la durée de vie de la pointe LaB<sub>6</sub> ou de la pointe à effet de champ.

### *Analyse de nos échantillons*

Tous les échantillons que nous avons analysé au MEB, n'ont pas subi une métallisation préalable. Les images MEB obtenues étaient satisfaisantes sans métallisation. Le MEB à notre disposition au laboratoire n'est pas équipé d'un analyseur en composition chimique. Pour cette option nous nous avons utilisé le MEB du service commun d'analyses de l'université Henri Poincaré qui lui est plus récent.

## ***II.4.2. Microscopie électronique à Transmission MET***

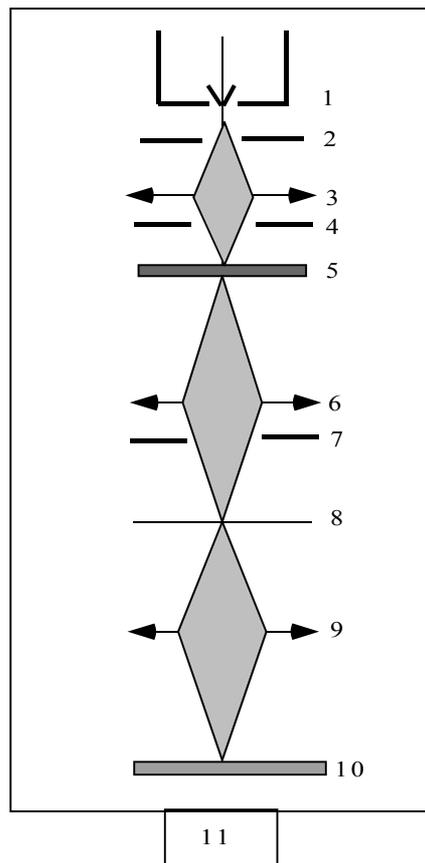
La microscopie électronique à transmission (MET) est un outil indispensable pour la caractérisation structurale des nanotubes et nanofils. Cette technique permet l'observation à l'échelle atomique de ces nano-structures et la caractérisation de leur morphologie (nombres de feuillets, défauts...). Elle permet également d'analyser de manière locale l'environnement chimique des éléments qui les constituent (EDSX). Dans ce paragraphe nous décrirons les principes de l'imagerie par MET et de l'analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

### ***II.4.2.1. Appareillage et modes de formation des images***

Les limites de résolution de la microscopie sont données approximativement par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Dans son principe de fonctionnement, le MET est similaire à un microscope optique traditionnel. Les différences essentielles proviennent de la nature du faisceau. En effet, l'observation d'objets de dimensions nanométriques et subnanométriques nécessite l'utilisation d'un faisceau de taille égale ou inférieure. De ce fait si nous voulons observer des objets nano ou subnanométrique nous devons utiliser des rayons X. Or il n'existe pas de lentilles adaptés pour les

rayons X. Le comportement ondulatoire des électrons qui possèdent une longueur d'onde  $\lambda = h / mv \sim 0,03 \text{ \AA}$ , inférieure aux distances interatomiques  $\sim 1 \text{ \AA}$  constituent le principe du MET. Le premier microscope électronique fut conçu en 1931. Sa résolution correcte (quelques dizaines de nm) et son inventeur Ernst Ruska furent récompensés du prix Nobel en 1986.

Les différents éléments qui constituent le MET sont présentés à la figure II-10.



*Figure II-10 : Schéma fonctionnel d'un MET 1: Canon à électron. 2: Anode. 3: Système de condenseurs. 4: Diaphragme condenseur. 5: Objet mince. 6: Objectif. 7: Diaphragme objectif. 8: Plan image de l'objectif. 9: Lentilles de projection. 10: Ecran fluorescent d'observation. 11: Pompe à vide.*

Le MET comprend un canon à électrons et un ensemble de lentilles dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique. Similairement à la source d'électron des MEB, le MET peut avoir une source d'électrons thermique ou une source d'électrons à effet de champ. A la suite du canon, on trouve un système de condenseurs qui ont pour rôle de changer la densité de courant électronique tombant sur l'objet et l'ouverture du faisceau sous laquelle un point de l'objet est éclairé. Dans la majorité des microscopes, on utilise des lentilles électromagnétiques alimentées par

un courant stabilisé. Le système comprenant 2 à 4 lentilles conditionne ainsi le mode d'éclairage de l'objet.

L'objectif est la pièce maîtresse du microscope. Il assure la mise au point sur l'objet et ses qualités conditionnent celles du microscope dans son ensemble en particulier la résolution. La distance focale usuelle est  $f \sim 2$  à  $3$  mm. L'objectif se trouvant après l'objet, forme une première image agrandie de l'objet appelée image intermédiaire. Le grandissement  $G$  de l'objectif dépend du microscope ( $G = 25$  pour CM20 PHILIPS).

Le système de projection comporte 2 à 4 lentilles (de diffraction, intermédiaire et de projection finale). Selon son mode d'excitation, il projette soit sur l'écran le cliché de diffraction de l'objet, soit l'image de l'objet (Figure II-11).

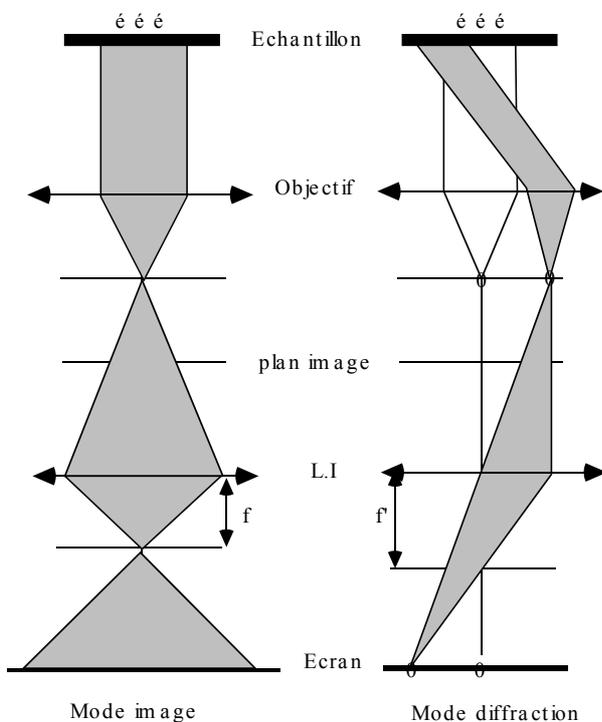


Figure II-11 : Représentation schématique du trajet des électrons en modes image et diffraction

Le grandissement total de l'image  $G$  variable de  $10^3$  à  $10^6$  est tel que:

$$G = G_o \cdot G_p$$

avec  $G_o$  est le grandissement de l'objectif et  $G_p$  le grandissement des lentilles projectives.

L'ensemble des diaphragmes que comporte le MET sont au nombre de trois. Tout d'abord le

diaphragme de condenseur qui est situé sous le condenseur 2 et centré selon l'axe optique, permet de ne garder que la partie centrale du faisceau incident. Le diaphragme objectif quand à lui est situé dans le plan focal arrière de l'objectif. Il permet de sélectionner une partie des faisceaux diffractés par l'objet pour former l'image. Et le troisième diaphragme est le diaphragme de sélection: il est situé dans le plan image. Il permet de sélectionner une partie de l'objet pour former son cliché de diffraction.

Notons par ailleurs que plusieurs types d'aberrations affectent le système optique en MET causées par les imperfections de l'objectif mais aussi par la source d'électrons et l'objet lui-même. L'aberration d'astigmatisme se traduit par l'image elliptique d'un point. L'objectif n'a pas une symétrie de révolution parfaite. La distance focale diffère selon deux plans axiaux perpendiculaires des trajectoires des électrons. La correction d'astigmatisme s'effectue à l'aide de stigmatiseurs qui superposent des champs magnétiques elliptiques correcteurs à ceux de la lentille. L'aberration sphérique qui se traduit par la différence de convergence suivant l'écart à l'axe optique est l'élément le plus limitant pour la résolution du MET. L'aberration chromatique est due à ce que, dans un faisceau polychromatique, les électrons les plus lents sont les plus déviés et convergent en un point plus proche de l'objectif. Il en résulte un disque d'aberration dans le plan image qui est rapporté au plan objet. Les principales origines de cette aberration sont l'instabilité du générateur de haute tension, la dispersion d'énergie liée à la source d'électrons et les pertes d'énergie de certains électrons traversant l'objet .

### ***Formation de l'image***

L'image est formée en sélectionnant une partie des électrons par le positionnement du diaphragme objectif au niveau du diagramme de diffraction. Si le diaphragme utilisé est suffisamment petit pour ne laisser passer qu'un faisceau (transmis ou diffracté) le contraste est dit de diffraction pour les objets cristallisés et de diffusion dans le cas particulier des matériaux amorphes. Dans le cas où le diaphragme est de taille suffisante pour sélectionner à la fois le faisceau transmis et un faisceau diffracté ou diffusé, le contraste est dit de phase car lié aux interférences entre des faisceaux présentant un déphasage. Ce type de contraste est important à très fort grossissement et est utilisé pour former des images haute résolution.

Nous distinguons plusieurs modes d'imagerie : le mode diffraction, le mode en champ clair et le mode en champ sombre.

### ***Le mode diffraction***

Dans ce mode, on s'intéresse à la diffraction des électrons et non à l'image formée. En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image (simplement en changeant la tension dans les lentilles électromagnétiques, on obtient la figure de diffraction, semblable aux clichés de Laue obtenus en diffraction de rayons X. On peut ainsi visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation, ...).

### ***Le mode en champ clair***

L'écran est placé dans le plan image. Un diaphragme d'objectif est placé dans le plan focal de manière sélectionner uniquement le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon. Ce sont donc uniquement les électrons non-diffractés qui formeront l'image sur l'écran. Les zones de l'échantillon diffractant fortement le faisceau apparaissent donc les plus sombres. En l'absence d'échantillon, 100% du faisceau est transmis et l'image apparaît claire.

### ***Le mode sombre***

En plaçant un diaphragme dans le plan focal, on peut sélectionner un faisceau diffracté particulier pour former l'image. L'image est donc formée uniquement par les électrons diffractés à un angle particulier. Les zones de l'image qui diffractent à des angles différents apparaissent sombres. De même, en l'absence d'échantillon, tout le faisceau est transmis, il n'y a pas de diffraction et l'image est sombre.

#### ***II.4.2.2. Spectrométrie par dispersion d'énergie X (EDSX)***

Lors de l'impact du faisceau d'électrons avec la matière, trois types de signaux peuvent être émis. :

- Ondes transmises : Dans ce cas les électrons incidents traversent l'échantillon sans interagir avec celui-ci. Nous avons alors  $\Delta E=0$  et  $k=k_0$
- Ondes correspondant à une diffusion élastique : l'électron est dévié par le noyau de l'atome sans variation d'énergie et  $\Delta E=0$  avec changement de direction ( $k \neq k_0$ ).

- Ondes correspondant à une diffusion inélastique : l'électron incident transfère une partie de son énergie donc  $\Delta E \neq 0 \Rightarrow \lambda \neq \lambda_0$  et sans changement important de direction  $k \sim k_0$ .

Les deux premières interactions présentées ci-dessus entrent en jeu dans la formation d'une image à haute résolution. La troisième concerne la microanalyse X. En fait, la diffusion inélastique des électrons comprend deux types de transfert d'énergies : les faibles transferts (excitation des phonons ou réseau périodique du matériau, excitation des électrons de la bande de conduction, excitation des plasmons) et les forts transferts. Les forts transferts se traduisent par l'ionisation des niveaux électroniques profonds avec transfert d'énergie très variable (0.1keV à 170keV) et génération soit de photons X d'énergie caractéristique de la présence d'un élément donné dans la cible, soit d'électrons Auger. La base de l'analyse X est l'exploitation des signaux X émis lors des diffusions inélastiques avec transfert important d'énergie. Suivant le niveau de l'électron éjecté et celui de l'électron remplaçant, différentes raies sont émises. Les raies caractéristiques ainsi produites se superposent au spectre du rayonnement continu pour former le spectre d'émission X.

Notons que la désignation des photons émis se fait au moyen d'une lettre majuscule "K, L, M..." représentant la couche sur laquelle le "trou" a été produit, et d'une lettre grecque indiquant l'origine de l'électron remplaçant (couche immédiatement supérieure, couche suivante etc...).

La figure II-12 illustre un spectre EDS obtenu sur un échantillon

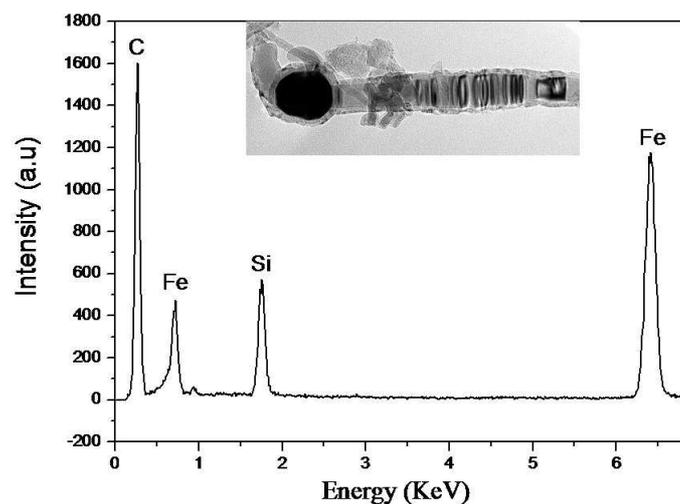


Figure II-12 : Spectre EDSX réalisé sur la particule observée à l'extrémité du nanofil de SiC

Pour pouvoir déterminer la surface des pics et le pourcentage des éléments présents, il faut effectuer

la déconvolution du spectre. Cette opération consiste à faire suivre les contours du spectre par une courbe mathématique sur laquelle on pourra effectuer les calculs désirés. En fait il y a deux déconvolutions à faire car il faut déconvoluer le spectre continu qui ne sert pas pour le calcul quantitatif.

### ***II.4.2.3. Préparation de l'échantillon***

La qualité de la préparation des objets à observer est primordiale en microscopie électronique à transmission.

D'une façon générale, l'échantillon doit avoir une épaisseur inférieure à  $0.2\mu\text{m}$  pour pouvoir être traversé par le faisceau d'électrons.

En plus de cette restriction concernant l'épaisseur de l'échantillon, il faudrait que:

- a) la partie amincie de l'échantillon soit représentative de l'ensemble.
- b) la préparation ne soit pas endommagée (par amorphisation, dislocations etc...)
- c) la surface à observer soit propre, conductrice, et non magnétique.

Les techniques de préparation sont très différentes selon la nature des matériaux. Nous citons le broyage, le microclivage, et l'amincissement ionique. Dans le cadre de cette thèse les échantillons la technique de microclivage a été utilisée. Elle consiste à rayer la surface de l'échantillon à l'aide d'une pointe diamantée puis frotter une grille de la rayure. Des éclats en biseau dont certains pourront être assez minces sont récupérés sur la grille. La grille est ensuite placée dans un porte - objet tilt - rotation. Ce dernier permet, avec la platine goniométrique d'orienter l'un ou l'autre des fragments de telle sorte que le plan des couches soit parallèle au faisceau d'électrons incident. Après orientation, on peut observer une coupe transversale de la structure multicouches.

### ***II.4.3. Spectroscopie Raman***

Le principe consiste à envoyer un faisceau laser monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette technique d'analyse repose sur le principe de la diffusion inélastique de photons par les phonons du matériau étudié. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via la création ou l'annihilation d'un phonon optique. Ainsi, les photons diffusés n'ont pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. On distingue deux cas :

## Radiation Raman Négative ou Processus Stokes

Les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer des vibrations dans l'échantillon étudié. Lorsque le photon incident de fréquence  $\nu_0$  cède de l'énergie à la molécule, la fréquence  $\nu_d$  de l'onde diffusée vérifie la relation :

$$\nu_d = \nu_0 - \frac{E_f - E_i}{h} \quad \text{avec } \nu_d < \nu_0 \text{ car } E_i < E_f, E_f \text{ et } E_i \text{ représentent respectivement}$$

les énergies finale et initiale de la molécule.

### - Radiation Raman Positive ou Processus anti-Stokes

Les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à détruire des vibrations dans l'échantillon étudié. Dans ce cas le photon reçoit de l'énergie de la part de la molécule, ce qui est rare, la fréquence de l'onde diffusée est :

$$\nu_d = \nu_0 + \frac{E_f - E_i}{h} \quad \text{avec } \nu_d > \nu_0 \text{ car}$$

$$E_i > E_f .$$

Les pics anti-Stokes sont moins intenses que les pics Stokes car la probabilité de pertes d'énergie des photons est bien plus importante que celle d'un gain d'énergie.

La spectroscopie micro-Raman est le moyen d'analyse le plus communément employé pour la caractérisation de nanotubes de carbone [Jorio2003, Dresselhaus2000]. Cette préférence est due à l'extrême sensibilité de cette technique mais également à sa simplicité: les analyses peuvent se faire à température ambiante, de façon rapide et sans destruction du matériau. Cette technique a la sensibilité de détecter les différentes propriétés des nanotubes de carbone quelque soit leur technique et leurs conditions de préparation. Par exemple pour un échantillon qui est plein de carbone amorphe ou d'autres impuretés une forte puissance du faisceau laser est souvent utilisée (10 mW/m<sup>2</sup>) pour éliminer ces impuretés [Corio2002]. Le signal Raman sortant est amélioré quand la puissance du laser est augmentée [Dresselhaus2002].

La figure II-13 représente un spectre typique d'un film de nanotubes de carbone monoparoi dans la gamme 100-2000  $\text{cm}^{-1}$ . Les deux pics dominants sont d'une part le mode de respiration radial (RBM) situé dans les basses fréquences, d'autre part le mode tangentiel G situé dans les hautes fréquences. Un troisième mode appelé D, localisé à  $1356 \text{ cm}^{-1}$ , est relié au désordre dû à la présence de défauts dans les tubes ou à la présence de contaminations (carbone amorphe).

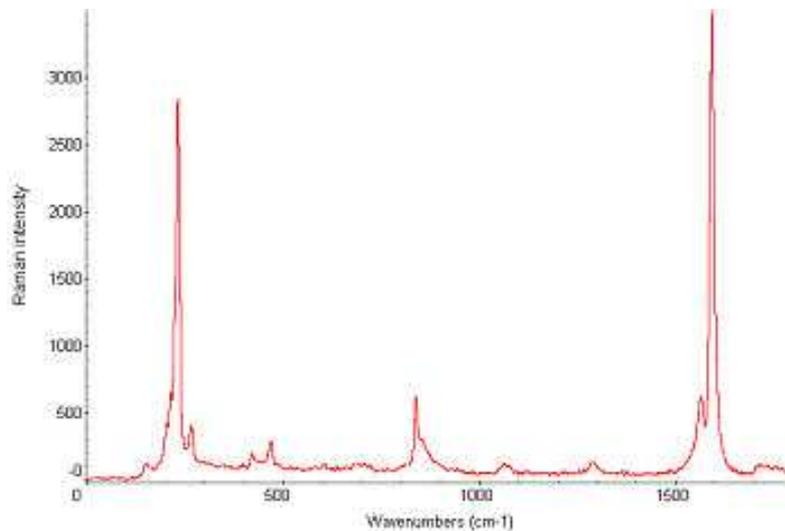


Figure II-13 : Spectre Raman typique d'un nanotube de carbone monoparoi [Nano-C]

La figure II-14 (a) montre l'allure du spectre dans la gamme des faibles fréquences (pic RBM) pour différents types de nanotubes de carbone : nanotubes monoparoi, biparoi et multiparoi. Seul l'échantillon SWCNT montre un pic net dans cette zone. Pour le cas des nanotubes multifeuillets, aucun pic n'est détecté.

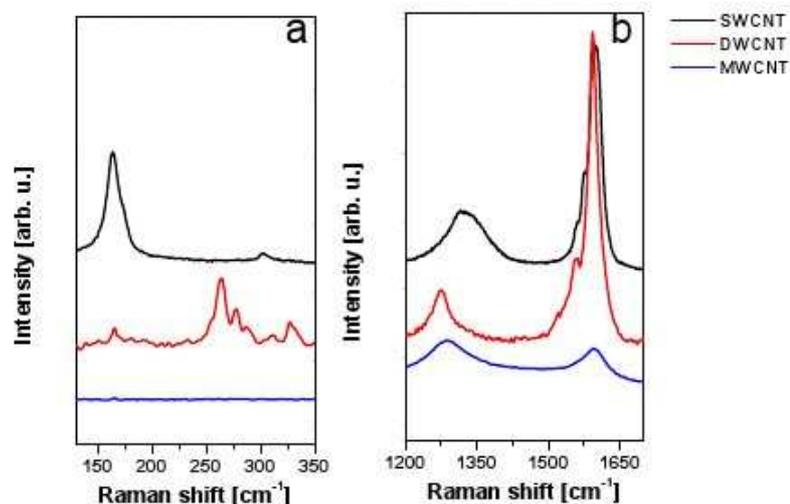


Figure II-14 : Spectres Raman obtenus pour différents types de nanotubes de carbone (monoparoi, biparoi, et multiparoi) dans 2 gammes de fréquence. a) Pic RBM pour les faibles fréquences b) Bandes D et G pour les grandes fréquences [Grimm2006]

Le mode de respiration radial (RBM) est surtout utilisé pour étudier le diamètre d'un nanotube de carbone monoparoi. Il renseigne également sur la structure électronique du tube (intensité du pic), et permet d'assigner la chiralité (n,m) du tube. Il correspond à la vibration en phase des atomes de carbone dans la direction radiale, comme si le tube respirait.

Ce mode caractéristique aux nanotubes de carbone, présente un pic dans la gamme  $120 \text{ cm}^{-1}$  à  $350 \text{ cm}^{-1}$  pour des tubes de diamètres compris entre 0,7 nm et 2 nm. Ceci est un bon moyen pour identifier si l'échantillon contient des nanotubes de carbone monoparois et de calculer leur diamètre en suivant la relation :

$$\omega_{\text{RBM}} = A/d_t + B$$

d étant le diamètre du tube, A et B sont des constantes qui sont déterminées expérimentalement [Milnera2000, Jorio2001]. Les constantes A et B varient suivant que les tubes sont individuels ou bien en fagots [Dresselhaus 2005, Doorn2004]. Pour des nanotubes de carbone monoparois rassemblés en fagots ayant un diamètre moyen de 1,5 nm, certains auteurs ont trouvé les valeurs  $A = 248 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}$  et  $B = 0$  [Milnera2000]. Pour des nanotubes de carbone monoparois isolés et déposés sur un substrat de silicium oxydé, des valeurs de  $A = 248 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}$  et  $B = 0$  ont été trouvées [Souza2004].

Les spectres RBM des nanotubes de carbone monoparois regroupés en fagots contiennent une contribution de différents SWCNT en résonance avec l'énergie excitatrice du laser. Une prise de mesure unique de spectre donne certes une idée des nanotubes sondés mais elle n'est pas suffisante pour une caractérisation complète des diamètres des nanotubes. Plusieurs spectres sont nécessaires pour une bonne détermination des diamètres.

L'analyse du mode RBM sous différentes énergies du faisceau laser permet de déterminer le rapport de SWCNTs métalliques sur SWCNTs semiconducteurs [Samsonidze2004]. L'analyse de la largeur de la bande RBM du spectre d'un échantillon de nanotubes permet de déterminer la distribution des diamètres de l'échantillon.

Par ailleurs, la figure II-14 (b) montre les bandes G et D de différents types de nanotubes de

carbone : nanotubes monoparois, biparois et multiparois. La bande la plus intense est la bande G, qui se situe dans le domaine de fréquences  $1500\text{ cm}^{-1}$  -  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Contrairement à la bande G du graphite (apparente à celle d'un MWCNT) qui est représenté par un unique pic Lorentzien à  $1582\text{ cm}^{-1}$ , la bande G d'un SWCNT est composée de plusieurs pics. Sa forme caractéristique résulte de la superposition de plusieurs raies qui correspondent à différents modes de vibration tangentiels des atomes de carbone. Nous distinguons un premier pic nommé  $G^+$ , situé à  $1590\text{ cm}^{-1}$  et qui correspond à la vibration des atomes de carbone suivant l'axe du tube. La deuxième composante ( $G^-$ ) est située à  $1570\text{ cm}^{-1}$  et correspond à la vibration des atomes de carbone suivant la circonférence du nanotube. La forme de la composante  $G^-$  permet de distinguer le caractère métallique ou semiconducteur du SWCNT : Lorentzienne pour un tube semiconducteur et type Breit–Wigner (élargissement Fano) pour un tube métallique. La fréquence à cette composante  $\omega_{G^-}$  est reliée au diamètre du nanotube, à sa nature métallique ou semiconducteur mais est indépendante de l'angle de chiralité.

Pour des nanotubes de carbone ayant un "grand diamètre" comme le cas des nanotubes de carbone multifeuilletés MWCNTs, la bande G ressemble à celle du graphite et présente donc un unique pic à  $1582\text{ cm}^{-1}$ .

Toutes les analyses Raman qui ont été faites durant cette thèse ont été réalisées au laboratoire LCPME (UMR 7564), unité mixte du CNRS et de l'Université Nancy I.

#### ***II.4.4. Spectroscopie de photoélectron X (XPS)***

La spectroscopie de photoélectrons X, (XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy) appelée également ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est une technique d'analyse de surface basée sur la photo émission. Elle a la particularité d'être non destructive, applicable à tous les solides (films, poudres ou massiques) aux gazs [Siegbahn1971] et aux liquides [Siegbahn1985]. Elle permet de réaliser une analyse de trace, d'obtenir des informations sur la nature chimique de la surface: identification des atomes et détermination de l'environnement chimique ainsi qu'une analyse quantitative et une imagerie analytique.

##### ***II.4.4.1. Principe***

Le principe de la spectroscopie XPS est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie  $h\nu$  connue et de l'ordre

du keV. Les sources d'excitation X communément utilisées sont l'aluminium (raie  $K_{\alpha}$  émise à 1486,6 eV) et le magnésium (raie  $K_{\alpha}$  émise à 1253,6 eV). Lors du bombardement du matériau par les rayons X, les photons interagissent essentiellement avec les électrons du cortège électronique des atomes en subissant : une diffusion inélastique avec les électrons de valence (diffusion Compton), une absorption par effet photoélectrique au cours de laquelle le photon interagit avec un électron atomique et disparaît en cédant la totalité de son énergie à l'électron qui est éjecté de son orbitale, et l'annihilation des photons par création de paires d'électron-positon (ce processus ne se produit qu'à partir de 1MeV). Le processus dominant dans la gamme d'énergie utilisée en XPS est l'effet photoélectrique. Un électron provenant des couches profondes (niveau de cœur) est alors éjecté vers la surface de l'échantillon avec une énergie cinétique  $E_c$ .

Le principe de la conservation de l'énergie de l'effet photoélectrique stipule que l'énergie  $h\nu$  des photons incidents se répartit entre  $E_B$ , l'énergie de liaison correspondant à l'éjection d'un électron d'une orbitale de cœur de l'atome et  $E_c$ , l'énergie cinétique communiquée au photoélectron émis :

$$h\nu = E_B + E_c \quad (1)$$

L'énergie d'excitation  $h\nu$  étant connue, la mesure de l'énergie cinétique  $E_c$  des photoélectrons permet de déterminer  $E_B$  qui est caractéristique de l'atome et de l'orbitale de cœur concernés.

Une représentation schématique du diagramme de la photoémission est montrée à la figure II-15.

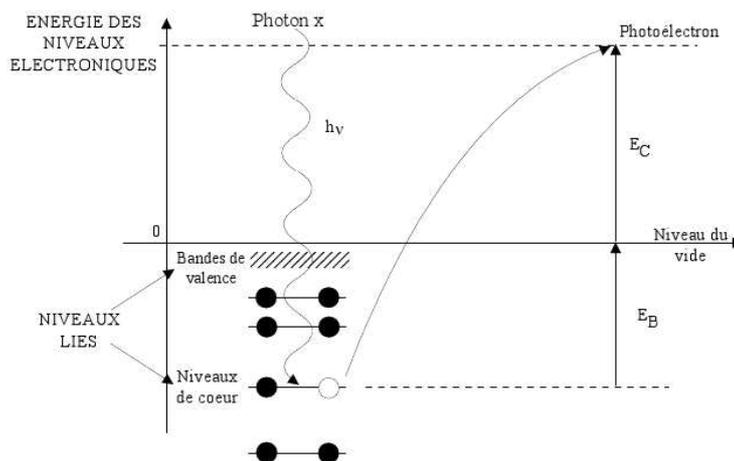


Figure II-15 : Diagramme énergétique de la photo émission

L'origine des énergies de liaison théoriques  $E_B$  est localisée au niveau du vide, c'est-à-dire le niveau

où le photoélectron émerge dans le vide avec une énergie cinétique nulle. Pour des échantillons gazeux (molécules libres), il est expérimentalement possible d'étalonner directement les spectres en énergie cinétique par rapport à ce niveau. Mais ce n'est le cas pour les échantillons solides. Se pose alors le problème du niveau de référencement. Dans le cas d'un échantillon conducteur en contact électrique avec le spectromètre, il s'établit un équilibre thermodynamique entre ceux-ci et leurs niveaux de Fermi  $E_F$  peuvent être considérés égaux. Le niveau du vide du spectromètre est séparé du niveau de Fermi de la fonction d'extraction du spectromètre  $\Phi_{\text{spec}}$  qui est déterminée par étalonnage, et constitue une constante de l'appareillage. Ce niveau correspond au zéro de l'échelle des énergies cinétiques  $E'_c$  dans le spectromètre. Un photoélectron qui quitte la surface de l'échantillon avec une énergie cinétique  $E_c$  subit une accélération ou une décélération lors de son entrée dans le spectromètre. Ce potentiel de contact est exprimé par la différence entre les fonctions d'extraction de l'échantillon et du spectromètre. On obtient alors :

$$E'_c = E_c + (\Phi_{\text{éch}} - \Phi_{\text{spec}}) \quad (2)$$

$E'_c$  étant l'énergie cinétique du photoélectron mesuré par le spectromètre et référencée par rapport à son niveau de vide.

Les énergies de liaison référencées par rapport au niveau de Fermi  $E_B^F$  et au niveau du Vide  $E_B^V$  diffère entre elle de  $\Phi_{\text{éch}}$ .

$$E_B^F - E_B^V = \Phi_{\text{éch}} \quad (3)$$

Ainsi l'énergie de liaison mesurée et référencée par rapport au niveau de Fermi commun au spectromètre et aux échantillons métallique s'écrit :

$$E_B^F = h\nu - E'_c + \Phi_{\text{spec}} \quad (4)$$

#### ***II.4.4.2. Dispositif expérimental***

Cette technique nécessite l'emploi de l'ultravide ( $\sim 10^{-9}$  -  $10^{-10}$  mbar). En effet, il convient d'éviter aux électrons d'être diffusés par les molécules de l'atmosphère résiduelle au cours de leur trajet jusqu'au détecteur. Les principaux éléments d'un spectromètre de photoélectrons (Figure II-16) sont : la source de Rayons X, un analyseur permettant la mesure de l'énergie cinétique des électrons, et un système de détection et de comptage. Le système de détection et de comptage est associé à une informatique d'acquisition.

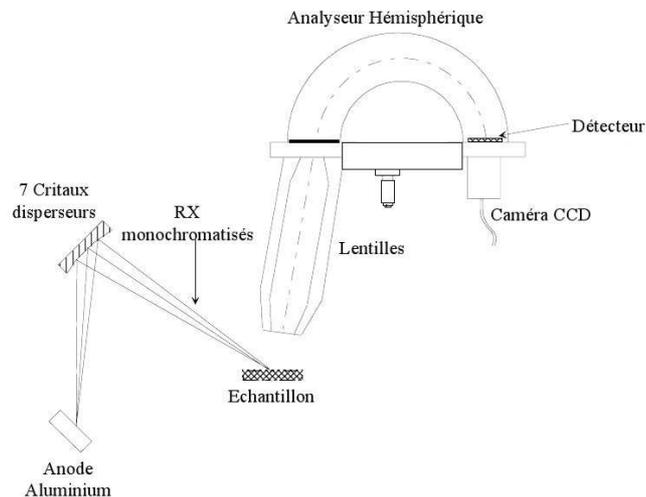


Figure II-16 : Schéma montrant les principaux organes d'un spectromètre XPS.

La source de RX est constituée d'une anode dont la surface est recouverte de l'élément à partir duquel on souhaite obtenir la radiation X. Il s'agit le plus souvent des raies  $K_{\alpha}$  de l'aluminium ou du magnésium (respectivement à 1486.6 eV et 1253.6 eV). L'émission X est alors obtenue par irradiation de l'anode à l'aide d'un faisceau d'électrons de haute énergie. Cette émission est constituée d'une raie principale accompagnée de raies satellites : l'utilisation d'un monochromateur permet d'éliminer ces raies satellites et de minimiser la largeur de la raie X principale et ainsi d'améliorer les performances spectrales du spectromètre.

L'analyseur le plus répandu sur les spectromètres ESCA est l'analyseur hémisphérique à énergie d'analyse constante (CAE). L'analyseur joue le rôle de filtre et l'application d'un potentiel retard à l'entrée de l'analyseur jusqu'à l'énergie d'analyse (dénommée aussi énergie de passage) permet de balayer l'ensemble du spectre de photoélectrons avec une résolution constante. Ce type d'analyseur, outre sa haute résolution en énergie, permet de conserver une transmission élevée.

La détection des électrons est assurée par un multiplicateur d'électrons placé après la fente de sortie de l'analyseur.

Enfin, le plus souvent les spectromètres ESCA sont équipés d'un canon à électrons (appelé aussi Flood Gun) dans le but d'analyser les surfaces isolantes : les charges positives créées par la photoémission sont compensées au cours de l'analyse par le flux d'électrons de faible énergie du canon.

Nos échantillons ont été analysés au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie de l'Environnement (LCPME) situé à Vandoeuvre-Lès-Nancy. Le spectromètre utilisé est de type "Axis Ultra DLD" fabriqué par la société KRATOS. Le mode de lentilles est hybride (magnétique et Electrostatique). L'aire analysée sur l'échantillon est de  $0,3 \times 0,7 \text{ mm}^2$ . La source des rayons X est Al  $K_{\alpha}$  = 1486,6 eV avec monochromateur.

#### II.4.4.3. Analyse des spectres

Les spectres des photoélectrons sont représentés directement en énergie de liaison et l'identification des éléments présents en surface du matériau est effectuée à partir des pics photoélectriques qui apparaissent sur le spectre général. La figure II-17 correspondant au spectre acquis sur un substrat de silicium, illustre parfaitement le type de spectres obtenus.

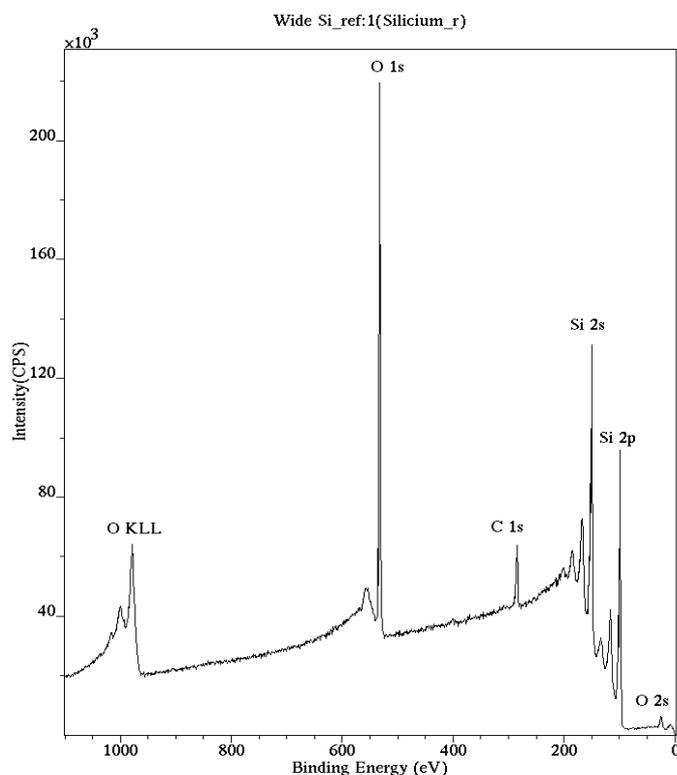


Figure II-17 : Spectre XPS d'un substrat de Si

Une série de pics apparaît, ceux-ci reflètent directement la structure électronique des atomes. Les pics sont indexés de la même façon que les couches électroniques dont sont issus les photoélectrons. Ils sont repérés par les nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $j$ . Les niveaux  $p$ ,  $d$ ,  $f$  sont dédoublés par l'interaction spin-orbite, les rapports d'intensité des doublets  $p(1/2, 3/2)$ ,  $d(3/2, 5/2)$  et  $f(5/2, 7/2)$  sont respectivement  $1/2$ ,  $2/3$  et  $3/4$ .

L'écart entre les raies d'un doublet varie de quelques eV à quelques dizaines d'eV. Par exemple dans le cas du silicium avec les pics  $Si2p_{3/2}$  et  $Si2p_{1/2}$  l'écart est de 0,6 eV.

Lorsque l'atome est engagé dans un composé chimique, les niveaux de cœur réagissent à la modification de l'environnement électronique par rapport à l'atome isolé, avec en particulier des variations d'énergie d'orbitales de 0.1 à quelques eV. Cette variation est appelée "déplacement chimique" car elle dépend des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur et est caractéristique de la nature et du nombre de coordinats entourant l'atome émetteur. Les informations obtenues à partir du déplacement chimique concernent la nature des liaisons chimiques, l'identification de composés, la détermination des degrés d'oxydation, etc. ... L'ESCA ou l'XPS est une méthode d'analyse chimique.

La détermination des formes chimiques est obtenue à partir d'une étape de traitement numérique des spectres appelée décomposition : l'opérateur définit le nombre de composantes chimiques, leur forme et leur position sur le pic photoélectrique. Dans le cadre de cette thèse un logiciel (VISION ver 2.2.6) est utilisé pour traiter les spectres bruts. Le "Fit" des spectres suit l'équation d'une gaussienne-lorentzienne avec +30% de lorentzienne.

#### ***II.4.5. Microscopie à force atomique AFM***

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) inventé par Binnig et Quate en 1986 [Binnig1986], est une technique de microscopie à sonde locale qui permet d'observer le relief d'une surface. Pour ceci une pointe très fine supportée par un microlevier balaye l'échantillon. La pointe très proche de la surface subit de la part de celle-ci une force attractive ou répulsive selon la distance pointe-surface mesurée par la déviation du levier. En stabilisant au cours du balayage la position de la pointe pour obtenir une déviation constante, on obtient ainsi une image iso-force de la surface qui reflète sa topographie.

En fait, lorsque l'affinité des atomes est grande, ils se lient pour former une molécule ou un cristal, mais dans la plupart des cas, cette attraction est très faible et n'est perceptible qu'à très faible distance (il s'agit de forces de Van der Waals). À l'inverse, lorsqu'ils sont très proches, les atomes se repoussent du fait de la soumission des électrons du cortège électronique à la répulsion électrostatique. Il y aura donc une sorte de « distance d'équilibre » : si les atomes s'éloignent, une force les rappelle, et s'ils se rapprochent, une force les repousse.

On utilise cette attraction/répulsion entre les atomes surfaciques et la pointe (sonde). La pointe est montée sur un levier très flexible ; la mesure de la flexion du levier (dans un sens ou dans l'autre) donne une mesure directe de la force d'interaction entre la surface sondée et la pointe.

Trois modes d'utilisation de l'AFM existent : le mode contact, le mode contact intermittent et le mode non-contact.

- Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.
- Le mode contact intermittent ou "tapping mode", est le mode le plus utilisé. Il consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît car la fréquence de résonance change. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.
- Le mode non-contact est basé sur les forces attractives. Il est très peu utilisé en pratique, parce que ces forces sont faibles, et nécessitent un environnement à faible bruit. Par ailleurs, ce mode nécessite un bon vide pour obtenir une résolution suffisante en pratique. La couche d'adsorbats (couche de l'ordre du nm d'épaisseur d'eau et de divers polluants) affecte souvent les mesures. La rétroaction s'effectue soit sur la déviation du levier qui va dans l'autre sens que dans le cas du mode contact, soit sur l'amplitude des oscillations.

La méthode la plus courante pour mesurer la déviation du levier est celle via la réflexion d'un laser. En effet, la pointe est alors montée sur un levier réfléchissant qui reçoit la réflexion d'un rayon laser. L'existence de forces d'interactions entre la pointe et la surface se manifeste par la déviation du laser. La détection et la mesure de cette variation permet de reconstituer la topographie de

l'échantillon analysé. La figure II-18 illustre un schéma descriptif d'un appareil AFM.

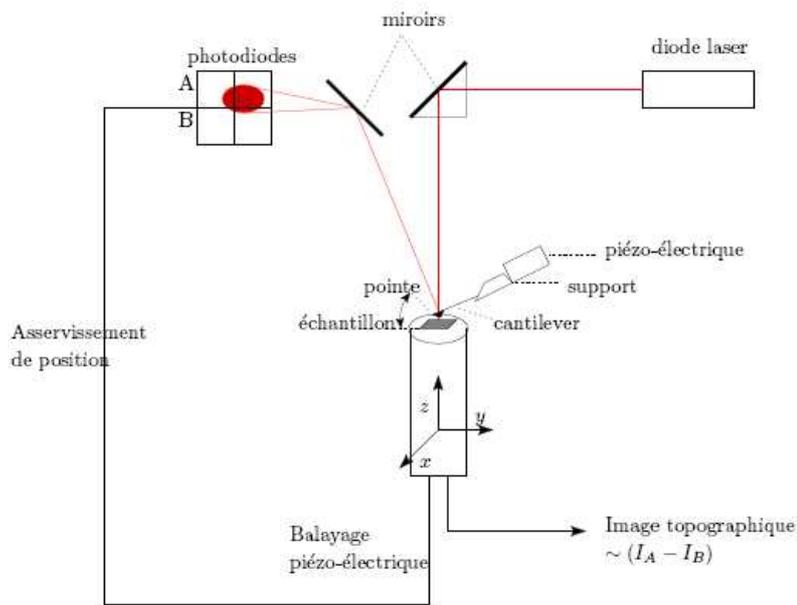


Figure II-18 : Schéma descriptif du fonctionnement d'un appareil AFM

L'analyse de nos échantillons par AFM a été réalisée au LPM (nouvellement Institut Jean Lamour) avec un appareil AUTOPROBE CP (Park Scientific Instrument). Les mesures ont été effectuées sous atmosphère et température ambiantes.

Cette technique rend également possible l'étude quantitative de la topographie de la surface par le biais de paramètres, dont certains sont statistiques, rendant compte de la rugosité de l'aire balayée par la pointe. En l'occurrence, au cours de notre étude nous avons pris en compte essentiellement le paramètre qui est associé à la rugosité d'une surface et qui est définie par :

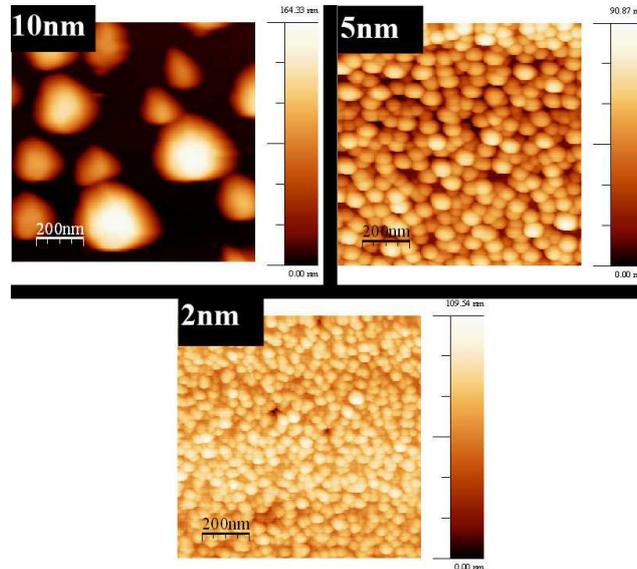
- $R_{rms}$ , qui correspond à l'écart quadratique moyen des valeurs d'altitudes autour de leur valeur moyenne sur la surface balayée :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad (\text{II-9})$$

avec  $N$  le nombre de points de mesure,  $Z_i$  l'altitude du point  $i$  et  $\bar{Z}$  l'altitude moyenne telle

que : 
$$\bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i$$

L'observation d'une surface par AFM permet d'observer sa topographie (2D ou 3D) pratiquement à l'échelle atomique. La figure II-19 montre une image AFM de la topographie d'un échantillon de silicium recouvert d'une fine couche de fer et pré-traité sous un plasma d'hydrogène pour plusieurs temps.



*Figure II-19 : Micrographies AFM montrant l'évolution de la nanostructuration du fer suivant l'épaisseur de la couche de départ*

La résolution de l'appareil correspond essentiellement à la dimension du rayon de courbure de la pointe. Mis à part le mode non-contact, dont on a déjà souligné la difficulté de mise en pratique, l'AFM utilise des forces répulsives, c'est-à-dire du contact. Il en résulte que les pointes trop fines s'usent rapidement. C'est là tout l'intérêt du mode tapping puisque le contact est intermittent, les pointes s'usent moins vite, et on peut donc utiliser des pointes très fines (de l'ordre d'une dizaine de nm).

La résolution latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, mais la résolution verticale est par contre de l'ordre de l'angström : on peut aisément visualiser des marches atomiques sur une surface propre. L'utilisation de cette technique est universelle et très répandue grâce à sa simplicité, sa rapidité et parce que l'on peut étudier des échantillons non conducteurs.

## *Références*

- [Binnig1986] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Geber, Phys. Rev. Letters, Vol. **56** No 9, p 930 (1986)
- [Chatei1997] H.Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Krüger, Diam. & Relat. Mater. **6** 107 (1997).
- [Corio2002] P. Corio, P.S. Santos, M.A. Pimenta, M.S. Dresselhaus, Chem. Phys. Lett. **360** 557–564 (2002).
- [DePoucques2000] L. De Poucques, Thèse Université H. Poincaré, Nancy 1 (2000).
- [Doorn2004] S.K. Doorn, D.A. Heller, P.W. Barone, M.L. Usrey, M.S. Strano, Appl. Phys. A, **78** 1147–1155 (2004)
- [Dresselhaus2000] M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund, Adv. Phys. **49** 705–814 (2000)
- [Dresselhaus2002] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito, Carbon **40** 2043–2061 (2002).
- [Dresselhaus2005] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Physics Reports, **409** 47-99 (2005)
- [Goldstein1992a]: Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, Charles E. Lyman, David C. Joy, Eric Lifshin, L. C. Sawyer, J. R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer Verlag, 1992 pages 106-115
- [Goldstein1992b]: Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, Charles E. Lyman, David C. Joy, Eric Lifshin, L. C. Sawyer, J. R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer Verlag, 1992 pages 90-104.
- [Goldstein1992c]: Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, Charles E. Lyman, David C. Joy, Eric Lifshin, L. C. Sawyer, J. R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray

Microanalysis, Springer Verlag, 1992 page 142

[Goldstein1992d]: Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, Charles E. Lyman, David C. Joy, Eric Lifshin, L. C. Sawyer, J. R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer Verlag, 1992 pages 116-141

[Grimm2006] D. Grimm, A. Gruneis, C. Kramberger, M. Rummeli, T. Gemming, B. Buchner, A. Barreriro, H. Kuzmany, R. Pfeiffer, T. Pichler, Chemical Physics Letters **428** 416 (2006)

[Jorio2001] A. Jorio, R. Saito, J.H. Hafner, C.M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. **86** 1118–1121 (2001).

[Jorio2003] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, New J. Phys. **5** 1.1–1.17 (2003).

[Milnera2000] M. Milnera, J. Kürti, M. Hulman, H. Kuzmany, Phys. Rev. Lett. **84** 1324 (2000).

[Nano-C] Entreprise de fabrication de nanostructures carbonées, 33 Southwest Park Westwood, MA 02090

[Samsonidze2004] Ge.G. Samsonidze, S.G. Chou, A.P. Santos, A. Selbst, M.S. Dresselhaus, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, D. Chattopadhyay, S.N. Kim, F. Papadimitrakopoulos, Appl. Phys. Lett. **85** 1006–1008 (2004).

[Siegbahn1971] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, J. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergman, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, ESCA Applied to Free Molecules, North Holland, Publ. Co ; Amsterdam (1971).

[Siegbahn1985] H. Siegbahn, J. Phys. Chem. **89** 897 (1985).

[Souza2004] A.G. Souza Filho, S.G. Chou, Ge.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Lei An, J. Liu, Anna K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, A. Jorio, A. Grüneis, R. Saito, Phys. Rev. B **69** 115428 (2004).

# **Chapitre III**

## **Croissance et caractérisation de nanofibres de SiC**

### ***III.1. Introduction***

L'intérêt pour les nanofils, structures unidimensionnelles semblables à de longs cheveux poussant à la surface d'un substrat, mais mille fois plus fines, s'est rapidement développé dans le monde. Dans ce contexte, les nanofils à base de carbure de silicium (SiC), occupent une place importante en raison des propriétés intrinsèques remarquables de ce matériau. Ces dernières permettent en effet d'envisager un certain nombre d'applications dans des domaines variés allant des outils de coupe et d'abrasion aux dispositifs électroniques.

La multitude des techniques de synthèse de ces nanofils et les modèles de croissance proposés rend leur étude difficile. La détermination de leurs propriétés physiques et chimiques ne peut ainsi être conduite en raison des difficultés de synthèse et de purification qui subsistent. La technique de synthèse des nanofils de SiC par PECVD utilisé au sein de notre laboratoire a l'avantage d'être simple à mettre en oeuvre et potentiellement transposable à une plus grande échelle, pour la production de grandes quantités de nanofils SiC de grande pureté chimique.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à une présentation bibliographique portant sur les nanofils de carbure de silicium (SiC) ainsi que sur leurs méthodes de synthèse décrites à ce jour dans la littérature.

Dans un deuxième temps, nous présenterons les travaux réalisés sur la croissance de nanofibres de SiC. Seront décrits et étudiés le déroulement de la croissance, la phase de pré-traitement nécessaire pour nanostructurer le catalyseur afin de permettre la croissance des nanofils et enfin la structure des nanofils obtenus. Un mécanisme de croissance sera également discuté en fin du chapitre.

## ***III.2. Etude bibliographique sur le carbure de silicium et les différentes techniques d'élaboration de nanofils de SiC***

### ***III.2.1. Etude bibliographique sur le SiC***

#### ***III.2.1.1. Le carbure de silicium***

Le carbure de silicium (SiC), appelé également carborundum ou de Moissan est un matériau céramique composé de 50% de silicium et 50% de carbone. Ce matériau, découvert accidentellement par Berzelius en 1824, est extrêmement rare à l'état naturel. On ne trouve du SiC qu'en très faibles quantités dans certains types de météorites et dans des sites géologiques très particuliers tels les cheminées diamantifères, les cratères volcaniques kimberlitiques. De ce fait, la quasi-totalité du carbure de silicium vendu dans le monde est d'origine synthétique.

Ce matériau à la fois céramique et semi-conducteur est doté de propriétés mécaniques, optiques et électroniques exceptionnelles. En terme de propriétés mécaniques, le SiC possède une dureté de 9 sur l'échelle de Mohs comparable aux matériaux les plus durs tels que le diamant (dureté 10). Sa résistance à l'usure est également importante (9,15 pour SiC et 10 pour le diamant). De plus c'est un matériau qui est chimiquement inerte, thermiquement très stable (jusqu'à 2000°C) et qui résiste bien à l'oxydation puisque, jusqu'à 1500°C, il se forme une couche de silice qui le protège d'une attaque plus profonde.

Le SiC possède une grande conductivité thermique [Bhatnagar1993] lui permettant d'évacuer la chaleur aussi efficacement qu'un métal. Il est également utilisé comme abrasif depuis plus d'un siècle dans l'industrie (c'est le produit principal de la société Carborundum) mais de nos jours, ses applications se diversifient comme par exemple vers l'aérospatiale (moteurs fonctionnant à haute température, disques de freinage), les matériaux composites, les filtres à particules et diverses pièces de chauffage. Ses propriétés optiques très proches de celles du diamant ont permis au SiC d'être utilisé, depuis peu, en bijouterie sous le nom de Moissanite. Cependant, la principale application de ce matériau est le domaine de l'électronique [Fisher1995]. En effet, le SiC étant un semiconducteur à grand gap ( $>2\text{eV}$ ), avec une mobilité électronique importante, il présente un bon candidat pour les applications électroniques à hautes températures, fortes puissances, et hautes fréquences dans des conditions d'atmosphère oxydante [Li2002].

Propriétés physiques, mécaniques, électriques et thermiques du SiC	
Densité	3,2
Résistance à l'oxydation (sous air)	1500°C maximum
Dureté (Mohs)	9
Module d'Young (GPa)	600
Gap (eV)	2,3-3,3
Température de fusion (°C)	Sublimation T > 1800
Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6}K^{-1}$ )	3,3 à 5,1
Conductivité thermique ( $W.cm^{-1}.K^{-1}$ )	4,9 à 5

*Tableau III-1: Quelques propriétés caractéristiques du carbure de silicium*

De plus, les nanofils de SiC constituent un émetteur d'électrons particulièrement performant comme le montre plusieurs travaux [Zhou2000, Zuuk2004, Niu 2008] et pourront servir comme les nanotubes à la fabrication de pointes.

Pour une meilleure clarté nous avons résumé les propriétés de ce matériau dans le tableau III-1.

Afin de profiter pleinement des propriétés exceptionnelles du carbure de silicium, il est impératif de maîtriser sa croissance sous forme de cristaux de très bonne qualité. Dans le prochain paragraphe nous parlerons de la structure cristalline du SiC.

### **III.2.1.2. Structure du SiC**

La périodicité d'empilement des atomes dans le cristal dépend très souvent des conditions de cristallisation. L'exemple le plus connu est le carbone qui peut, dans des conditions modérées de température et de pression, donner lieu à du graphite (charbon) alors que dans des conditions de température et de pression extrêmement importantes ce même graphite peut se transformer en diamant. Cette capacité à cristalliser sous différentes formes est appelée polymorphisme.

Le SiC présente un cas un particulier de polymorphisme : le polytypisme. Dans ce cas, le changement de la séquence d'empilement des atomes n'intervient que dans une direction cristallographique déterminée du réseau (l'organisation planaire restant inchangée). C'est cette propriété spécifique qui permet une variation quasi-infinie du réseau de SiC. Le premier à identifier quelques polytypes de SiC est Braumhauer en 1912. Il en a identifié trois [Braumhauer1912]. A ce jour plus de 250 polytypes de SiC ont été découverts [Mirgorodsky1995, Lambrecht1997].

L'origine du polytypisme du SiC provient du fait que les atomes de carbone et de silicium sont

tétravalents. La structure de base qui permet de décrire l'arrangement des atomes Si et C dans l'espace est un tétraèdre régulier et la liaison les reliant est essentiellement covalente. La longueur d'une des arêtes du tétraèdre (c'est à dire la distance entre deux atomes de silicium voisins) est de  $3,08\text{Å}$  et la longueur de la liaison Si-C est de  $1,89\text{Å}$ . Ainsi chaque tétraèdre est formé de quatre atomes de silicium (respectivement quatre atomes de carbone) et possède en son centre un atome de carbone (respectivement de silicium) comme le montre la figure III-1.

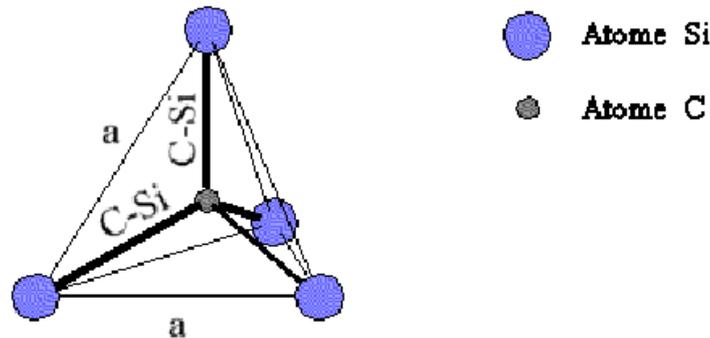


Figure III-1: Tétraèdre régulier formant la structure de base du SiC. La liaison tétragonale entre l'atome de carbone et quatre atomes de Si constituant ses premiers voisins a pour paramètres  $a = 3,08 \text{ Å}$  et  $C-Si = 1,94 \text{ Å}$  [Knippenberg1963].

L'empilement régulier de ces tétraèdres, en les reliant entre eux par leur sommet, forme la structure du carbure de silicium. Deux possibilités d'empiler deux couches de tétraèdres existent. Comme illustré sur la figure III-2, la première possibilité est d'empiler les tétraèdres sans changer leur orientation. La deuxième façon est d'empiler la deuxième couche en lui faisant subir une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe c.

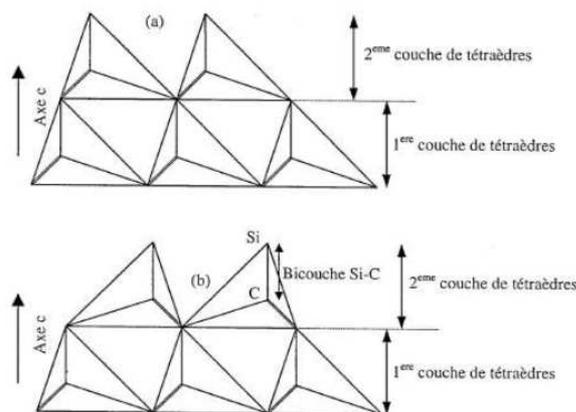


Figure III-2: Représentations des deux possibilités d'empilement de tétraèdre régulier de SiC formant une bicouche de carbure de silicium.

La projection de l'empilement de tétraèdres dans le plan (0001 en notation hexagonale) montre que

cet empilement se ramène à un arrangement hexagonal de bicouches de Si-C (figure III-3). Il existe trois sites (A, B, C) pour positionner les bicouches Si-C. Sur une bicouche de type A par exemple, nous pouvons superposer une bicouche sur les sites B ou C et ainsi de suite.

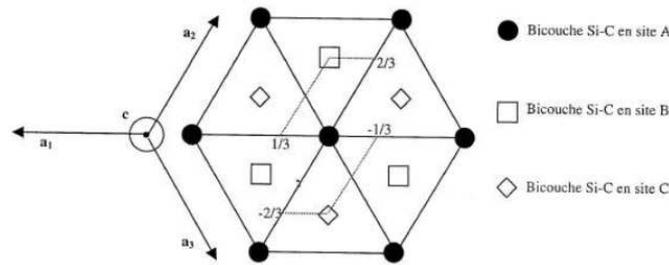


Figure III-3: Projection dans le plan (0001) de l'empilement de couches de tétraèdres. Les symboles ne représentent pas les atomes mais les bicouches de SiC.

Un polytype est ainsi identifié par cette multitude de séquence de bicouches de Si-C. Par exemple la structure cubique du carbure de silicium est caractérisée par la répétition de la séquence d'empilement ABC. La séquence d'empilement de base est ainsi constituée de 3 bicouches. Fischer et al [Fisher1990] ont identifié des séquences d'empilement beaucoup plus importantes, certaines étant supérieures à 300 bicouches. De si longues séquences sont toutefois exceptionnelles, les polytypes les plus courants ont des séquences inférieures à 15 bicouches.

### III.2.1.3. Identification et notation des différents polytypes de SiC

Les types de structure cristalline des polytypes de SiC, les plus rencontrés sont au nombre de trois: la structure cubique, hexagonale et rhomboédrique. Le polytype cubique, nommé également beta-SiC, ne possède qu'une seule forme : la structure blende. Les structures hexagonale et rhomboédrique possèdent plusieurs formes et sont connues sous l'appellation de  $\alpha$ -SiC.

Pour identifier ces polytypes plusieurs notations existent. La plus utilisée est la notation de Ramsdell illustrée sur la figure III-4 extraite de la littérature [Itoh1997].

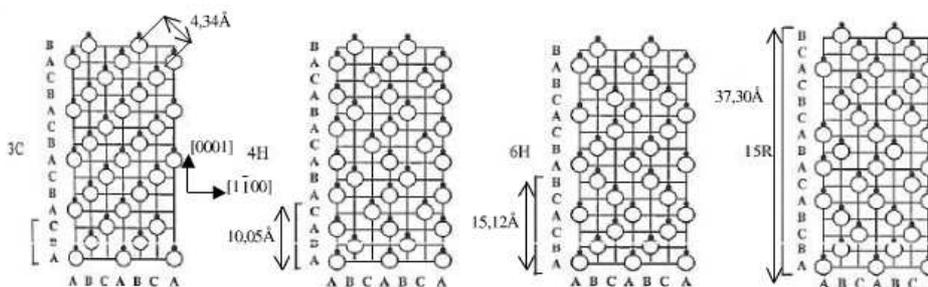


Figure III-4: Représentation des principales séquences d'empilements dans le plan (11-20) correspondant aux polytypes de SiC les plus répandus. De gauche à droite on trouve les séquences 3C, 4H, 6H, 15R.

Cette notation se constitue d'un numéro indiquant le nombre de bicouches Si-C constituant le motif de base du polytype et d'une lettre correspondant à l'initial du réseau de Bravais auquel elle appartient : C pour cubique, H pour hexagonale et R pour rhomboédrique. Le motif de base peut être représenté par la séquence d'empilement des différentes positions des plans (A, B ou C) dans le plan atomique (11-20) selon la direction (0001) qui correspond à l'axe c. Dans le tableau III-2 nous avons représenté quelques séquences des polytypes les plus fréquents.

<b>Polytypes</b>	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	15R-SiC
<b>Séquence</b>	ABC	ABAC	ABCACB	ABCACBCABACACB

*Tableau III-2: Résumé des séquences d'empilement des bicouches Si-C pour quelques polytypes.*

Pour le  $\beta$ -SiC, noté également 3C-SiC, le motif de base de la structure est constitué de trois bicouches Si-C. Notons que les motifs de base des formes hexagonales contiennent toujours un nombre pair de bicouches Si-C contrairement aux structures rhomboédriques formées d'un nombre impair de bicouches.

Si nous nous intéressons à la stoechiométrie de ces différents polytypes nous pouvons voir d'après le tableau III-3 que le rapport des atomes de carbone et de silicium est proche de 1 ce qui veut dire que les différentes structures sont quasiment stoechiométriques.

<b>Polytypes</b>	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	15R-SiC
<b>Rapport Si:C</b>	1,046	1,001	1,022	1,012

*Tableau III-3: Résumé des rapports Si:C pour différents polytypes de carbure de silicium.*

La structure cubique est toutefois moins riche en carbone que les structures hexagonales. Une atmosphère riche en carbone sera donc plus favorable à l'apparition de polytypes hexagonaux qu'à l'apparition de la structure 3C-SiC.

Sur la figure III-5 nous avons représenté le diagramme de phase du carbure de silicium appelé également diagramme de Knippenberg [Knippenberg1963].

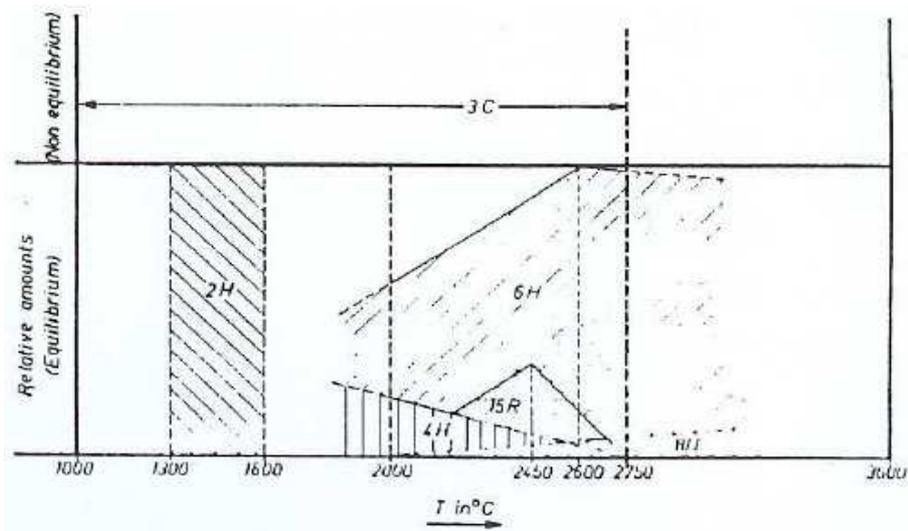


Figure III-5: diagramme de phase des polytypes de carbure de silicium

Il nous renseigne sur la stabilité relative des différents polytypes de SiC en fonction de la température. Nous remarquons que les polytypes  $\alpha$ -SiC, mis à part le 2H, sont stables à une température égale ou supérieure à 1800°C, le polytype 6H étant le plus stable. Le 3C-SiC se forme hors équilibre sur une très grande gamme de température. Il s'agit du polytype le plus courant à basse température.

### III.2.2. Techniques d'élaboration des nanofils de SiC

#### III.2.2.1. Réduction carbothermique et croissance de nanofils de SiC à partir de nanoparticules de C, Si ou SiOx

Cette technique d'élaboration est basée sur la méthode vapeur-solide pour la croissance des nanofils de SiC. En effet il est théoriquement possible de faire croître sous forme de nanofile et à partir d'une phase gazeuse, tout solide possédant une structure cristallographique anisotrope ou une direction de croissance privilégiée d'un point de vue thermodynamique. Cette technique nécessite le transport puis la condensation d'un précurseur gazeux. Ce procédé s'apparente à la croissance de couches minces par épitaxie en phase vapeur sauf que dans le cas de nanostructures 1D la croissance est réalisée à partir de germes monocristallins nanométriques générés in situ.

Dans le cas du silicure de carbone, l'utilisation de nanoparticules à base de carbone, silicium ou un mélange des deux, peut être nécessaire pour amorcer la nucléation des nanofils, les nanoparticules constituant ainsi le germe de croissance. Par exemple, utilisant le procédé sol-gel pour préparer leurs échantillons Meng et al [Meng2000] ont incorporé des nanoparticules de carbone dans une matrice de silice (xérogel). Enfourné à 1650 °C, la pyrolyse de ce xérogel conduit à la synthèse de

nanofils de SiC et de nanocables de SiC entourés d'une couche de SiO<sub>2</sub> et présentant des diamètres de l'ordre de 30 nm.

Un autre exemple est celui de l'équipe de Gao [Gao2002] qui utilise un mélange de silicium, de silice, et de nanoparticules de carbone pour initier la croissance. Des nanofibres de SiC sont ainsi obtenues sous atmosphère argon avec des rendements importants. Pour expliquer la formation des nanofibres, les auteurs proposent que le monoxyde de silicium gazeux, SiO(g), généré à haute température à partir de la silice et du silicium, réagit d'abord avec une nanoparticule de carbone pour former une nanoparticule de SiC.

Dans un deuxième temps, le monoxyde de silicium gazeux SiO(g) est carburé par le monoxyde de carbone CO(g) à la surface de la particule de SiC ce qui provoque la croissance d'une nanofibre de SiC. De plus ces mêmes auteurs, indique la présence de particules de SiC résiduelles aux extrémités des nanofibres de SiC. Ce mécanisme est illustré figure III-6 [Gao2002].

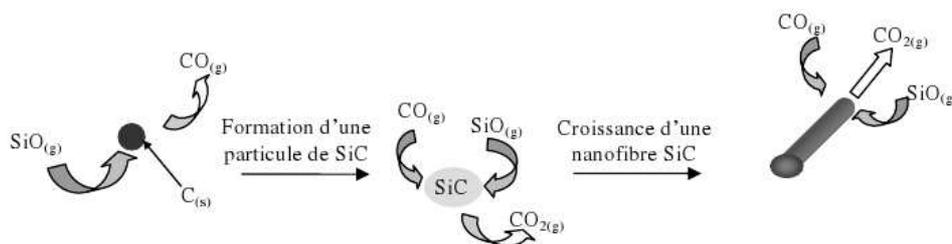


Figure III-6: Représentation schématique de la croissance de nanofibres de SiC à partir d'une nanoparticule de carbone. Le mécanisme de croissance étant Vapeur-Solide. [Gao2002].

Par ailleurs, Yang et al. [Yang2004] ont réussi à faire croître des nanofibres de  $\beta$ -SiC en utilisant comme particule de nucléation le carbure de silicium. En effet la formation de nanoparticules de SiC a été réalisée sur un substrat plan de SiC, par CVD à pression réduite, en utilisant le méthyltrichlorosilane comme source combinée de silicium et de carbone. Le diamètre des nanofibres obtenus varie entre 20 à 100 nm.

Plus récemment, Zhou et al ont prouvé qu'il était possible de former des nanocables de SiC ayant une gaine de SiO<sub>2</sub>, à partir de nanofibres de carbone activées [Zhou2006]. Ces fibres présentent une grande densité de pores et une surface spécifique de l'ordre de 960 m<sup>2</sup>/g. A une température de 1450°C, les vapeurs de SiO présentes à l'intérieur du réacteur, diffusent à l'intérieur des nanofibres par les pores ouverts, et la réaction entre SiO(g) et le carbone conduit à la nucléation puis la croissance de nanocâbles SiC couvert d'une couche de SiO<sub>2</sub> amorphe. Ces auteurs notent que leur nanostructures présentent beaucoup de défauts type jonction "Y" ou nanocâbles en forme de "S" caractérisés par des changements irréguliers de direction de croissance. Ils expliquent ce résultat par

le confinement de la réaction de croissance des nanocâbles à l'intérieur des pores. Ils notent également que la couche de silice amorphe est formée par la présence d'oxygène résiduel dans le système expérimental.

#### ***III.2.2.2. Synthèse par activation mécanique (ou "ball-milling")***

La synthèse par activation mécanique apparaît comme une alternative technologique au procédé de préparation des nanofibres de SiC à partir de nanoparticules. Ce procédé consiste à générer par broyage mécanique ("ball-milling") les nanoparticules servant à la croissance in-situ dans le mélange de précurseur. Le broyage mécanique s'effectue à l'aide de billes de matériaux très durs pendant plusieurs heures sous une température contrôlée. Le procédé est ainsi appelé "procédé par activation mécanique". Cette technique nécessite une installation de broyage mécanique qui est un équipement relativement lourd à mettre en oeuvre surtout à l'échelle industrielle. De plus les nanofils obtenus sont souvent mélangés à un excès de réactif et nécessite une étape de purification.

Li et al. [Li2003] ont réussi avec cette technique à produire des nanofibres de  $\beta$ -SiC ayant un diamètre 10 à 30 nm et une longueur pouvant atteindre plusieurs micromètres avec un très bon rendement. Leur expérience consiste à mélanger par broyage mécanique et cela pendant plusieurs heures, des billes en acier à deux réactifs solides, la silice SiO<sub>2</sub> et le silicium Si. Les billes vont ainsi disperser de manière homogène les deux réactifs. La pyrolyse du mélange des poudres obtenues, sous pression réduite et en présence d'un précurseur gazeux de carbone (le propane C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) conduit à la formation de nanofibres de  $\beta$ -SiC.

Kholmavo et al. [Kholmanov2003] ont procédé avec la même technique à l'activation mécanique d'une poudre de silicium et de carbone. La pyrolyse du mélange à haute température conduit à la formation de nanofibres de SiC avec des diamètres allant de 10 à 30 nm et des longueurs similaires à celles obtenues par l'équipe de Li, c'est à dire de l'ordre de plusieurs micromètres.

#### ***III.2.2.3. Procédé de dépôt chimique en phase vapeur en présence d'un catalyseur (CCVD)***

Mis au point vers 1968, ce procédé consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface elle-même. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée (800 à 1 000 ° C), la diffusion dans ce substrat des

atomes apportés à la surface. Les dépôts se font à pression variable, mais il faut systématiquement un apport énergétique pour favoriser ces réactions. Dans le cas de la CCVD, une activation catalytique est nécessaire pour la croissance du matériau souhaité. Elle consiste à décomposer les espèces souhaitées à la surface d'un catalyseur métallique.

Pour expliquer la formation de nanofils, souvent le mécanisme de VLS (Vapeur-Liquide-Solide) est associé à ce procédé mais aussi à d'autres procédés tels que l'ablation laser et l'arc électrique. Quelque soit le catalyseur employé (Ni, Fe, Co, ...), le mécanisme VLS suit toujours le même schéma : dans un premier temps les réactifs (Si et C dans le cas de formation de SiC par exemple) sont transportées dans la phase gazeuse jusqu'à la nanoparticule métallique fondue. Ensuite les réactifs gazeux se dissolvent à chaud dans la particule métallique jusqu'à l'obtention d'une solution sursaturée. La troisième étape est la précipitation des réactifs à la surface de la particule et la croissance du nanofil sachant que la nanoparticule absorbe continuellement les réactifs gazeux lors de la croissance.

D'après la littérature, plusieurs équipes ont travaillé sur la croissance de nanofils de SiC par CCVD. Zhang et al. [Zhang2002] utilisent par exemple des nanoparticules de fer dispersées sur un substrat de silicium. La décomposition du méthane à 1000°C sur ces nanoparticules conduit à la formation de nanocâbles SiC entourés d'une gaine de SiO<sub>2</sub> amorphe. Les nanocâbles font quelques dizaines de nanomètres de diamètre et de quelques microns de longueur. La présence d'une couche externe de SiO<sub>2</sub> est attribuée à une contamination en oxygène du réacteur liée à la présence de silice native à la surface du substrat de silicium. La figure III-7 (a) montre une micrographie MEB des SiC obtenus sur l'échantillon. La figure III-7 (b) montre la structure de quelques tubes, l'image est obtenue à l'aide d'un microscope électronique à transmission (TEM).

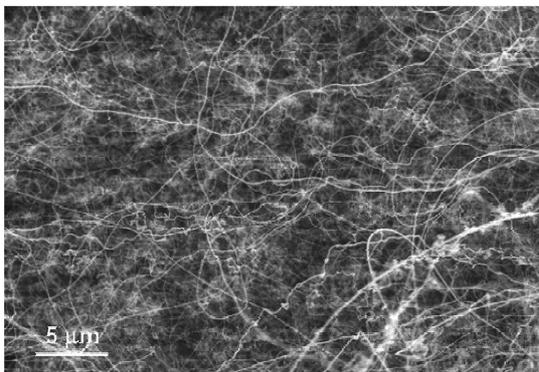


Figure III-7 (a): Micrographie MEB de SiC obtenus par CCVD [Zhang2002]

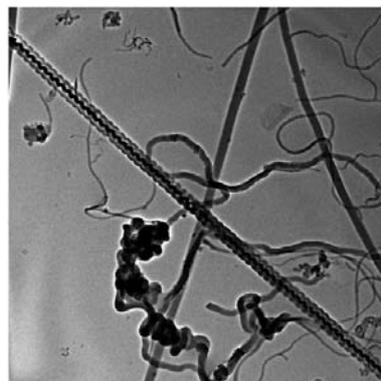


Figure III-7 (b): Micrographie TEM de nanofils de SiC obtenus par CCVD [Zhang2002]

Zhou et al. [Zhou1999] ont généré le catalyseur métallique in-situ dans un bâti de CVD équipé d'un

filament de tungstène chauffé à 2200°C. En pratique, l'hydrogène introduit dans le bâti va réagir avec un mélange de poudres de silicium et de carbone contenant des impuretés (à base de Cr, Ni ou Fe) pour former des dérivés hydrogénés gazeux de carbone et de silicium. Ces derniers vont réagir sur un substrat de silicium pour former par VLS des nanofibres SiC.

D'autres méthodes de synthèse ont également fait leur preuve pour la croissance de nanofils de SiC. Elles reposent également sur le mécanisme de croissance VLS. Parmi des méthodes nous trouvons l'ablation laser, technique présentée dans le paragraphe suivant.

#### ***III.2.2.4. Ablation laser***

Le principe de l'ablation laser consiste à irradier une cible d'un matériau donné (matériau contenant du Si et du C pour former des nanostructures de SiC) par un faisceau laser focalisé.

Au-dessus du seuil d'ablation des atomes, des électrons, des agglomérats et des amas sont éjectés de la surface et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée.

La fluence du laser (énergie par unité de surface) nécessaire pour produire le plasma dépend du matériau de la cible, de sa morphologie et de la longueur d'onde du laser. La puissance peut atteindre quelques dizaines, voir centaines de mégawatts.

Le plasma, est ensuite condensé sur un substrat chauffé à une température élevée pour assurer la cristallisation du matériau.

Ce procédé de synthèse est couramment utilisé pour la préparation de nanostructures à une dimension à base de carbone (nanotubes et nanofibres de carbone ou SiC). Le groupe japonais de Zhang et al. [Zhang1998] a utilisé un mélange de poudres de SiO<sub>2</sub>, de Li<sub>3</sub>N et de carbone, compressées sous forme d'une pastille qui va servir de cible pour l'ablation laser et produire des nanostructures de SiC. Le produit récupéré en fin d'expérience est sous forme de mousse. Son analyse physico-chimique montre qu'elle est formée de nanocables de β-SiC faisant quelques dizaines de nanomètres de diamètre et de quelques dizaines de micromètres de longueur. Ces nanofibres sont entourées par une couche de SiO<sub>2</sub> amorphe, elle-même entourée de couches graphitiques de carbone. En changeant la nature de la cible, des nanofibres de SiC entourées de SiO<sub>2</sub> ont été synthétisées.

Shi et al. [Shi2000] ont développé une technique similaire mais en partant d'une cible de SiC imprégnée par une solution contenant du nitrate de fer. Le catalyseur de fer est alors généré in situ lors de l'expérience. Les nanocables de SiC obtenus sont entourés d'une gaine de SiO<sub>2</sub> et ont un diamètre moyen de 60 nm.

### ***III.2.2.5. Arc électrique***

Cette méthode de synthèse fait partie des techniques de production de nanostructures à haute température. C'est la méthode historique utilisée par le japonais Sumio Iijima qui fut le premier à observer des nanotubes de carbone. Elle consiste à établir un arc électrique entre deux électrodes. Une électrode, l'anode, se consume pour former un plasma dont la température peut atteindre 6 000 °C. Ce plasma se condense sur l'autre électrode, la cathode, en un dépôt. Ce dépôt est caoutchouteux et filamenteux dans l'expérience d'Iijima, évoquant une toile d'araignée très dense et contenant les nanotubes.

Dans le cadre de la synthèse de nanofibres de SiC, l'anode est composée de SiC et de Fe, et la cathode est constituée d'un disque de graphite.

Un arc électrique se forme entre l'anode et la cathode par passage d'un courant de 25 à 30 A. Ceci induit une augmentation de température puis la décomposition de l'anode de SiC en Si (g) et C (g), ainsi que la vaporisation du fer. A chaud, le carbone et le silicium se dissolvent dans la goutte de fer liquide pour former des nanofibres SiC.

C'est un procédé très peu coûteux et assez fiable. Cependant le processus est tellement complexe qu'au final on n'a que peu de contrôle sur le résultat. De plus, la haute température nécessaire au procédé ne permettait pas d'obtenir en grandes quantités un matériau exploitable (les nanostructures ont tendance à fondre partiellement et à s'agglutiner). Rappelons que le mécanisme de synthèse souvent associé à cette technique est le VLS.

Cette méthode a été utilisée par plusieurs auteurs pour la synthèse de  $\beta$ -SiC cubique. Nous citons Seeger et al. [Seeger2000], Zhu et al. [Zhu2002] et Singjai et al. [Singjai2002]. Li et al. [Li2001, Li2001a, Li2002a] ont réussi à synthétiser des nanocables de  $\beta$ -SiC couverts d'une gaine de SiO<sub>2</sub> mais également des nanofibres de  $\alpha$ -SiC (6H-SiC). Ces dernières sont très courtes et devraient plutôt être qualifiées de "nanorods".

Après cette étude bibliographique sur le carbure de silicium et ses propriétés, nous allons exposer dans les paragraphes suivants la croissance et les propriétés des nanofils de SiC réalisés dans notre réacteur PECVD.

### ***III.3. Etude de la croissance de nanofils de SiC***

#### ***III.3.1. Déroulement de la croissance***

Dans le cadre de ce projet de thèse nous avons mis au point une nouvelle méthode, originale, simple et productive, de synthèse de nanofils de SiC. L'originalité de cette méthode réside dans sa simplicité mais surtout dans le fait que l'apport en silicium nécessaire à la fabrication des nanofibres de SiC provient du substrat lui même et qu'aucun gaz « source » n'a été utilisé (gaz souvent nécessitant des mesures de sécurité car ils sont dangereux et donc coûteux) dans le procédé. En effet, comme cette technique est une technique VLS (méthode qui consiste à amener de la matière sous forme gazeuse au voisinage d'un catalyseur à la surface d'un substrat) elle consiste en une phase de pré-traitement sous plasma d'hydrogène d'une couche catalytique de quelques nanomètres d'épaisseur suivie d'une phase de dépôt sous plasma de  $\text{CH}_4:\text{H}_2$ .

Le substrat utilisé dans cette étude est du silicium monocristallin (100) (pureté = 99,999%) et le catalyseur choisi est le fer.

Dans un premier temps, chaque wafer de Si subit une série de nettoyage :

- bain en trichloréthylène pendant 3 minutes en ultrasons
- bain en acétone pendant 3 minutes en ultrason
- rinçage à l'eau déionisé
- séchage sous flux d'azote

Après nettoyage, le wafer est introduit dans le bâti de dépôt par évaporation thermique dans lequel nous avons mis une petite charge de fer dans le creuset. Une balance à quartz que nous réglerons au début de chaque dépôt, nous permet de contrôler en temps réel l'épaisseur du film déposée. Bien que le diamètre des nanofils de SiC dépend de l'épaisseur de la couche catalytique [Liang2000] l'épaisseur du film de fer déposée dans notre cas est fixée à 20 nm et aucune étude de l'influence de l'épaisseur du catalyseur sur les caractéristiques des nanofils de SiC n'a été entreprise.

Le wafer est ensuite découpé en échantillons de 1cm x 1cm à l'aide d'une pointe diamant, que nous rangeons dans une boîte. Chaque échantillon servira pour une expérience.

Afin faire décroître des nanofils de carbure de silicium, le catalyseur Fe doit subir un pré-traitement sous un plasma d'hydrogène pour préparer sa surface et activer la croissance des nanofils. Les paramètres de pré-traitement étant déterminants pour la croissance de SiC, une étude préalable sur la nanostructuration du fer dans un plasma d'hydrogène a été réalisée.

Dans le prochain paragraphe nous parlerons du pré-traitement concernant la croissance de SiC, et le chapitre suivant traitera plus en détail l'aspect de la restructuration de la surface du catalyseur. Les paramètres optima trouvés pour la croissance de SiC sont résumés dans le tableau suivant :

	<b>Pré-traitement</b>
<b>Puissance µonde (W)</b>	450
<b>Pression totale (mbar)</b>	40
<b>Gaz</b>	H <sub>2</sub> (100sccm)
<b>Temps (min)</b>	15 min
<b>Epaisseur du catalyseur Fe</b>	20 nm

*Tableau III-4 : résumé des paramètres de pré-traitement optimum pour la croissance de nanofils de SiC dans notre réacteur. La température moyenne, mesurée par pyrométrie infrarouge, est autour de 1090 °C.*

La deuxième phase importante de la croissance des nanofils de SiC après le pré-traitement est la phase de dépôt. Sans arrêter le plasma, et tout de suite après le pré-traitement (l'échantillon reste dans la chambre du réacteur), nous introduisons 45 sccm d'hydrogène et 5 sccm de méthane (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>=10:90), nous réglons la puissance micro-onde à 300W et la pression à 25mbar et nous laissons déposer pendant 30 minutes. Ces paramètres de dépôt constituent les paramètres par défaut pour la croissance de SiC.

### **III.3.2. La phase de pré-traitement**

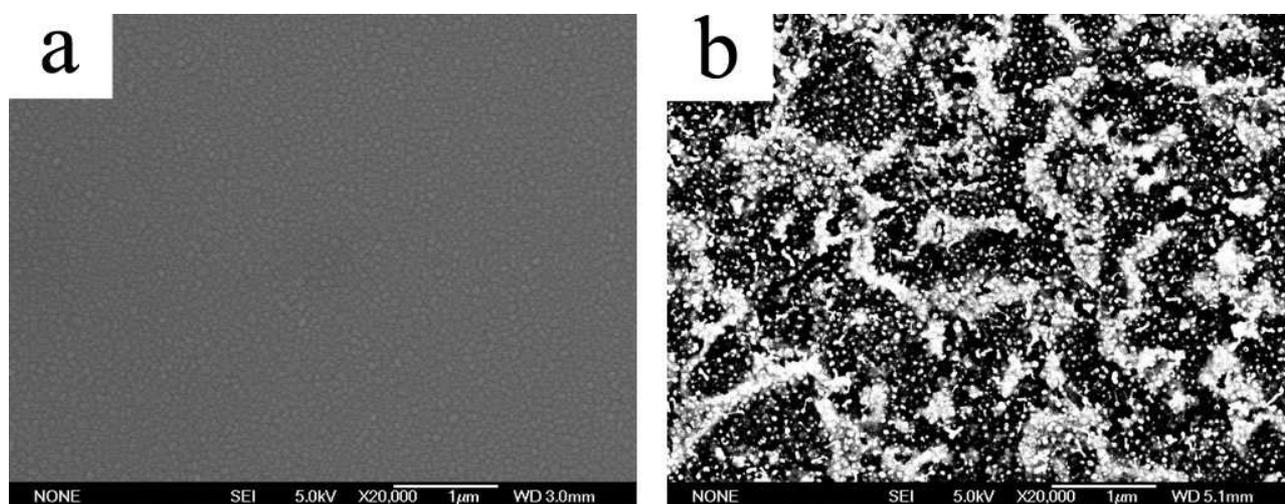
Comme déjà cité dans les paragraphes précédents, la phase de pré-traitement est une étape déterminante et indispensable pour la croissance de nanostructures carbonées utilisant le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD).

D'après notre étude sur la nanostructuration de la couche catalytique ainsi que le dépôt des nanostructures carbonées, nous avons trouvé qu'en changeant les paramètres de pré-traitement nous favorisons un type de nanostructure donné. En effet, une faible puissance de pré-traitement que nous appelons un pré-traitement "doux", dont les valeurs correspondantes sont typiquement P = 300W et Pr = 25mbar, favoriserait la croissance de nanotubes de carbone tandis qu'un pré-traitement "agressif" (450W et 40 mbar) qui correspond à une densité de puissance du plasma assez importante favoriserait la croissance de SiC. Ceci explique les valeurs de pré-traitement citées dans le tableau ci-dessus. Nous exposerons dans cette partie une analyse détaillée du pré-traitement

"agressif".

Nous avons réalisé sur un échantillon 20 nm Fe/Si de taille 1cm x 1cm un pré-traitement dans un plasma d'hydrogène pendant 15 minutes. Les paramètres utilisés sont : une puissance micro-onde de 450 W, une pression totale d'hydrogène de 40 mbar, la température de l'échantillon est de 1090°C. Pour observer la morphologie de la surface traitée nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type JEOL 6500F.

La micrographie MEB obtenue de la surface avant pré-traitement est représentée à la figure III-8 (a). La surface après pré-traitement est montrée à la figure III-8 (b).



*Figure III-8: Micrographie MEB de la surface d'un échantillon 20nm Fe/Si avant (a) et après (b) un pré-traitement dans un plasma d'hydrogène pendant 15 minutes avec une puissance micro-onde de 450W et une pression totale de H<sub>2</sub> de 40 mbar. La température de l'échantillon, mesurée par pyrométrie, est de 1090°C pendant le pré-traitement.*

Avant prétraitement, l'image montre une surface lisse et sans défauts apparents. Notons que nous avons balayé plusieurs parties sur l'échantillon afin de voir si le dépôt est homogène, aucune inhomogénéité n'a été détectée. L'image de la figure III-8 (b) montre qu'après pré-traitement la surface du catalyseur de fer a été modifiée. Elle paraît plus rugueuse et laisse apparaître une transformation de la couche de fer.

Pour une analyse plus fine, nous avons entrepris des observations à l'aide d'un microscope électronique à transmission (TEM) équipé d'une micro-analyse élémentaire quantitative des

échantillons par spectrométrie dispersive en énergie des rayons X (EDXS). Le TEM nécessitant des échantillons ultra-minces, la technique que nous avons utilisée pour préparer nos échantillons est le micro-clivage. Elle consiste à récupérer de la matière sur notre échantillon à l'aide d'une pointe de diamant, et de la déposer sur une grille à trou. La grille est par la suite introduite dans le microscope pour l'observation. La figure III-9 montre une micrographie d'une zone de l'échantillon observé au TEM après son pré-traitement .

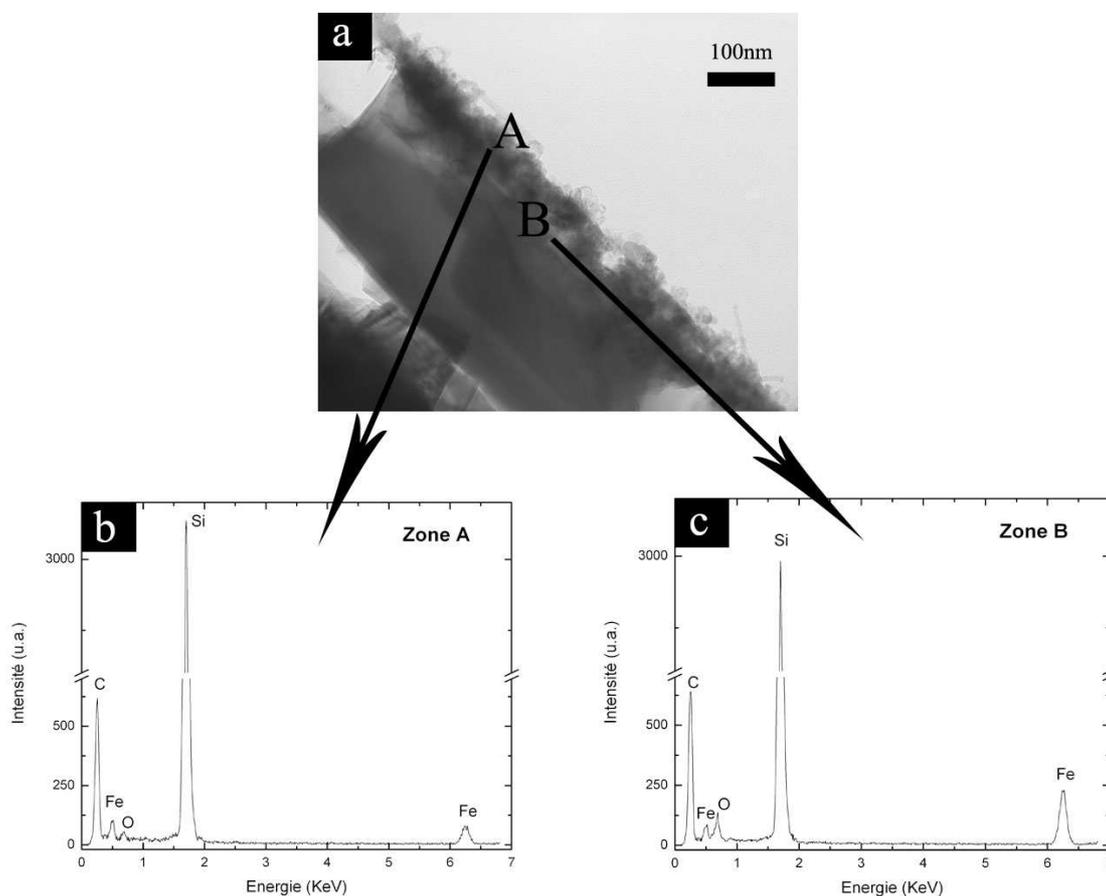


Figure III-9: a) Micrographie TEM d'une zone de l'échantillon 20nm Fe/Si pré-traité dans un plasma d'hydrogène pendant 15 minutes avec une puissance micro-onde de 450W et une pression totale  $H_2$  de 40 mbar. La température de l'échantillon est de 1090°C pendant le pré-traitement. b) Analyse EDXS réalisée sur l'extrémité de la tranche observée par TEM. c) Analyse EDXS réalisée vers l'intérieur de la tranche montrée sur la micrographie TEM.

La figure III-9 (a) montre le substrat de silicium mélangé à la couche catalytique de fer à sa surface. Pour connaître la composition chimique des différentes parties observées, nous avons réalisé une analyse EDXS sur la partie extérieure nommée A ainsi que sur la partie intérieure nommée B (du côté du substrat à environ 65nm du bord). Le spectre relatif à la partie extérieure (partie A) est montré à la figure III-9 (b). Il révèle la présence d'un pic principal situé à 1.74KeV qui est attribué à la raie KA1 du silicium et qui représente 70,9% (pourcentage atomique) du signal. Un deuxième pic situé à 0,277KeV est lui attribué à la raie correspondante au carbone et représente 17,1% du signal.

Comme nous utilisons une grille en carbone il est difficile de savoir si le carbone provient de la grille ou de l'échantillon. D'autres analyses sont nécessaires afin de le savoir. Deux autres pics secondaires, situés respectivement à 0,532KeV et 6,403KeV et constituants respectivement 9,50% et 2,5% (pourcentage atomique) sont l'empreinte de l'oxygène et du fer. Le spectre relatif à la partie B, est montré à la figure III-9 (c). Nous retrouvons les même éléments détectés sur la partie A de l'échantillon à savoir le silicium, le carbone, l'oxygène et le fer, mais avec des proportions différentes. Le pic de silicium est toujours majoritaire et représente 67,8 %. Le pic de carbone quand à lui reste quasiment constant (17,2% atomique). Le pourcentage atomique de l'oxygène est passé à 6,7% tandis que celui du fer a augmenté et passe à 8,3%. Il existe un plus grand pourcentage de fer à l'intérieur de la tranche ce qui veut dire que le fer a diffusé dans le silicium. Remarquons que la quantité de fer à la surface de l'échantillon est assez faible. Ceci peut être expliqué par le fait que la densité de puissance du plasma étant très importante induit une gravure chimique du fer assez importante.

Nous avons par la suite effectué un cliché de diffraction sur la tranche afin de déterminer la structure et la composition de cette dernière. A partir du cliché de diffraction et après son traitement avec un logiciel (ProcessDiffraction), nous pouvons représenter l'intensité des spots du cliché en fonction de la distance inter-réticulaire en Angstroms. Le cliché ainsi que le graphe sont présentés à la figure III-10.

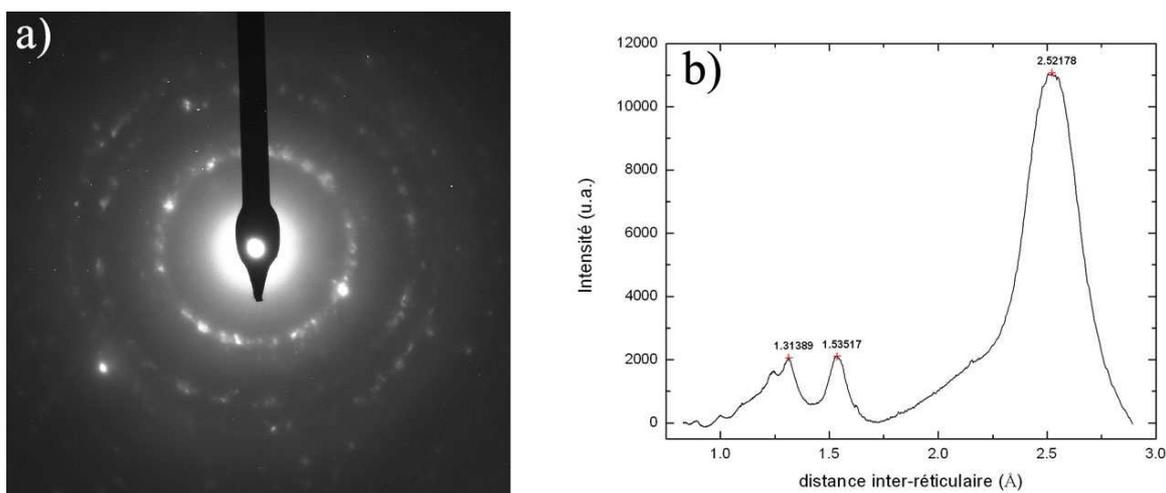


Figure III-10: a) Cliché de diffraction réalisé sur un échantillon de 20nm Fe/Si ayant été pré-traité pendant 15 minutes sous plasma d'hydrogène avec une puissance de 450 W, et une pression de 40 mbar. L'endroit examiné correspond à la tranche observée par TEM sur la figure 2. b) indexation du cliché de diffraction, représentée par l'intensité des spots en fonction de la distance inter-réticulaire.

L'indexation des pics sur le graphe montre la présence d'un pic principal situé à 2,51 Å et deux pics secondaires situés respectivement à 1,53 et 1,31 Å. Pour identifier l'élément ou les éléments qui constituent la partie sondée nous avons comparé ces distances mesurées aux distances correspondantes à des composants constitués de silicium/carbone/oxygène et fer trouvés par d'autres travaux et indexés en fichiers appelés JCPDS. Les valeurs du fichier JCPDS- 42-1091 dont les données sont tirées de la publication [Alekssev1987], se rapproche le plus des 3 mesures que nous avons trouvés et font référence à une structure de beta-SiC. Ceci nous permet de dire que la composition de la partie sondée est une structure de  $\beta$ -SiC cubique et que à priori le carbone ne provient pas de la grille mais existe dans l'échantillon. Une explication de la présence du carbone sur l'échantillon alors qu'aucune source n'a été utilisée, pourrait être qu'à forte densité de puissance le plasma proche des bords du tube en quartz décape les particules de carbone déposées sur le tube qui viennent se redéposer sur l'échantillon. Le carbone sur le tube provient des dépôts de nanostructures de carbone réalisés dans le même réacteur.

Des analyses XPS ont été entreprises sur ce même échantillon. Elles permettent de connaître les liaisons chimiques des éléments constituant l'extrême surface. La figure III-11 (a) représente le spectre général de ces constituants.

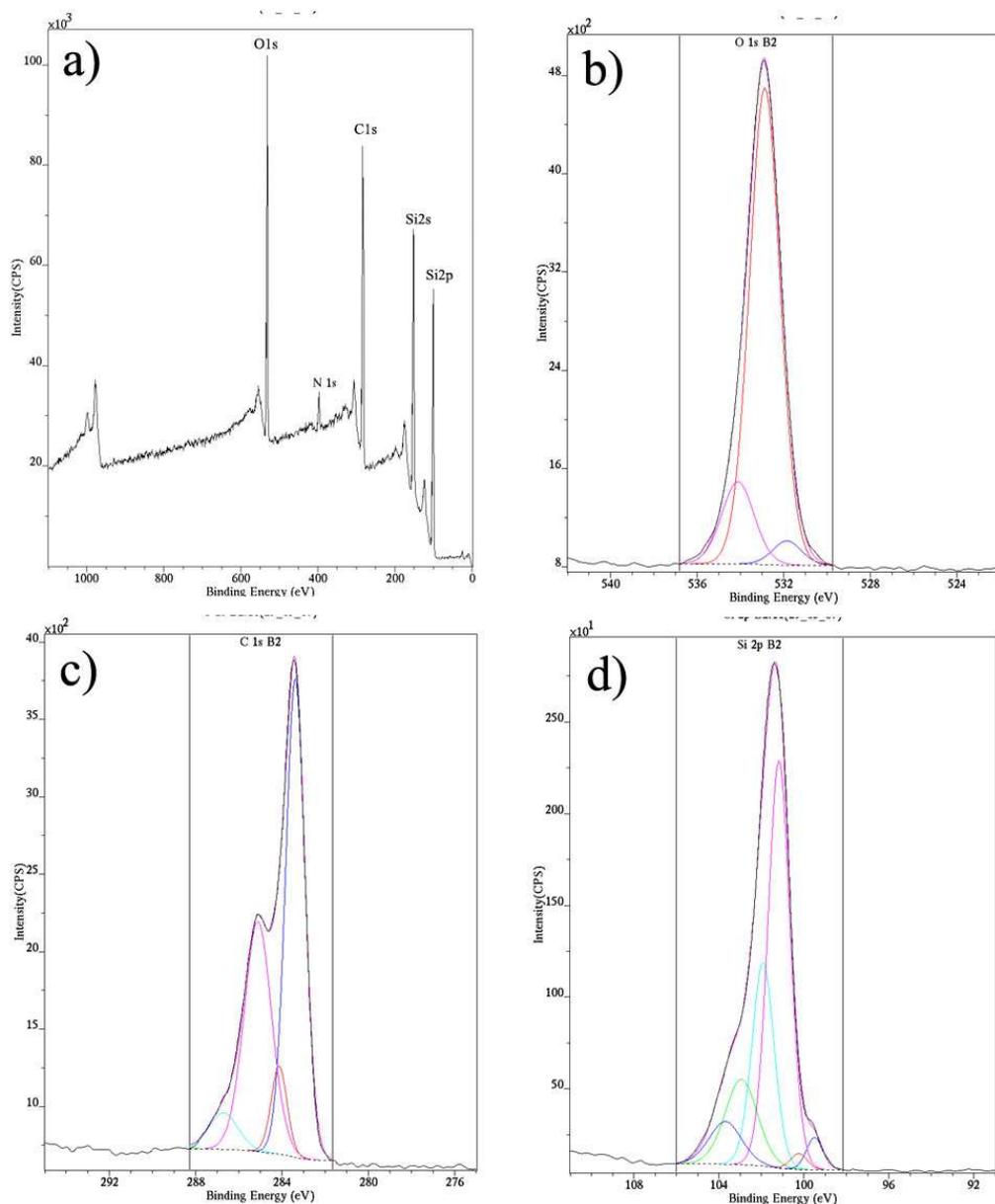


Figure III-11: Spectres XPS réalisés sur un échantillon 20nm Fe/Si ayant subi un pré-traitement sous plasma d'hydrogène pendant 15 minutes avec une puissance micro-onde de 450W et une pression du gaz de 40 mbar. a) Spectre général montrant les différents éléments qui existent à l'extrême surface de l'échantillon b) Spectre détaillé de l'oxygène O1s c) Spectre détaillé du carbone C1s d) Spectre détaillé du silicium Si2p

Les éléments majoritaires sont le carbone et le silicium. Ils représentent respectivement 42,97 et 34,5 pourcent atomique. L'oxygène quant à lui représente également une part importante avec 19,33 pourcent atomique. Le dernier élément détecté est l'azote avec 2,73 pourcent atomique. Les éléments C, Si et O ont déjà été détectés sur la surface par TEM et ont été développés dans le paragraphe

précédent. La présence de l'azote est très probablement liée au fait que le plasma dans ces conditions étant agressif (forte densité de puissance) pulvérise des impuretés de la paroi du tube en quartz. Une deuxième explication serait que l'azote provienne de l'air, le vide dans l'enceinte étant moyen.

Afin de déterminer les liaisons chimiques des éléments de la surface, chaque élément fait l'objet d'un scan détaillé sur la région correspondante à son énergie de liaison. Les scans détaillés (meilleure résolution en énergie) du carbone, silicium et oxygène sont représentés à la figure III-11 (b), (c), (d).

Pour exploiter significativement les courbes, chaque signal est déconvolué suivant une fonction lorentzienne-gaussienne (30% - 70%). Les différentes fonctions ainsi trouvées sont indexées (position du pic, largeur à mi-hauteur, aire, pourcentage atomique ...) et attribuées à la liaison chimique la plus probable. Notons qu'il est nécessaire de choisir un point de référence sur l'axe d'énergie de liaison après calibration du spectromètre. Le carbone trouvé en contamination sur la surface de nos échantillons introduit dans la chambre d'analyse constitue notre référence ( $E=285\text{eV}$ ).

Par ailleurs, avant de déconvoluer une courbe une soustraction du bruit de fond est nécessaire. La procédure la plus simple pour la soustraction est de faire l'hypothèse d'un bruit de fond linéaire. Une meilleure façon est de soustraire le bruit de fond proportionnellement à l'intensité du signal, comme proposé par Shirley [Shirley1972] et modifié par Sherwood [Sherwood1990]. Dans notre cas nous avons utilisé la deuxième méthode, la soustraction par Shirley.

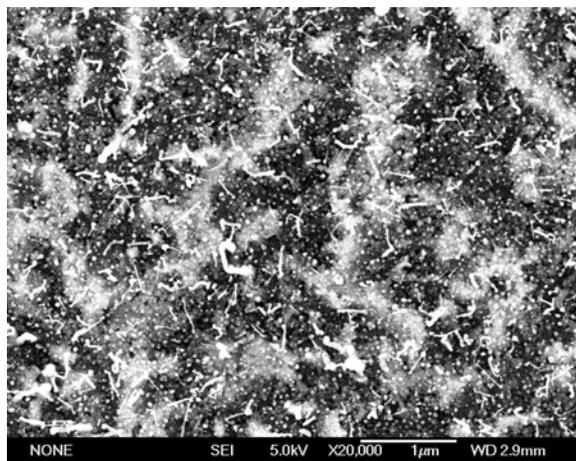
La déconvolution du signal de l'oxygène O1s montre 3 composantes. Le pic le plus important qui est situé à 532,5 eV et qui représente 81,07 pourcent du signal est attribué à une liaison O-H. Les deux autres composantes situés respectivement à 534,1 et 531,3 sont attribués respectivement aux liaisons H<sub>2</sub>O et SiO<sub>2</sub>. La liaison H<sub>2</sub>O représente 14,97 pourcent du signal et la liaison SiO<sub>2</sub> 3,96 pourcent.

Intéressons nous maintenant au signal relatif au carbone (C1s). A première vue deux pics principaux peuvent être observés. La déconvolution du signal, montre que le premier pic principal est situé à 283,4eV et représente 50,99% du signal. Cette énergie de liaison est très proche de celles observées dans d'autres travaux [Smith1984, Mizokawa1986] et peut être attribuée à une liaison Si-C.

Un deuxième pic principal est détecté à la position 285 eV et correspond à une liaison du carbone avec l'hydrogène. Ce pic représente 42 pourcent atomique. Les deux dernières composantes sont minoritaires et peuvent être attribuées à une liaison du carbone avec l'oxygène.

Le troisième signal correspondant à l'élément silicium (Si2p) est représenté à la figure III-11 (d). La courbe brut (sans déconvolution) montre l'existence de deux pics : un pic principal et un plus petit.

La déconvolution de cette courbe révèle la présence de 3 composantes : une majoritaire et deux secondaires. La composante principale a son pic situé à 101,2 eV et représente 75% du signal. Elle est attribuée à une liaison du silicium avec le carbone avec une valeur qui se rapproche de celles trouvées par plusieurs autres auteurs [Galuska1988, DeAngelis1991]. La deuxième composante située à 102,9 eV est attribuée à l'oxydation du silicium  $\text{SiO}_2$  d'après les travaux de Finsteret al ainsi que d'autres auteurs [Finster1990, Wagner1982]. La dernière liaison que nous identifions est attribuée au silicium métal et a son pic située à 99,6 eV pour la composante 2p<sub>3/2</sub> et à 100,2 eV pour la composante 2p<sub>1/2</sub>. Sa présence est assez réduite, elle présente autour de 4 pourcent atomique. Donc d'après l'analyse XPS de cet échantillon nous pouvons dire que la majorité du silicium présent réagit avec le carbone pour former du SiC sous forme de béta-SiC (d'après le cliché de diffraction), très peu de silicium reste métallique. Une partie du silicium réagit avec l'oxygène. La présence de carbone détectée par EDXS lors du passage de cet échantillon au TEM (paragraphe précédent), ne provient pas uniquement de la grille mais également de l'échantillon. Dans le souci de nous assurer de la reproductibilité de cette expérience et des résultats, nous avons entrepris la même expérience sur un nouvel échantillon que nous avons analysé également par MEB, TEM et EDXS. La figure III-12 est une micrographie MEB de la surface correspondante.



*Figure III-12: Micrographie MEB de la surface d'un échantillon pré-traité dans les mêmes conditions que l'échantillon précédent (pour vérifier la reproductibilité) à savoir : pré-traitement dans un plasma d'hydrogène pendant 15 minutes avec une puissance micro-onde de 450W et une pression totale  $\text{H}_2$  de 40 mbar.*

La morphologie générale de l'échantillon (figure III-12) montre une grande analogie avec celle obtenue pour l'échantillon précédent (figure III-8) qui, rappelons le, a été traité dans les mêmes conditions que celui-ci. L'effet du plasma sur la couche de fer présente une surface non uniforme avec une réorganisation du catalyseur.

Pour une analyse structurale et chimique de la surface de cet échantillon nous l'avons observé au TEM et avons réalisé des analyses EDXS aux endroits intéressants. La figure III-13 montre une micrographie du résultat obtenu. La structure du silicium et du fer à la surface de cet échantillon manifeste une analogie avec l'échantillon précédent (figure III-9). La micrographie TEM figure III-13 (a) montre une partie du fragment de la surface de l'échantillon, fragment arraché par une pointe diamant et déposé sur une grille. L'analyse EDXS de ce fragment montre qu'il est majoritairement formé de silicium et de carbone. Nous détectons également la présence de fer mais en infimes quantités. En sondant d'autres endroits sur le fragment nous trouvons une tranche figure III-13 (b) que nous étudierons la constitution par EDXS. L'analyse chimique par EDXS réalisée de part et d'autre de la tranche s'apparente à celle du premier échantillon (figure III-9).

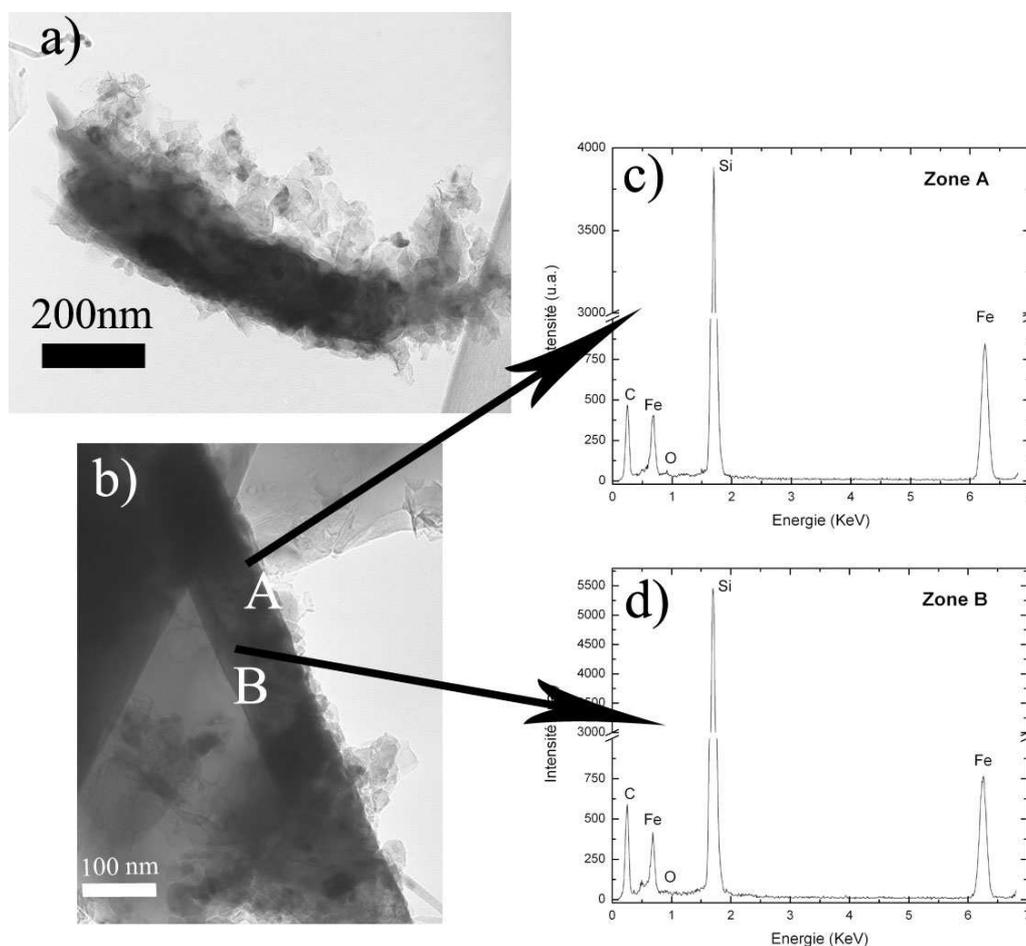


Figure III-13: a) Micrographie TEM d'un échantillon pré-traité dans les mêmes conditions que celui de la figure 2 montrant la reproductibilité de la phase de pré-traitement. Les paramètres du plasma d'hydrogène sont : puissance micro-onde de 450W, pression de  $H_2$  de 40 mbar, temps de dépôt de 15 minutes b) Micrographie d'une tranche observée par TEM c) Analyse EDX réalisée sur l'extrémité de la tranche d) Analyse EDX réalisée à l'intérieur de la tranche.

Elle montre la présence de trois éléments : silicium, carbone, oxygène et fer, dont le pic principal est attribué au silicium. La proportion de fer est plus importante sur la partie extérieure de la tranche

ceci nous conduit à dire qu'il y a eu diffusion de la couche de fer déposée initialement sur le silicium dans le substrat.

Il serait intéressant de connaître la composition de cette zone afin de savoir si le fer réagit avec le silicium ou pas. Il a été soulevé dans quelques travaux [Gallego1991, Igarashi2004] qu'à des températures relativement élevées (au dessus de 700°C), le fer diffuse dans le silicium et forme du disiliciure de fer sous forme de beta  $\text{FeSi}_2$ . Nous avons réalisé alors sur la tranche un cliché de diffraction que nous avons analysé par la suite grâce au logiciel "ProcessDiffraction". Le logiciel permet de calculer les distances inter-réticulaires à partir du négatif scanné du cliché, en fonction du contraste des spots ou des anneaux. Nous obtenons au final une courbe qui représente en abscisse la distance inter-réticulaire en Angstrom et en ordonnées l'intensité lumineuse correspondante.

A la figure III-14 nous voyons le cliché de diffraction réalisé sur la zone de diffusion du fer dans le silicium et la courbe des distances inter-réticulaires correspondante.

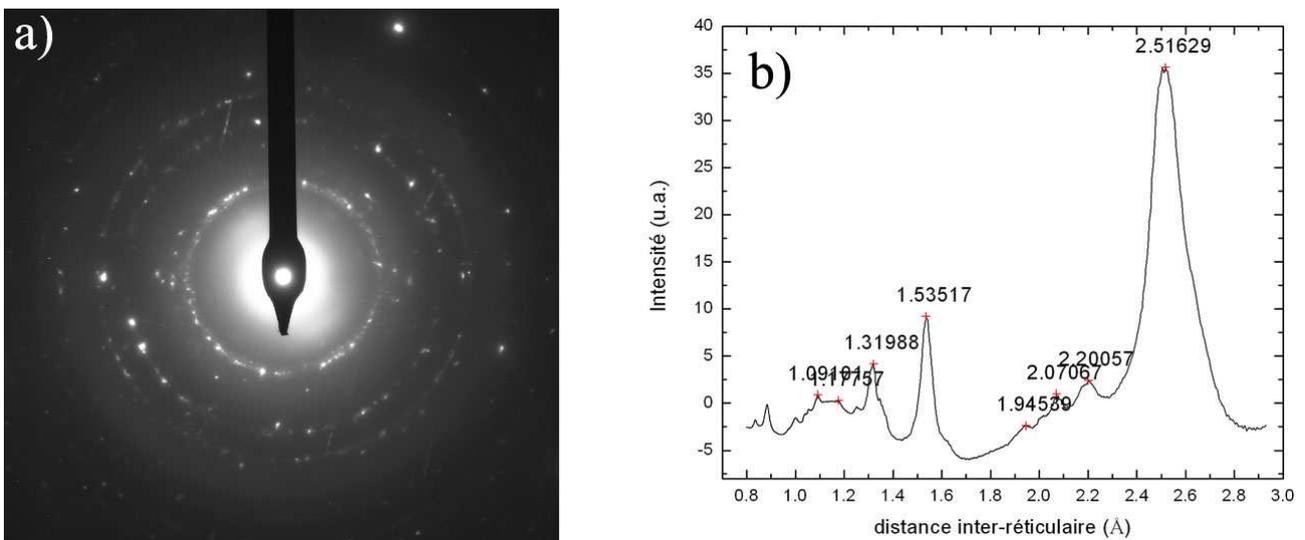


Figure III-14: a) Cliché de diffraction réalisé sur un échantillon de 20nm Fe/Si ayant été pré-traité pendant 15 minutes sous plasma d'hydrogène avec une puissance de 450 W, et une pression de 40 mbar. L'endroit examiné correspond à la tranche observée par TEM sur la figure 6. b) indexation du cliché de diffraction, représentée par l'intensité des spots en fonction de la distance inter-réticulaire indiquant la présence de bêta-SiC.

L'indexation du graph de diffraction (figure III-14 (b)), montre l'existence de 4 pics situés respectivement à 2.51, 1.53, 1.31 et 1.09 Å. Ces distances mesurées ont été comparées aux distances théoriques des composants susceptibles de correspondre aux éléments présents dans la partie analysée. Parmi les structures recherchées nous citons le disiliciure de fer ( $\text{FeSi}_2$ ), le silicium, les

oxydes de fer, les oxydes de silicium, et le carbure de silicium en supposant que des particules de carbone se sont déposées à la surface. Nous avons trouvé que la structure qui correspond au mieux aux distances inter-réticulaires mesurées des 4 pics cités plus haut était le béta-SiC. Les données de référence utilisées étant dans le fichier JCPDS- 42-1091. Ce résultat est surprenant car on s'attendait plutôt à une réaction entre le fer et le silicium, alors qu'un dépôt de carbone sur l'échantillon a réagi avec le silicium pour former une couche de SiC. Le carbone fournit au substrat pour former ce film de carbure de silicium provient très probablement du tube en quartz dont les parois sont contaminées surtout après des dépôts de carbone et qui à forte puissance, le plasma arrive à pulvériser ce dépôt, d'autant plus qu'aucune autre source de carbone n'a été introduite pendant la phase de pré-traitement. Donc, le carbone est une contamination qu'il est difficile de contrôler. Notons qu'avant toute manipulation nous effectuons un plasma d'hydrogène de nettoyage pendant 30 minutes ce qui permet d'enlever une partie des particules susceptibles de contaminer la surface de l'échantillon. Aucune détection d'un composant liant le fer au silicium n'a pu être réalisée. D'autre part, le graphe montre également la présence du fer sous forme  $\alpha$ Fe (cubique centré avec les paramètres de mailles  $a=2,86$ ) les pics étant situés à 2.07 et 1.17Å. Ces valeurs correspondent parfaitement avec le fichier JCPDS-06-0696.

Nous avons par la suite réalisé sur ce même échantillon, des mesures de spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Cette technique permet d'identifier les éléments sondés ainsi que leur état chimique. La figure III-18 (a) représente le spectre général obtenu.

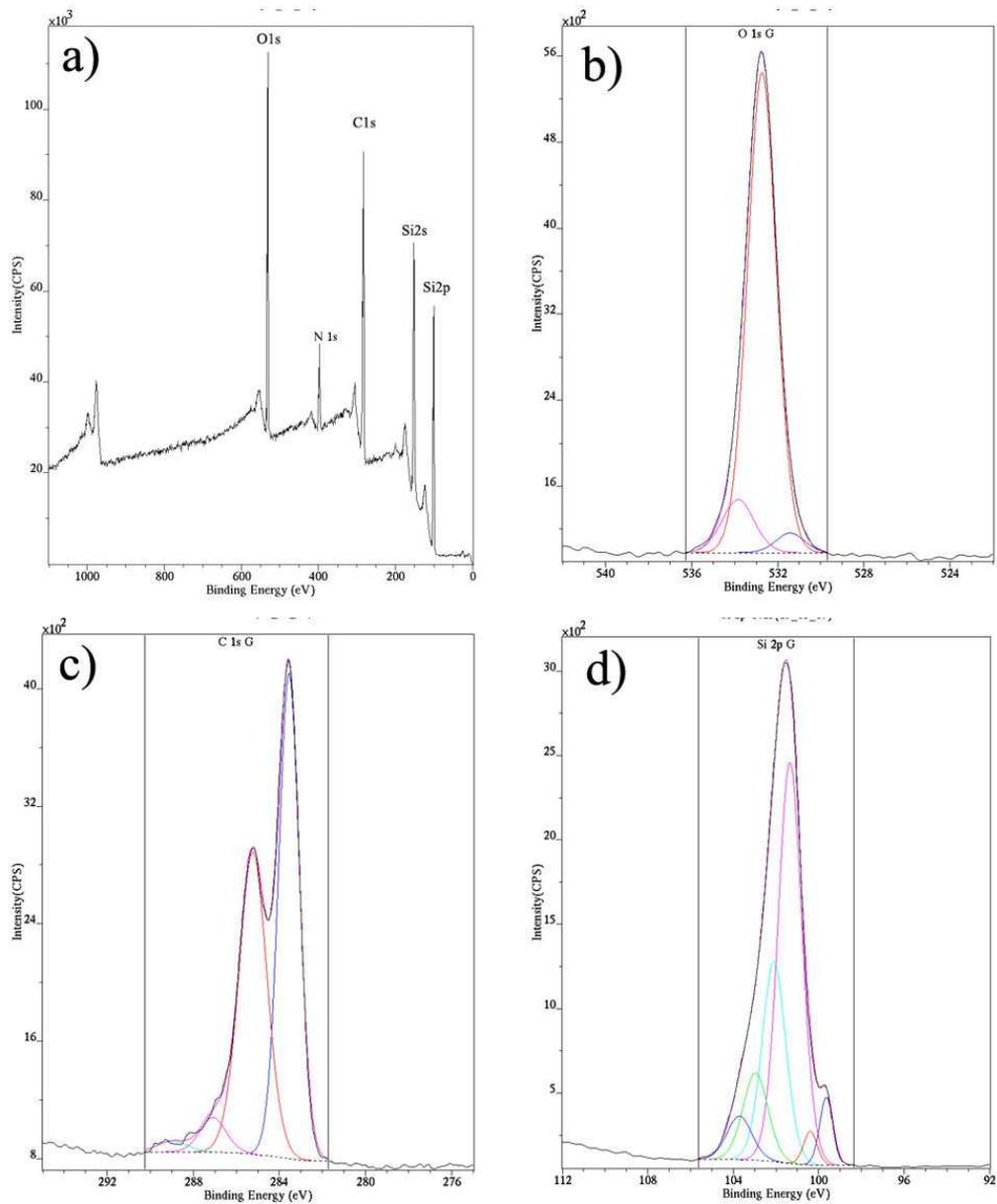


Figure III-15: Spectres XPS réalisés dans les mêmes conditions que l'échantillon précédent pour voir la reproductibilité du pré-traitement. Le pré-traitement est réalisé sous plasma d'hydrogène pendant 15 minutes avec une puissance micro-onde de 450W et une pression du gaz de 40 mbar. a) Spectre général montrant les différents éléments qui existent à l'extrême surface de l'échantillon b) Spectre détaillé de l'oxygène O1s c) Spectre détaillé du carbone C1s d) Spectre détaillé du silicium Si2p

Les éléments chimiques trouvés sur cet échantillon sont similaires à ceux de l'échantillon précédent traité dans les mêmes conditions (figure III-11), mais à des proportions légèrement différentes : 17,40% d'oxygène, 5,95% d'azote, 43,49% de carbone, et 33,16% de silicium. Après le spectre

général, un spectre détaillé correspondant à la zone d'énergie de chacun des éléments observé, a été réalisé. Ils sont représentés sur la figure III-15 (b), (c), (d).

Leur déconvolution suivant le procédé habituel expliqué précédemment (paragraphe XPS précédent) ainsi que leur indexation, montre une réelle ressemblance avec l'échantillon traité précédemment dans les mêmes conditions (paragraphe XPS précédent). Le spectre d'oxygène est constitué d'un pic principal attribué à une liaison O-H et représente 81% atomique du signal. Le spectre correspondant à C1s montre 2 pics principaux situés respectivement à 283,5 et 285 eV et correspondent respectivement à des liaisons Si-C et C-H. Quand au dernier spectre, celui du Si 2p, sa déconvolution fait apparaître un pic majoritaire situé à 101,3 eV et il est attribué à une liaison du silicium avec le carbone. Il représente 75 % du signal. Les deux autres composantes sont le silicium métal qui représente 8% atomique du signal et le dioxyde de silicium avec 17% du signal.

Nous détectons également la présence d'azote que nous attribuons à une contamination du tube en quartz constituant le réacteur.

Après la phase de pré-traitement, nous avons réalisé un dépôt dans un plasma de méthane/hydrogène pendant 30 minutes, et nous avons vu la croissance de nanofils de SiC dont la structure et la constitution chimique ont été analysées par TEM, EDXS, XPS et RAMAN. Le paragraphe suivant montre en détails les résultats de ces différentes analyses.

### ***III.3.3. La phase de dépôt***

#### ***III.3.3.1. Etude systématique portant sur l'effet de la pression totale du gaz pendant la phase de dépôt sur la croissance de nanofils de SiC***

Le rôle que joue le plasma dans la croissance de nanofibres de SiC est d'une grande importance.

Afin de comprendre et de contrôler la croissance de nanofibres de SiC, nous avons réalisé une étude systématique en faisant varier les paramètres plasma de la phase de dépôt tout en gardant les paramètres du pré-traitement inchangés.

Dans un premier temps nous avons regardé l'influence de la pression du gaz  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  sur la croissance de SiC. Six valeurs de pression ont été retenues (15, 20, 25, 35, 45 et 60 mbar) dans la gamme possible autorisée par le réacteur. En effet, le volume du plasma varie avec le couple pression/puissance et peut, si nous travaillons à de forte densité de puissance, toucher le bord du tube en quartz. Pour cela, nous sommes contraints de travailler dans une gamme de pression/puissance où le plasma reste stable et sans influence des parois. Pour plus de clarté nous résumons l'ensemble des paramètres utilisé dans cette étude systématique dans le tableau III-5.

	<b>Pré-traitement</b>	<b>Croissance</b>
<b>Puissance μonde (W)</b>	450	300
<b>Pression total (mbar)</b>	40	20 à 60
<b>Température (°C)</b>	1090	960
<b>Gaz</b>	H <sub>2</sub> (100sccm)	CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> =10:90 (5sccm CH <sub>4</sub> et 45sccm H <sub>2</sub> )
<b>Temps de synthèse (min)</b>	15 min	30
<b>Epaisseur du catalyseur Fe</b>	20nm	

*Tableau III-5: Paramètres utilisé dans l'étude de l'influence de la pression du gaz CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> sur la croissance de nanofils de SiC.*

Des analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur chacun des échantillons afin d'observer leur morphologie. La figure III-16 présente l'ensemble des micrographies obtenues en fonction de la pression totale du gaz.

A une faible pression (15mbar), nous observons sur la surface la présence de quelques nanofils relativement courts ayant la forme d'allumettes. Pour une pression supérieure à 15 mbar la densité des nanofils augmente significativement. La figure II-16 (b) montre une surface d'échantillon entièrement couverte de nanofils entremêlés ayant un diamètre relativement homogène et une longueur assez importante pour qu'il soit possible d'observer simultanément les deux extrémités d'un même nanofil sur une même image MEB. Les échantillons élaborés sous une pression de 20mbar et 25 mbar constituent la plus grande densité de nanofils car au delà de 25 mbar cette dernière commence à chuter. A de fortes pressions, nous observons une surface couverte de quelques nanofils avec une surface de l'échantillon modifiée. Nous remarquons que la forte densité (figure III-16 (e) et figure III-16 (f) ) du plasma, c'est à dire à une puissance de 300W et une pression de 45 ou 60 mbar, influence l'aspect de la surface de l'échantillon et produit une gravure plus importante. Notons enfin l'absence de particules résiduelles de carbone sur l'ensemble des échantillons élaborés.

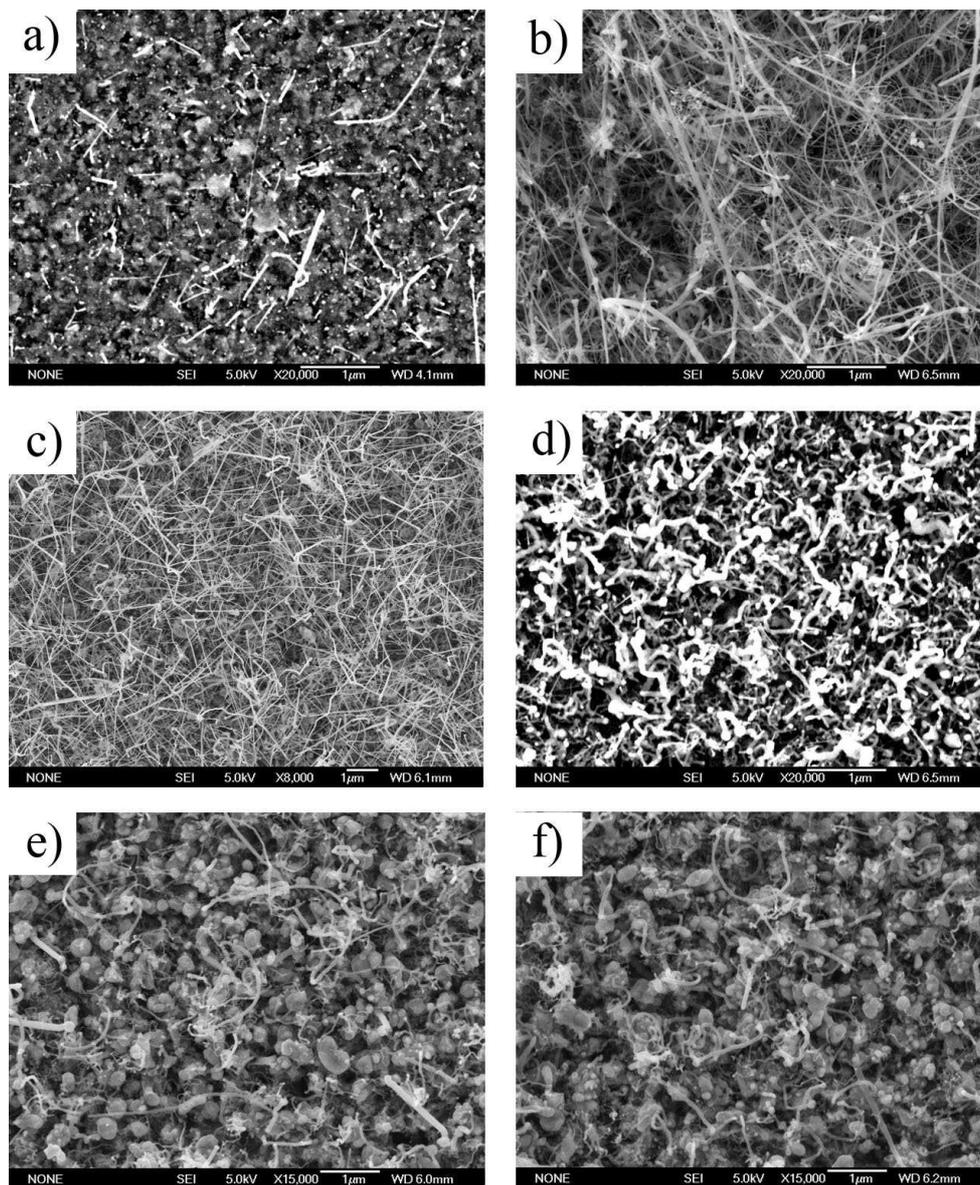


Figure III-16 : Micrographies MEB montrant l'influence de la pression totale du gaz pendant la phase de dépôt sur la croissance des nanofils de SiC. Les paramètres de pré-traitement utilisés sont : 450W, 40mbar 15 minutes et les paramètres de dépôt sont : 300W, et 45 minutes. a) 15 mbar b) 20 mbar c) 25 mbar d) 35 mbar e) 45 mbar f) 60 mbar.

Pour connaître la composition et la nature de la surface et des nanofils que observés, nous avons entrepris une analyse XPS sur deux de nos échantillons. Nous avons choisi de sonder la surface d'un échantillon où la densité de nanofil est importante (échantillon élaboré sous 20 mbar de pression et correspondant à la figure III-16 (b)). Pour une plus grande clarté nous nommerons cet échantillon A. Le deuxième échantillon correspond à une plus faible densité de nanofils (échantillon élaboré sous 35mbar de pression et correspondant à la figure III-16(d)). Ce deuxième échantillon est nommé B. La figure III-17 (a) montre un spectre général du signal capturé de l'échantillon A.

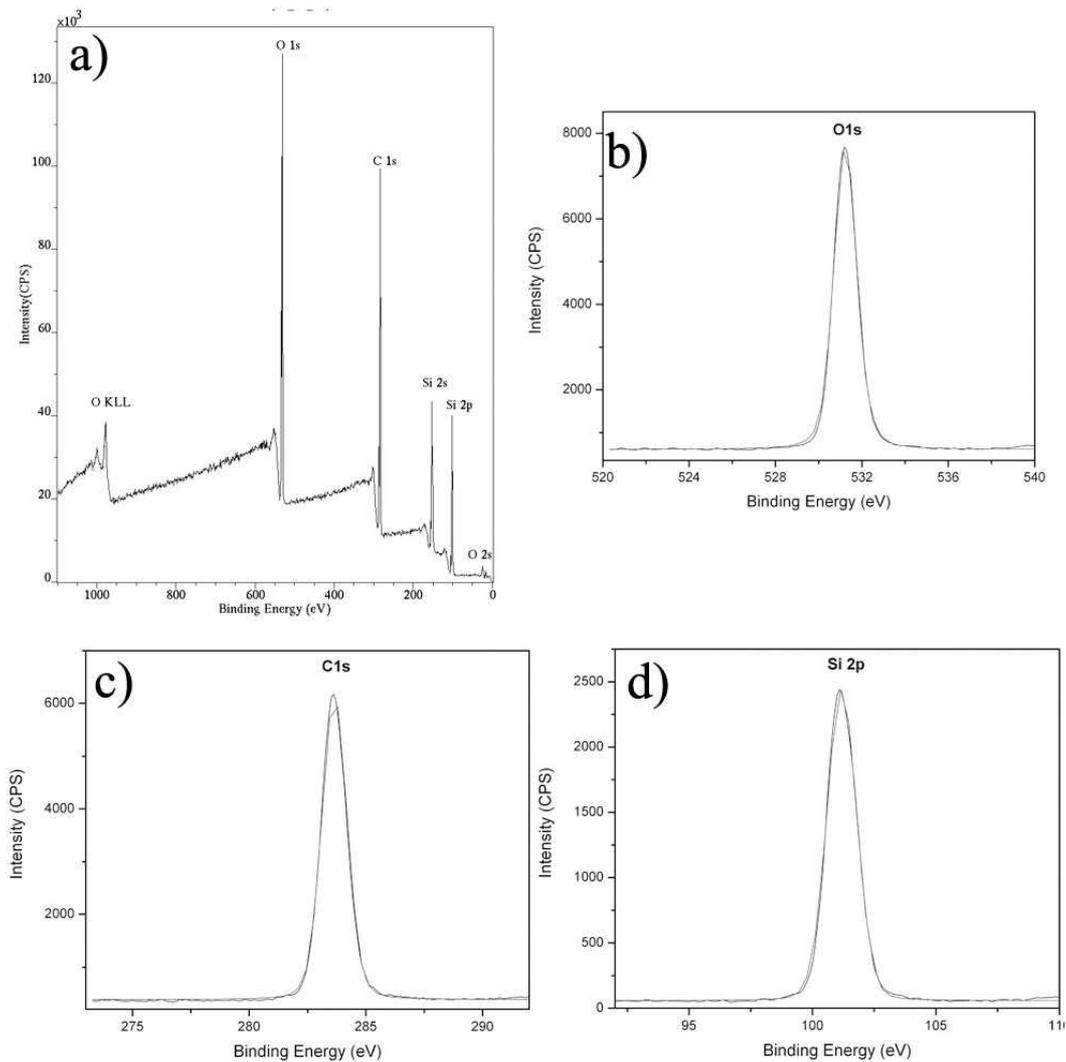


Figure III-17: Spectres XPS réalisés sur un échantillon dont la surface montre la présence d'une grande densité de nanofils de SiC. Les paramètres de croissance en plasma de  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  sont une puissance micro-onde de 3000W et une pression du gaz de 25 mbar: a) Spectre général montrant les différents éléments qui existent à l'extrême surface de l'échantillon b) Spectre détaillé de l'oxygène O1s c) Spectre détaillé du carbone C1s d) Spectre détaillé du silicium Si2p

Le spectre général montre la présence de 3 éléments constituant l'extrême surface de notre échantillon. Le pic majoritaires correspond au carbone C1s et représente 54,2 pourcent atomique du signal. Quand aux deux autres pics, ils sont attribués à l'oxygène O1s et le silicium Si2p respectivement et représentent 23,88 % atomique et 21,91 % atomique respectivement. Le pic de carbone est situé à 283,4 eV, celui de l'oxygène à 531,2 eV et 101 eV pour le silicium.

Pour obtenir un spectre mieux résolu en énergie nous avons effectué pour chacun des trois éléments, une acquisition dans la zone d'énergie correspondante à chacun d'eux. Les figures III-17 (b), (c) et (d) montre les résultats.

Après soustraction du bruit de fond suivant la méthode de Shirley, et déconvolution du signal suivant une fonction lorentzienne-gaussienne du spectre O1s deux composantes ont pu être trouvées. Un pic principal situé à 531,2 eV représente 92,3% atomique et est attribué à une liaison de l'oxygène avec le silicium O-Si. Le pic secondaire situé à 533,7 eV est attribué à une liaison de l'oxygène avec l'hydrogène O-H.

L'étude du pic C1s (figure II-17 (c)) après traitement (soustraction du bruit + déconvolution) montre la présence d'un pic principal attribué à une liaison Si-C. Ce pic situé à 283,5 eV représente quasiment 100% du signal. Dans la littérature, les valeurs d'une liaison Si-C trouvées dans le cadre de la croissance de SiC s'étalent de 282,5 eV à 283,7 eV. Le dernier spectre détaillé qui concerne le Si2p est représenté à la figure III-17 (d). Sa déconvolution donne un pic unique majoritaire situé à 101,1 eV. Ce pic est attribué à une liaison Si-C. Les travaux de Yang et al [Yang2006] sur la croissance de nanofils de SiC par recuit sous atmosphère de H<sub>2</sub> d'une mince couche polycristalline de SiC montre que ces nanofils sont de type bêta-SiC. L'analyse XPS réalisée sur leurs échantillons révèle la présence dans le spectre détaillé du Si2p un pic situé à 101,4 eV et attribué à la liaison du Si avec le carbone. D'autres travaux [Kang2004] sur la croissance de nanofils de bêta-SiC montrent des valeurs similaires attribuées à la liaison Si-C, qui varie autour de 101,4 eV. L'étude XPS de notre échantillon montre qu'à sa extrême surface (10nm) nous sommes en présence essentiellement de carbure de silicium de type bêta-SiC. Par la suite nous avons entrepris une analyse structurale pour préciser la nature des tubes observés. Elle sera détaillée dans les paragraphes suivants.

Intéressons nous maintenant à l'analyse des spectres XPS de l'échantillon B élaboré à une densité de puissance plus importante (300W, 35mbar) et correspondant à une plus faible densité de nanofils à sa surface. Le spectre général obtenu est représenté à la figure III-18 (a).

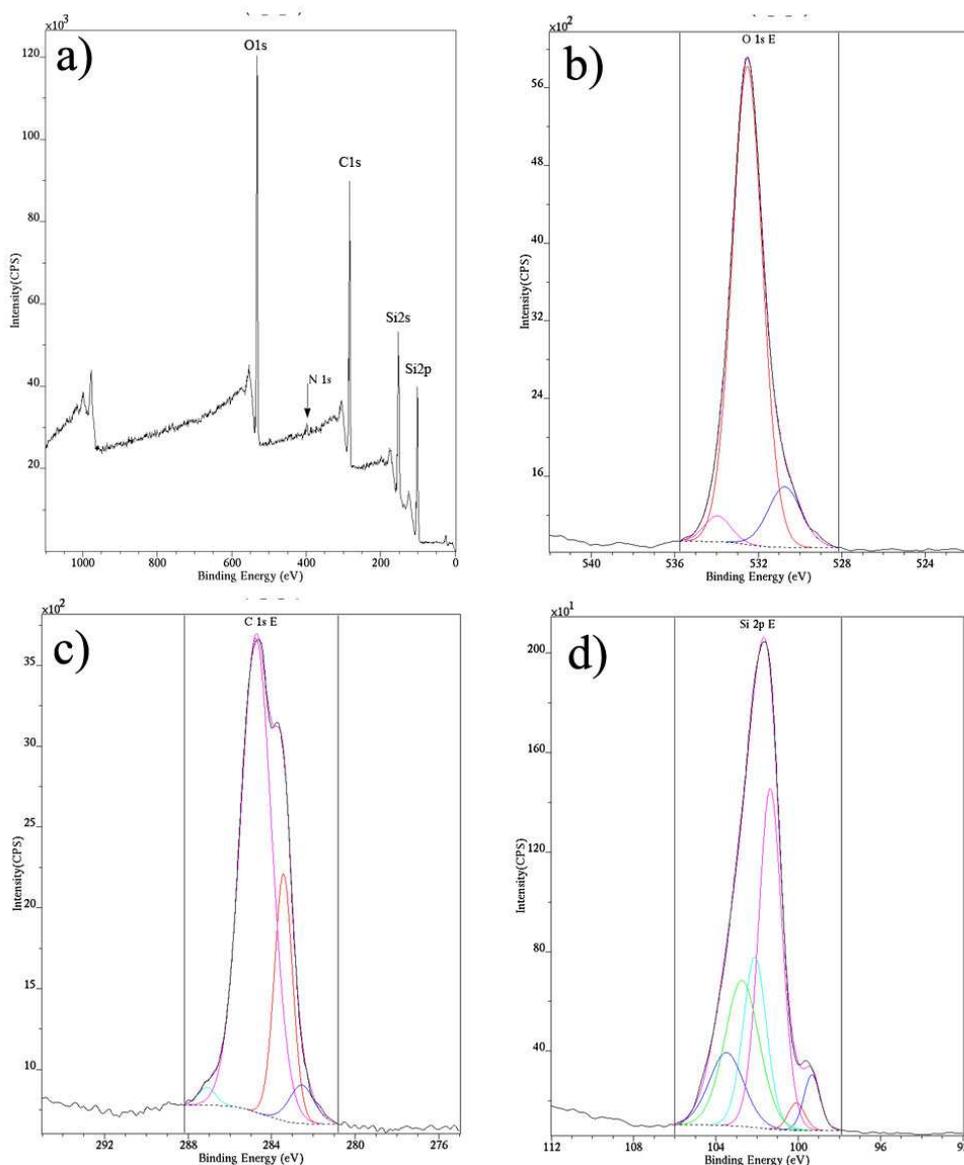


Figure III-18: Spectres XPS réalisés sur un échantillon dont la surface montre la présence d'une grande densité de nanofils de SiC. Les paramètres de croissance en plasma de  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  sont une puissance micro-onde de 3000W et une pression du gaz de 25 mbar. a) Spectre général montrant les différents éléments qui existent à l'extrême surface de l'échantillon b) Spectre détaillé de l'oxygène O1s c) Spectre détaillé du carbone C1s d) Spectre détaillé du silicium Si2p

Les éléments détectés sont les mêmes que pour l'échantillon A, à savoir le carbone, l'oxygène et le silicium. Le pic majoritaire est toujours celui du carbone avec un pourcentage légèrement inférieur (46,2% atomique). La part du silicium Si2p est augmentée et passe à 28,66 % atomique. Elle peut être due au fait que moins de nanofils existent à la surface de l'échantillon et que le substrat gravé est alors mieux détecté. L'oxygène O1s reste quasiment stable avec 25% atomique.

Comme pour l'échantillon A un spectre détaillé de chacun de ces éléments a été effectué. Les

courbes acquises sont représentées sur les figures III-18 (b), (c), et (d).

Le pic relatif à O1s (figure III-18 (b)) montre la présence d'un pic principal situé à 532,3 eV que l'on pourrait attribuer à une liaison O-H et qui représente 80% du signal. Le deuxième pic qui est situé à 531 eV correspond à une liaison de l'oxygène avec le silicium. Il est représenté 13 % du signal. Le dernier pic minoritaire est lui attribué à une pollution, et correspond à une liaison H-O.

Le spectre détaillé de la partie C1s montre globalement un ensemble de deux pics, contrairement au pic bien défini de Si-C observé sur l'échantillon précédent. Rappelons que l'échantillon précédent est réalisé sous 25mbar de pression et l'échantillon présent sous 35 mbar. Le pic correspondant à la liaison Si-C de l'échantillon présent ne représente plus que 28 % du pic C1s et le restant (72%) correspond à une liaison C-C. La liaison C-C est située à 284,5 eV.

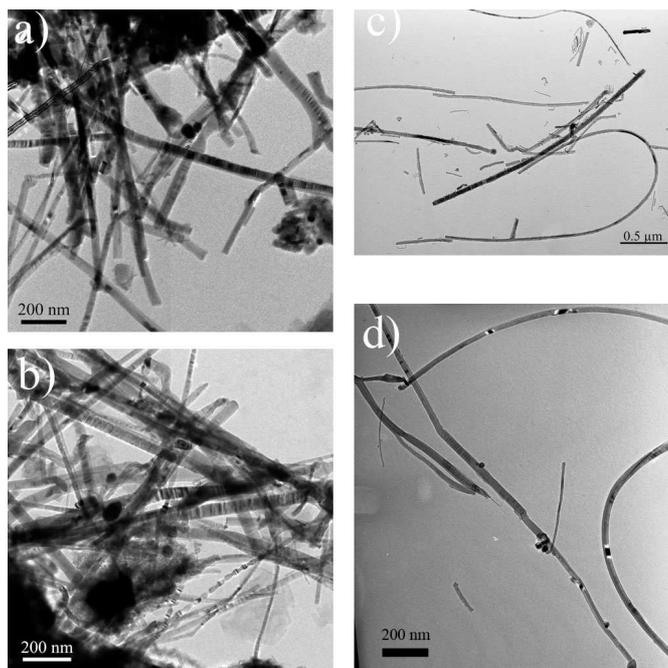
Le spectre détaillé de la partie Si2p est également modifié. Après déconvolution, trois pics principaux peuvent être détectés. Le premier correspond au silicium pur et représente 7% du signal. Le pic détecté (Si2p 3/2) est situé à 99,4 eV. La deuxième composante est celle du silicure de carbone, elle correspond donc à la liaison Si-C observé également par d'autres auteurs [Kang2004, Ying2004] dans le cadre de la croissance de nanofibres de SiC. La position du pic est situé à 101,3 eV et représente 58% du signal. La dernière composante est attribuée à la présence de SiO<sub>2</sub> sur la surface de l'échantillon. La position du pic correspondant à la double liaison du Si avec O est située à 102,7 eV. Sa part du signal est de 35 pourcent atomique. Les micrographies MEB de ces deux échantillons présentées plus haut dans le texte, montrent une différence au niveau de la densité des nanofils. L'échantillon élaboré à 25mbar présente une forte densité de nanofils. Son analyse en XPS met en évidence la détection de ces fils. Quant à celui élaboré à 35 mbar, il présente une surface moins chargée en nanofils. Son analyse en XPS montre en plus de la présence de bêta-SiC, la présence de silicium pur ainsi que du dioxyde de silicium à la surface de l'échantillon. Ceci étant conforme à ce que l'on observe en MEB.

Les nanofils observés ont été ensuite analysés avec un microscope électronique à transmission à haute résolution pour une étude plus approfondie de leur structure.

#### ***III.3.4. Etude Structurale des nanofils de SiC obtenus***

Afin d'étudier la microstructure ainsi que la morphologie des nanofils observés, les échantillons ont été passés au TEM qui est couplé à un système d'analyse chimique EDXS. L'analyse chimique est intéressante car elle peut être réalisée très localement sur des zones qui nous intéressent.

L'étude des micrographies TEM de l'ensemble des échantillons en fonction de la pression ne montre pas de différences structurales notoires. Plusieurs types de structures existent sur le même échantillon et à différentes pressions. Pour cela, dans la suite de ce paragraphe nous montrerons les structures des tubes sans les associer à la pression d'élaboration. A la figure III-19 nous représentons quelques micrographies TEM de deux échantillons à deux pressions différentes. Le diamètre des nanostructures est relativement homogène et est compris entre 20 et 50nm.



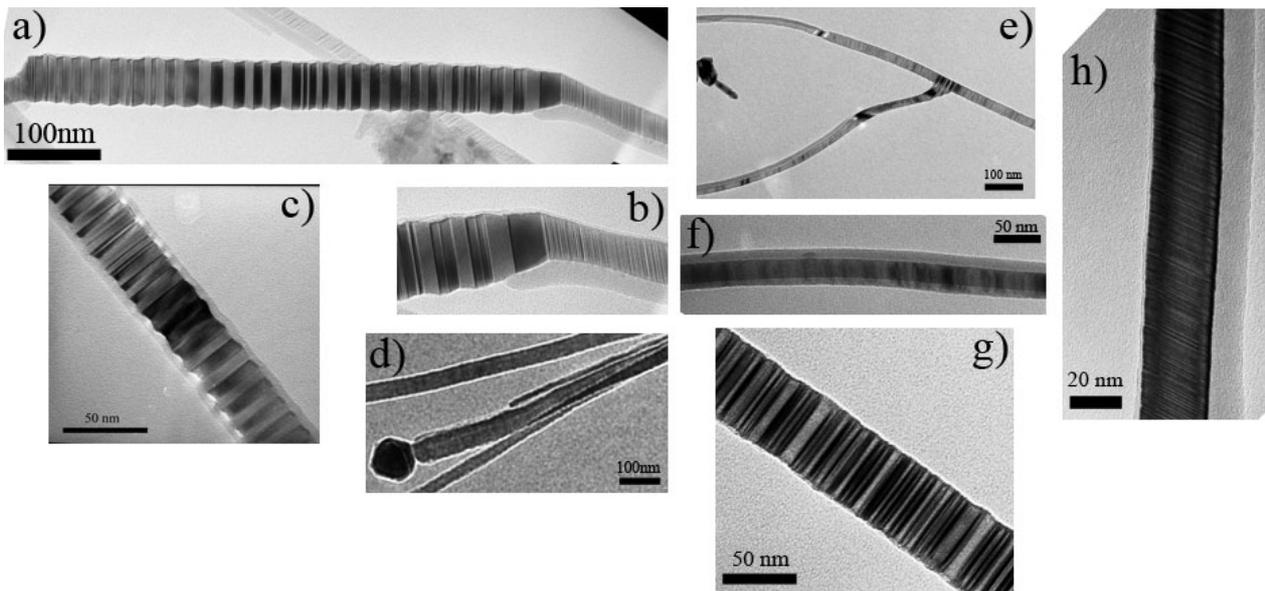
*Figure III-19: Micrographies TEM à grand agrandissement (vu globale) obtenues sur deux échantillons à deux densités de puissance de puissance différentes. a) et b) ont été élaborés après un prétraitement habituel sous une pression de 25mbar et une puissance de 300W . Pour c) et d) la pression est de 35mbar.*

Après une statistique réalisée sur une trentaine de nanostructures, la valeur moyenne calculée est de 30nm. La longueur de ces nanofils est estimée à plusieurs dizaines de micromètres, ce qui montre que ces structures possèdent un facteur de forme assez important, supérieur à 1000. Certains nanofils présentent des défauts d'empilement. L'existence des défauts d'empilements dans les nanofils de carbure de silicium est connue et s'avère ne pas dépendre de la technique d'élaboration [Iwata2003, Seo1996, Choi2000].

Pour une étude plus précise de la structure de ces nanofils, les échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à transmission. A la figure III-20, nous avons représenté une série de micrographie de deux échantillons élaborés à deux pressions différentes (25mbar et 35mbar). La

structure des fils s'avère ne pas dépendre de la pression dans la gamme de pression utilisée dans notre réacteur. Plusieurs types de nanofils existent sur le même échantillon et à différentes pressions. Il est difficile d'attribuer une caractéristique donnée ou une tendance de structure à basse ou à haute pression.

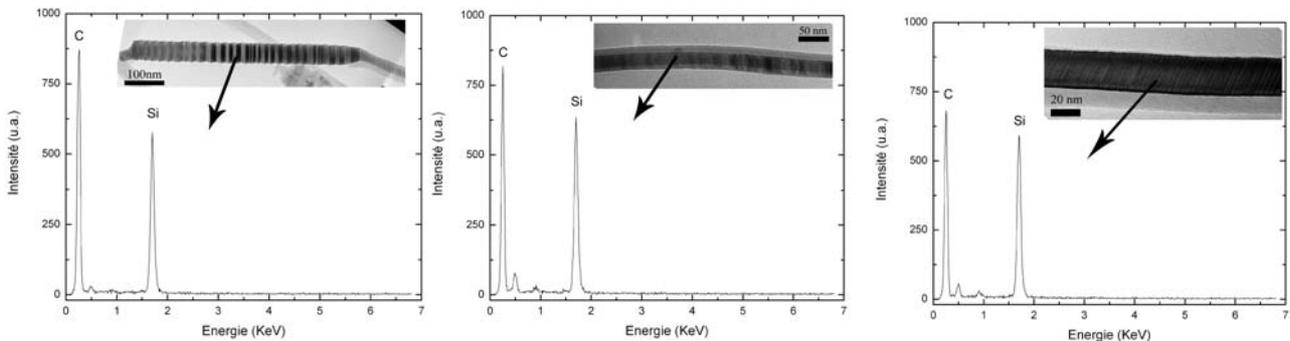
La figure III-20 montre que tous les nanofils ne possèdent pas systématiquement des défauts d'empilements. Les défauts d'empilement ne sont pas toujours perpendiculaires à l'axe de croissance et ne sont pas réguliers. L'épaisseur des bandes sombres et claires peut varier. Des changements de directions peuvent également être observés.



*Figure III-20: Ensemble de micrographies TEM obtenues sur deux échantillons à deux densités de puissance différentes. a), b), c), et d) montrent les nanofils de SiC obtenus sur un échantillon élaboré pendant 45 minutes dans un plasma de  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  sous une pression de 25 mbar et une puissance de 300 W. e), f), g), h), correspondent à une pression d'élaboration différente (35 mbar).*

Par ailleurs, les nanofils sont constitués d'un coeur pouvant présenter des défauts structuraux importants de type défauts d'empilement et d'une gaine dont il est difficile de connaître sa composition à ce stade. Une morphologie similaire de ces structures élaborées dans des conditions similaires aux nôtres a été observée par d'autres auteurs [Kang2004, Liang2000]. D'après la littérature, la gaine qui entoure les nanofils de SiC peut être constituée d'un oxyde de silicium amorphe [Li2001, Lu1999, Liang2000, Sun2002, Baek2006], d'une couche de carbone amorphe [Kang2004, Shen2003] ou de graphite [Ye2005]. A l'extrémité de certains nanofils nous observons une particule catalytique. Ceci fait penser à une croissance de type VLS.

Afin de connaître la composition chimique des nanofils nous avons réalisé un spectre EDXS sur un des fils présentant des défauts d'empilement ainsi que sur un fil sans défauts. Le résultat est montré à la figure III-21.



*Figure III-21: Spectres EDXS réalisés sur deux types de nanofils observés sur deux échantillons élaborés à deux densités de puissances différentes. Quelque soit la nature du nanofils de SiC, les trois spectres montrent une similitude au niveau de la composition chimique des nanofils. La première image (extrême gauche) correspond à un nanofil ayant des défauts d'empilement. Il a été élaboré sous 25mbar et 300W. L'image du centre, montre un nanofil ayant un coeur sans défaut et est entouré d'une gaine. La pression d'élaboration correspondante est de 25mbar et la puissance de 300W. La dernière image (extrême droite) représente un nanofil de SiC, observé sur le même échantillon que celui du centre, dont les bandes claires et sombres sont rapprochées et ne sont pas perpendiculaire à l'axe de croissance du nanofil.*

L'ensemble des spectres est quasiment identique pour les structures avec ou sans défauts. Il est constitué d'un pic principal (autour de 85 % du signal) situé à 0,277keV et est attribué au carbone. Le deuxième pic majoritaire (autour de 12%) est situé à 1,70 keV et est attribué au silicium. Un dernier pic minoritaire est celui de l'oxygène. Pour le premier spectre de la figure III-21 le pourcentage de carbone est de 87,96 % atomique du signal, le pic de silicium quand à lui représente 10,53 % et celui de l'oxygène 1,51%. L'importante quantité de carbone présente, représentée par le ratio du pourcentage atomique Si : C = 10,6 : 88 indique que la gaine est plutôt constituée de carbone que d'un oxyde de silicium surtout qu'aucune source d'oxygène n'a été introduite dans le réacteur pendant le dépôt. La petite part d'oxygène détectée peut être due à l'oxygène de contamination ou bien à la composition  $\text{SiO}_x$  de la gaine du nanofil comme observé par Liang et al [Liang2000]. Une part du carbone peut également provenir de la grille.

Nous avons ensuite pris l'échantillon élaboré à 25 mbar de pression et 300W de puissance et nous avons réalisé sur deux nanofils différents, l'un présentant des défauts d'empilement, l'autre sans défauts, un cliché de diffraction SAED. Le résultat est présenté à la figure III-22.

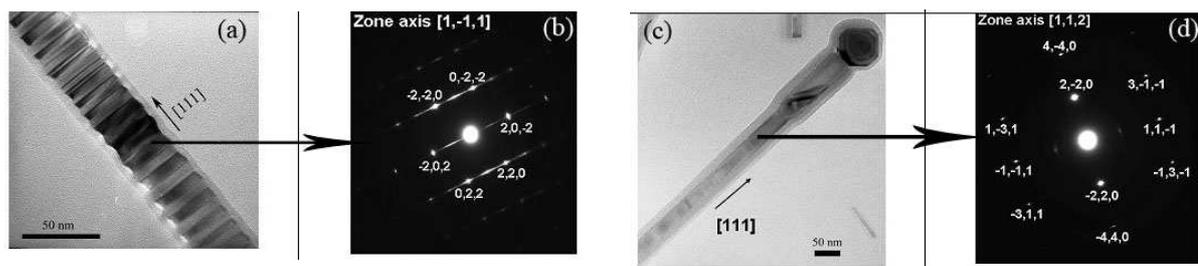


Figure III-22: Les défaut d'empilements observés en a) sur le nanofil de SiC entraîne des bandes électroniques dans le cliché b) de diffraction. Un nanofil pourvu de défauts d'empilement c) montre un cliché de diffraction d), dont l'indexation correspond également à du béta-SiC, ayant des spots donc une structure mieux définie.

Les défauts d'empilement reconnus par l'alternance de bandes sombres et claires (figure III-20) et qui représentent une structure désordonnée du matériau, entraînent dans le cliché de diffraction comme le montre la figure III-22 des stries de diffraction électronique. L'indexation de ce cliché, montre que le coeur du nanofil est constitué d'une phase cristalline de beta-SiC cubique et que les bandes sombres et claires sont orientées suivant la direction [111]. Comme illustré par plusieurs auteurs [Wang1992, Pickard1991] les bandes de diffractions étant toujours perpendiculaires aux plans des défauts d'empilement  $\{111\}$ , les nanofils croissent principalement suivant la direction [111]. Le même type de cliché de diffraction correspondant à de nanofils de SiC à été observé par plusieurs auteurs Liang et al. [Liang2000], Hao et al. [Hao2006], et Seo et al. [Seo1996]. Le cliché relatif au nanofil sans défauts, figure III-22, montre des spots et ne présentent plus de bandes. Ceci indique que le matériaux est mieux structuré et cristallisé. L'indexation du cliché indique toujours la présence de carbure de silicium sous forme beta-SiC. Une analyse structurale plus précise a été réalisée sur ces nanofils par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR). Elle permettra de connaître la composition de la gaine qui entoure le nanofil de SiC.

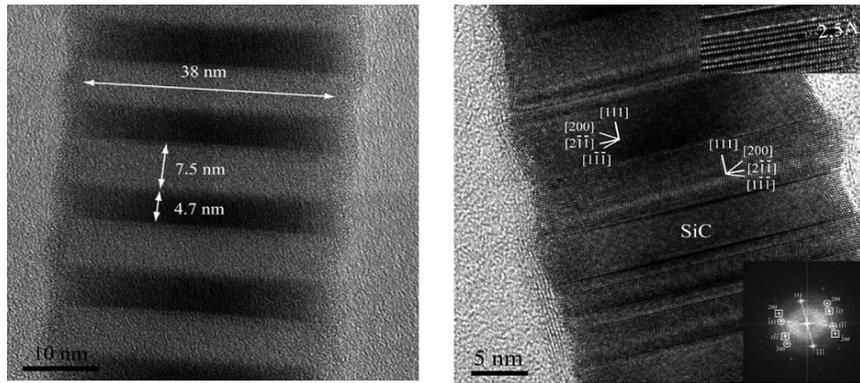


Figure III-23: La figure a) correspond à une micrographie HRTEM montrant l'espacement des bandes sombres et claires sur un nanofil de SiC de 38 nm de diamètre, présentant des défauts d'empilement. La partie b) montre la structure cristalline du nanofil. La distance entre les interplans est de 2,51 Å valeur caractéristique du  $\beta$ -SiC. La transformée de Fourier réalisée sur le coeur du nanofil est représentée dans l'insert en à droite bas dans l'image. La structure est cristalline et l'axe décroissance est [111]. Les micrographies correspondent à l'échantillon élaboré sous 25mbar et 300W.

La figure III-23 (a) présente un cliché METHR d'un nanofil de 38 nm de diamètre, représentatif de l'échantillon. L'épaisseur de la bande claire est de 7,5 nm et celle de la bande sombre 4,7 nm. Sur la figure III-23 (b), le nanofil présente une structure cristalline homogène avec des distances interplans de 2,51 Å caractéristiques du  $\beta$ -SiC. L'axe de croissance principal est orienté [111]. Néanmoins, ces nanofils peuvent aussi présenter des défauts structuraux importants de type fautes d'empilement. Sur la Figure III-23 (b), ces défauts structuraux sont clairement mis en évidence par METHR. On note que ces défauts d'empilement ne sont pas réguliers et ponctuels. La transformée de Fourier de la zone encadrée maclée (insert en bas à droite de la figure III-23 (b)) a été calculée à l'aide de DigitalMicrograph<sup>TM</sup>. Elle montre l'axe de croissance principal ainsi que la structure cristalline du nanofil de SiC. L'énergie de surface des plans {111} dans les structures de  $\beta$ -SiC étant bien inférieurs aux autres plans, il est généralement accepté que les nanofils de  $\beta$ -SiC croissent facilement suivant la direction [111] pour minimiser leur énergie de formation. Ceci explique que les défauts d'empilement s'insèrent facilement dans les plans {111} [Thomas1965, Pickard1991, Seo1996]. Par ailleurs, comme illustré par la figure III-24 ces nanofils possèdent deux caractéristiques importantes : une nature hétérogène avec la présence d'un cœur cristallin de  $\beta$ -SiC d'un diamètre régulier de 30 nm recouvert par une couche d'une épaisseur relativement homogène de 2 à 3nm. Cette couche a été analysée et s'apparente à un carbone graphite désordonné constitué d'un empilement de 3 à 6 plans graphitiques globalement alignés selon l'axe de la nanofibre. La valeur de la distance interplanaire calculée et qui correspond bien à de plans graphitique vaut 3,4 Å.

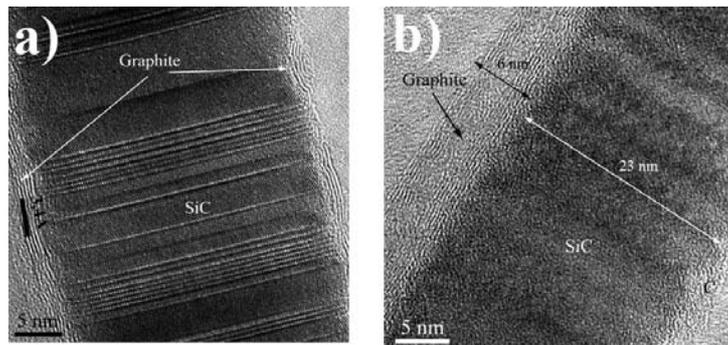


Figure III-24: Micrographies HRTEM montrant la structure du nanofil de SiC ainsi que la composition de la gaine. a) Le nanofil est constitué d'une gaine en graphite dont on voit bien les plans. La distance entre les plans mesurée est de  $3,4 \text{ \AA}$  et correspond au graphite. b) Le nanofil est entouré d'une gaine de graphites de  $6 \text{ nm}$  d'épaisseur. Les paramètres d'élaboration de cet échantillon sont  $25 \text{ mbar}$  et  $300 \text{ W}$ .

Notons que tous les nanofils ne présentent pas de gaines homogènes de plans graphitiques. L'épaisseur de la gaine observée peut varier comme l'illustre la figure III-25.

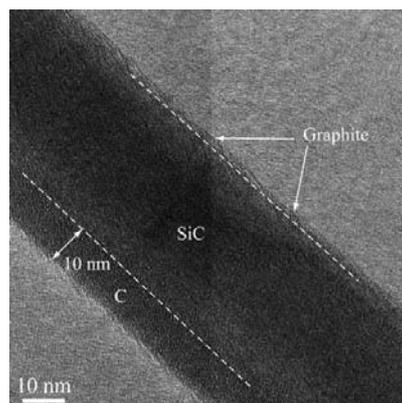


Figure III-25: Micrographie HRTEM d'un nanofil de SiC entouré d'une part par une faible épaisseur de graphite (quelques plans) et d'autre part de  $10 \text{ nm}$  de carbone. Il s'agit toujours du même échantillon ( $25 \text{ mbar}$ ;  $300 \text{ W}$ ).

D'autre part les nanofils de SiC observés peuvent présenter une nanoparticule sphérique à leurs extrémités comme observé précédemment. La composition chimique de cette particule a été analysé par EDXS. Le spectre obtenu et représenté à la figure III-26 montre la présence de trois éléments le carbone, le silicium, et le fer.

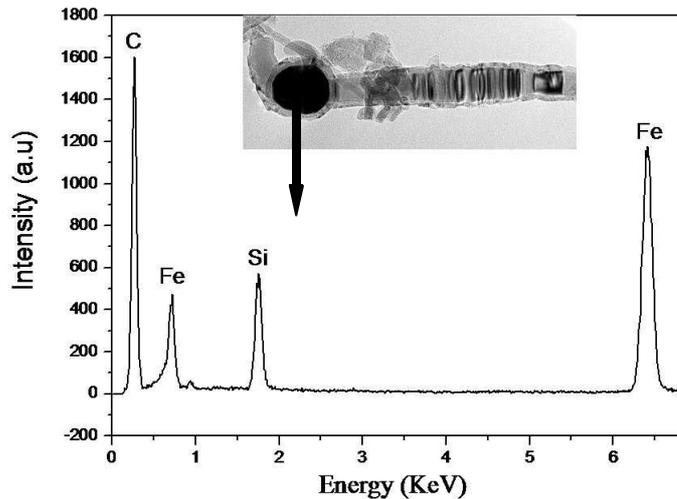


Figure III-26: Cliché de EDXS réalisé sur la particule observée à l'extrémité du nanofil de SiC montrant la présence de fer, carbone et silicium. Le carbone majoritaire (80% du signal) correspond à la gaine qui entoure la particule mais peut également provenir de la grille utilisée pour observer les structures au TEM. Il est difficile de connaître la vraie composition de la particule.

Le carbone étant l'élément majoritaire, il représente 80 % atomique du signal, le fer représente 13 % et le silicium 7 %. Lors de l'analyse de la phase de pré-traitement (paragraphe III.3.1.) nous avons trouvé que le fer ne réagissait pas avec le silicium pour former un siliciure de fer comme souvent illustré dans la littérature, et que la couche est essentiellement formée de carbure de silicium et de silicium. La réelle composition de la particule de fer est difficile à connaître vu qu'elle est entourée d'une couche de carbone et qu'elle est à l'extrémité d'un nanofil de SiC. Elle peut être constituée uniquement de fer mais aussi de carbone, fer et silicium. Notons que la croissance de nanofils de SiC sans catalyseur, ni pré-traitement n'a pas été possible dans notre réacteur.

Aucun nanofil n'a été obtenu. Vu que la particule se situe à l'extrémité du nanofil, la croissance supposée est de type "Tip growth".

La confrontation entre l'étude bibliographique et l'ensemble des résultats obtenus nous permet d'envisager l'hypothèse d'un mécanisme de croissance suivant le modèle Vapor – Liquid–Solid (VLS) pour expliquer la croissance des nanofils SiC ayant une particule catalytique à leur extrémité. Ce mécanisme a été cité par plusieurs auteurs [Honda2003, Li2002, Li2001].

En effet, la croissance de nanofils par la technique Vapeur-Liquide-Solide (VLS) a été largement étudiée et découle des premières études réalisées dans les années 60 pour la synthèse de "whiskers" de silicium [Wagner1970, Wagner1964]. Lieber et al. [Morales1998, Duan2000, Duan2000a] ont été les premiers à montrer que le mécanisme VLS pouvait être employé pour la synthèse de nanofibres. La croissance de nanofils par VLS nécessite l'usage d'un catalyseur métallique.

Nous pouvons envisager dans notre cas que les particules catalytiques qui servent d'amorceurs à la croissance ont été élaborées lors de la phase de pré-traitement. Il est difficile de connaître exactement la composition de ces particules. Le cliché EDXS réalisé montre la présence de C, Si et Fe. Le carbone majoritaire provient très probablement de la gaine qui entoure la nanoparticule, de la grille d'observation, et peut être d'une partie de la particule. La particule peut également être constituée que de fer. Par ailleurs, l'élément de croissance souhaité (SiC) doit être bien évidemment soluble dans le catalyseur.

Lors de la croissance et dans un premier temps, le catalyseur est mis en présence d'une phase gazeuse contenant un précurseur du matériau souhaité. Le choix du précurseur gazeux utilisé dans notre étude est un mélange de méthane/hydrogène avec un taux fixe de 10:90. Quand au silicium, il se présente sous forme solide et est transformé lors de la croissance et sous l'effet du plasma en phase gazeuse. L'avantage de notre technique de croissance est l'utilisation du substrat comme précurseur de silicium et la non nécessité d'avoir une source gazeuse de silicium qui est souvent lourde à mettre en oeuvre. Dans un deuxième temps, le carbone provenant de la décomposition du précurseur gazeux dans le plasma et le silicium provenant du substrat se dissolvent dans le catalyseur et forment un alliage liquide. Au point de sursaturation du carbone et du silicium dans le liquide, un solide commence à précipiter et la croissance se poursuit à l'interface solide – liquide par des étapes de sursaturation-précipitation successives jusqu'à épuisement de la phase liquide.

Le schéma général du mécanisme de croissance est montré à la figure III-27.

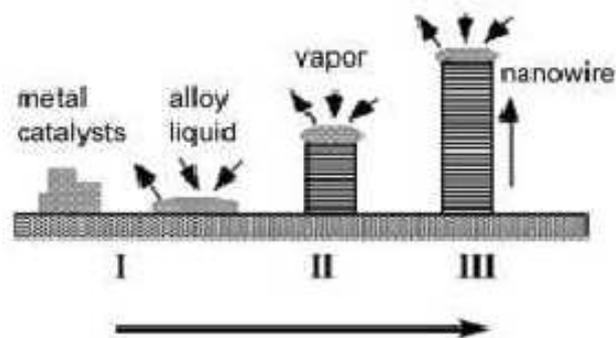


Figure III-27: Schéma décrivant la croissance d'un nanofil selon le mécanisme VLS [Wu2001]

Ce mécanisme est utilisé par Zhou et al. pour décrire la croissance de nanofils de SiC à partir de SiO (g), de méthane, CH<sub>4</sub> (g), et d'une nanoparticule de fer [Zhou2000].

Il est important de noter que le diamètre des nanofils est directement lié à la taille de la particule catalytique et que la présence d'une particule résiduelle à l'une des extrémités du nanofil constitue une caractéristique de ce modèle.

### ***III.4. Conclusion***

Dans ce chapitre nous avons décrit un procédé de croissance simple et original mis au point pour la réalisation de nanofils de SiC en grandes quantités et avec une grande pureté. Le procédé de synthèse qui est basé sur la PECVD présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes décrites dans la littérature. Son originalité réside dans sa simplicité mais surtout dans le fait que l'apport en silicium nécessaire à la fabrication de ces nanofils provient du substrat lui-même et qu'aucun gaz « source » n'a été utilisé (gaz souvent nécessitant des mesures de sécurité car ils sont dangereux et coûteux) dans le procédé. L'avantage de cette méthode est également la croissance des nanofils à une température relativement basse (900°C).

La croissance des nanofils de SiC nécessite dans notre procédé un catalyseur (fer dans le cadre de cette thèse). Une phase de prétraitement est alors nécessaire afin de nanostructurer la surface du catalyseur en particules catalytiques. Cette étape se fait dans le même réacteur sous plasma d'hydrogène avec des conditions optimales que nous avons déterminées pour la croissance de nanofils de SiC. La modification des conditions peut conduire à la croissance d'autres types de nanostructures carbonées tels que les nanotubes ou les nanomurs de carbone avant la fabrication des nanofils de SiC. Les nanofils obtenus ne nécessitent pas une étape de purification comme souvent observé dans la littérature. Ils sont constitués d'un nanocable de béta-SiC entouré d'un revêtement de nature graphitique d'épaisseur de quelques nanomètres. Les nanocables de SiC observés peuvent être maclés ou ne pas présenter de défauts d'empilement. Leurs longueurs assez importantes leur confèrent des facteurs de forme très élevés.

Certains nanofils de SiC présentent à leurs extrémités une particule catalytique dont le diamètre est proche de celui du nanofil. Son analyse par EDXS montre qu'elle est formée de fer, carbone et silicium. La partie sondée dans cette technique ne concerne pas que la particule mais aussi son entourage. Comme elle est entourée d'une couche de carbone et du nanofil de SiC, il est difficile de connaître la vraie constitution de cette nanoparticule.

Pour expliquer la croissance de ces nanofils de SiC le mécanisme reposant sur une croissance de type Vapeur\_Liquide-Solide a été proposé.

## *Références*

[Alekseev1987]: Alekseev, Yu, Frank-Kamenetskaya, O., Sov. Phys. Crystallo. (English translation) 32 624 (1987)

[Baek2006] Y. Baek, Y. Ryu, K. Yong, Mater. Sci. and Eng. 26 (2006) 805

[Bhatnagar1993]: M. Bhatnagar, B.J. Baliga, IEEE Trans. Electron Devices 40 (1993) 645.

[Braumhauer1912]: H. Braumhauer, Uber die kristalle des Carborundum Z. Kryst., 50, (1912), 33-39

[Choi2000] H.-J. Choi, J.-G. Lee, Ceramics International 26 (2000) 7

[DeAngelis1991]: B.A. De Angelis, C. Rizzo, S. Contarini, S.P. Howlett, Applied Surface Science, **51** 177-183 (1991)

[Duan2000]: X. Duan, C. M. Lieber, Adv. Mater. 12 298–302 (2000)

[Duan2000a]: X. F. Duan, C. M. Lieber, J. Am. Chem. Soc. 122 188-189 (2000)

[Finster1990] Finster J., Klinkenberg E.-D., Heeg J Vacuum **41**, 1586 (1990)

[Finster1990] Finster J., Klinkenberg E.-D., Heeg J Vacuum **41**, 1586 (1990)

[Fisher1990]: G.R. Fisher, P. Barnes, Philosophical magazine B, Vol 61 (1990), n°2 pp 217-236

[Fisher1995]: A. Fisher, B. Schroter, W. Richter, Appl. Phys. Lett. 66 (23) (1995) 3182.

[Gallego1991]: J. M. Gallego, R. Miranda, J. Appl. Phys. **69** (3) 1377 (1991)

[Galuska1988]: A.A. Galuska, J.C. Uht, N. Marquez J. Vac. Sci. Technol. A **6** 110 (1988)

- [Gao2002] Y. H. Gao, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, *J. Mater. Sci.*, 2002, 37, 2023-2029
- [Honda2003] S. I. Honda, Y. G. Baek, T. Ikuno, H. Kohara, M. Katayama, K. Oura, and T. Hirao, *Appl. Surf. Sci.* 212 /213, 378 (2003).
- [Hao2006] Y. J. Hao, G. Q. Jin, X. D. Han, and X. Y. Guo, *Mater. Lett.* 60, 1334 (2006).
- [Igarashi2004]: S. Igarashi, M. Haraguchi, J. Aihara, T. Saito, K. Yamaguchi, H. Yamamoto, K. Hojou, *Journal of Electron Microscopy* **53** (3) 223 (2004)
- [Itoh1997]: A. Itoh, H. Matsunami, *Critical Review in Solid State and Materials Sciences* Vol 22(2) (1997) 111-197
- [Iwata2003] H.P. Iwata, U. Lindefelt, S. Oberg, P.R. Briddon, *Physica B* 340-342 (2003) 165
- [Kang2004] B.-C. Kang, S.-B. Lee, J.-H. Boo, *Thin Solid Films* 464-465 (2004) 215
- [Kholmanov2003]: I. N. Kholmanov, A. Kharlamov, E. Barborini, C. Lenardi, A. Li Bassi, C. E. Bottani, C. Ducati, S. Maffi, N. V. Kirillova, P. Milano *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2003, 2, 453- 456
- [Knippenberg1963]: W. F. Knippenberg, *Philips Res. Reports*, 1963, 18, 161-274
- [Lambrecht1997]: W. R. L. Lambrecht, S. Limpijumnong, S. N. Rashkeev, B. Segall, *Phys. Status Solidi B*, 1997, 202, 5-33
- [Li2001] Y.B. Li, S.S. Xie, X.P. Zou, D.S. Tang, Z.Q. Liu, W.Y. Zhou, G. Wang, *J. Crystal Growth* 223 (2001) 125
- [Li2001a]: Y. Li, S. Xie, B. Wei, G. Lian, W. Zhou, D. Tang, X. Zou, Z. Liu, G. Wang, *Solid State Commun.*, 2001, 119, 51-53
- [Li2002]: J.C. Li, C.S. Lee, S.T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 355 (2002) 147.
- [Li2002a]: Y. Li, S. Xie, W. Zhou, L. Ci, Y. Bando, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 356, 325-330

- [Li2003] Z. J. Li, H. J. Li, X. L. Chen, A. L. Meng, A. L. Meng, K. Z. Li, Y. P. Xu, L. Dai, Appl. Phys. A-Mater, 2003, 76, 637-640
- [Liang2000]: C.H. Liang, G.W. Meng, L.D. Zhang, Y.C. Wu, Z. Cui, Chem. Phys.Lett. 329 (2000) 323
- [Lu1999] Q. Lu, J. Hu, K. Tang, Y. Qian, G. Zhou, X. Liu, J. Zhu, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 507
- [Meng2000]. G. W. Meng, Z. Cui, L. D. Zhang, F. Philipp, J. Cryst. Growth, 2000, 209, 801-806
- [Mirgorodsky1995] Mirgorodsky, A.P., Smirnov, M.B., Abdelmounim, E., Merle, T. and Quintard, P.E., Phys. Rev., B 52, (1995), 3993-4000.
- [Mizokawa1986]: Y. Mizokawa, K.M. Geib, C.W. Wilmsen J. Vac. Sci. Technol. A 4, 1696 (1986)
- [Morales1998]: A. M. Morales, C. M. Lieber, Science 279 208-211 (1998)
- [Niu 2008]: J. J. Niu, J. N. Wang and N. S. Xu, Solid State Sciences, 10 618-621 (2008)
- [Pickard1991] S. M. Pickard et B. Derby, J. Mater. Res. 26, 6207 (1991).
- [Seeger2000]: T. Seeger, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, Adv. Mater., 2000, 12, 279-282
- [Seo1996] W. S. Seo, K. Koumoto, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1777
- [Shen2003] G. Shen, D. Chen, K. Tang, Y. Qian, S. Zhang, Chem. Phys. Lett. 375 (2003) 177
- [Sherwood1990]: P.M.A. Sherwood "Data analysis in XPS and AES, in practical surface analysis Vol I – Auger and X-ray photoelectron analysis" D. Briggs and M.P. Seah, Editors, John Wiley and Sons, Chichester, p 555-586 (1990)
- [Shi2000]: W. Shi, Y. Zheng, H. Peng, N. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, J. Am. Chem. Soc., 2000, 83, 3228-3230
- [Shirley1972]: D.A. Shirley, Phys. Rev. B 5 4709 (1972)

- [Singjai2002]: P. Singjai, A. Womgjamras, L. D. Lu, T. Tunkasiri, Chem. Phys. Lett., 2002, 366, 51-55
- [Smith1984]: K.L. Smith, K.M. Black J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 744 (1984)
- [Sun2002] X.-H. Sun, C.-P. Li, W.-K. Wong, N.-B. Wong, C.-S. Lee, S.-T. Lee, B.-K. Teo, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 14464
- [Thomas1965] G. Thomas, W. L. Bell, and H. M. Otte, phys. stat. sol. 12, 353 (1965).
- [Wagner1964]: R. S. Wagner, W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. 4 89–91 (1964)
- [Wagner1970]: R. S. Wagner, Whisker Technology (Ed: Levitt AP) 1970, Wiley-Interscience, New York
- [Wagner1982]: C.D. WAGNER - D.E. PASSOJA - H.A. SIX - H.F. HILLERY - J.A. TAYLOR - T.G. KINISKY - W.T. JANSEN J. Vac. Sci. Technol., Vol **21**, N° 4, 933-944, (1982)
- [Wang1992] L. Wang, H. Wada, and L. F. Allard, J. Mater. Res. 7, 148 (1992).
- [Wu2001]: Y. Wu, P. J. Yang, J. Am. Chem. Soc. 123 3165-3166 (2001)
- [Yang2004]: W. Yang, H. Araki, Q. Hu, N. Ishikawa, H. Suzuki, T. Noda, J. Cryst. Growth, 2004, 264, 278-283
- [Ye2005] H. Ye, N. Titchenal, Y. Gogotsi, F. Ko, Adv. Mater. 17 (2005) 1531
- [Ying2004]: Y. Ying, Y. Gu, Z. Li, H. Gu, L. Cheng, Y. Qian, Journal of Solid State Chemistry **177** 4163 (2004)
- [Zhang1998] Y. Zhang, K. Suenaga, C. Colliex, S. Iijima, Science, 1998, 281, 973-975
- [Zhang2002]: H. F. Zhang, C. M. Wang, L. S. Wang, Nano lett., 2002, 2, 941-944

[Zhou1999]: X. T. Zhou, N. Wang, H. L. Lai, H. Y. Peng, I. Bello, N. B. Wong, C. S. Lee, S. T. Lee, Appl. Phys. Lett., 1999, 74, 3942-3944

[Zhou2000]: X.T. Zhou, H.L. Lai, H.Y. Peng, F.C.K. Au, L.S. Liao, N. Wang, I. Bello, C.S. Lee, S.T. Lee, Chem. Phys. Lett. 318 (2000) 58.

[Zhou2006]: W. M. Zhou, B. Yang, Z. X. Yang, F. Zhu, L. J. Yan, Y. F. Zhang, Appl. Surf. Sci., 2006, 252, 5143–5148

[Zhu2002]: Y. Q. Zhu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, H. lange, A. Huczka, Chem. Phys. Lett., 2002, 365, 457-463

[Zuuk2004] A. van Zuuk, C. Th. H. Heerkensa, A. H. V. van Veena, T. F. Teepeña, M. J. Wielanda, O. Groeningb and P. Kruita, Microelectronic Engineering, vol 73-74, (2004) 106-110

# **Chapitre IV**

## **Étude de la nanostructuration du catalyseur par pré- traitement dans un plasma d'hydrogène**

La croissance de nanotubes de carbone est à ce jour, bien maîtrisé mais pas encore bien comprise surtout à basse température. La prédictibilité de la structure finale des nanotubes de carbone (direction de croissance, nombre de parois, chiralité etc ...) viendra avec la compréhension des mécanismes de croissance de ces derniers. Les différentes techniques de synthèse connues peuvent être classées en deux grandes catégories : la croissance à haute température (3000 °C) et la croissance à moyenne température (800 °C). La technique à moyenne température, celle qui est utilisée dans la suite de cette thèse pour la croissance de nos tubes, nécessite l'utilisation d'un catalyseur. Le catalyseur peut être un métal de transition (Fe, Ni, Co, Pd, Pt), un métal appartenant à la série des terres rares (Y, La) ou un mélange de ces métaux.

De ce fait l'étude du pré-traitement du catalyseur est une étape indispensable à la croissance de nanotubes de carbone car la nature de l'assemblage des atomes de carbone est contrôlée par la température et la taille des particules de catalyseur. En effet, une corrélation entre la taille des nanoparticules du catalyseur et le diamètre des nanotubes de carbone existe comme le montrent plusieurs travaux de recherche [Merkulov2000, Ren1999, Li2001, Wei2001, et Cheung2002]. Plusieurs techniques de nanostructuration existent telles que la lithographie électronique [Hofmann2003, Teo2001, Pirio2002, Haner2008], le traitement thermique [Yen2004, Signore2008] et le traitement par plasma [Yen2004]. Dans ce chapitre, nous traitons de la technique de nanostructuration par un plasma d'hydrogène. Cette méthode a pour avantage d'éviter les étapes technologiques associées à la lithographie électronique et de permettre de traiter de grandes surfaces en un temps relativement court (procédé parallèle).

Mais avant de présenter les résultats de cette étude nous allons dans un premier temps, observer et analyser le substrat de silicium ainsi que la couche de catalyseur de fer déposée sur le substrat de silicium. Nous allons ensuite décrire le comportement du plasma d'hydrogène créé dans notre réacteur afin de pouvoir interpréter l'effet du plasma sur la nanostructuration du catalyseur dans l'étude de pré-traitement.

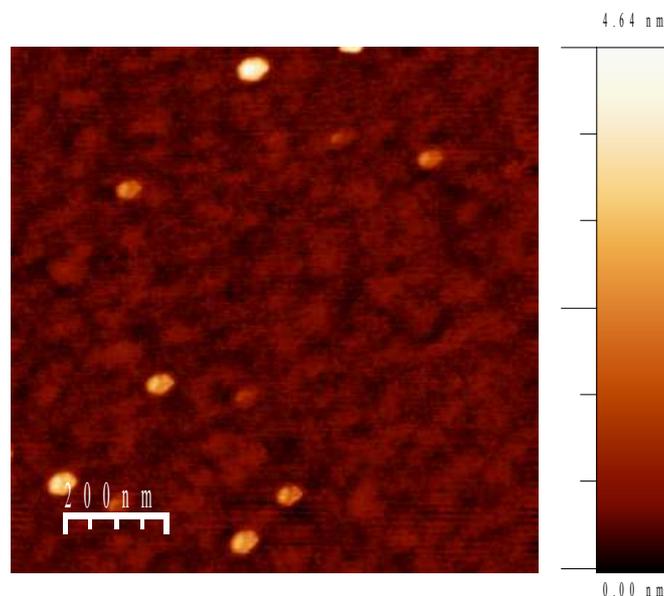
Dans le dernier paragraphe de ce chapitre, nous présenterons l'effet du plasma d'hydrogène sur la nanostructuration du catalyseur.

## ***IV.1. Caractérisation du substrat***

Le substrat utilisé pour la croissance de nanostructures de carbone et pendant l'étude du pré-traitement dans un plasma d'hydrogène, est du silicium monocristallin d'une pureté de 99,99%. Avant une utilisation quelconque, chaque wafer de Si est plongé dans de l'acétone et nettoyé aux ultrasons pendant 3 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau dé-ionisée. Un séchage sous flux d'azote est effectué en prenant soin de ne pas laisser de traces de solvant. Le wafer est alors prêt pour recevoir la fine couche de fer.

### ***IV.1.1. Analyse topographique du substrat***

Nous avons voulu nous assurer de l'état de notre substrat avant tout dépôt de catalyseur. Nous avons alors analysé par AFM un morceau de wafer de silicium. L'équipement AFM utilisé est de type multimode de Digital Instruments. Les échantillons sont analysés en mode contact intermittent (Tapping mode) et par contraste de phase afin de déterminer la topographie des échantillons et mesurer leur rugosité moyenne de surface (RMS). La figure IV-1 montre la topographie du substrat.



*Figure IV-1 : Image AFM réalisée sur un substrat de silicium monocristallin utilisé par la suite pour la croissance de nanostructures de carbone*

A l'aide du logiciel WsxM proposé gratuitement au téléchargement par la société espagnole NANOTEC [Nanotech] nous avons pu mesurer et afficher les différents paramètres de rugosité :

- $R_{\max}$  : Différence entre le point le plus haut et le point le plus bas de la section réalisée sur l'image
- $R_a$ : Moyenne des hauteurs mesurées
- RMS : Valeur quadratique moyenne des hauteurs mesurées

C'est en général le paramètre RMS qui est le plus souvent utilisé et cité dans la littérature. Il décrit correctement les surfaces homogènes. La valeur RMS mesurée dans le cadre de notre échantillon de silicium est de 0,25nm et la valeur  $R_a$  est de 0,11nm.

Notons que nous avons réalisé des analyses à plusieurs endroits de l'échantillon afin de voir s'il y a présence de défauts et/ou si la surface est inhomogène. Le résultat montre une homogénéité de la surface et l'absence de défauts apparents.

#### ***IV.1.2. Analyse chimique du substrat***

Dans un deuxième temps nous avons analysé la composition chimique du substrat par spectroscopie de photo-électrons X (XPS) à l'aide d'un spectromètre Axis Ultra DLD fabriqué par la société KRATOS. Le spectre obtenu est exposé à la figure IV-2.

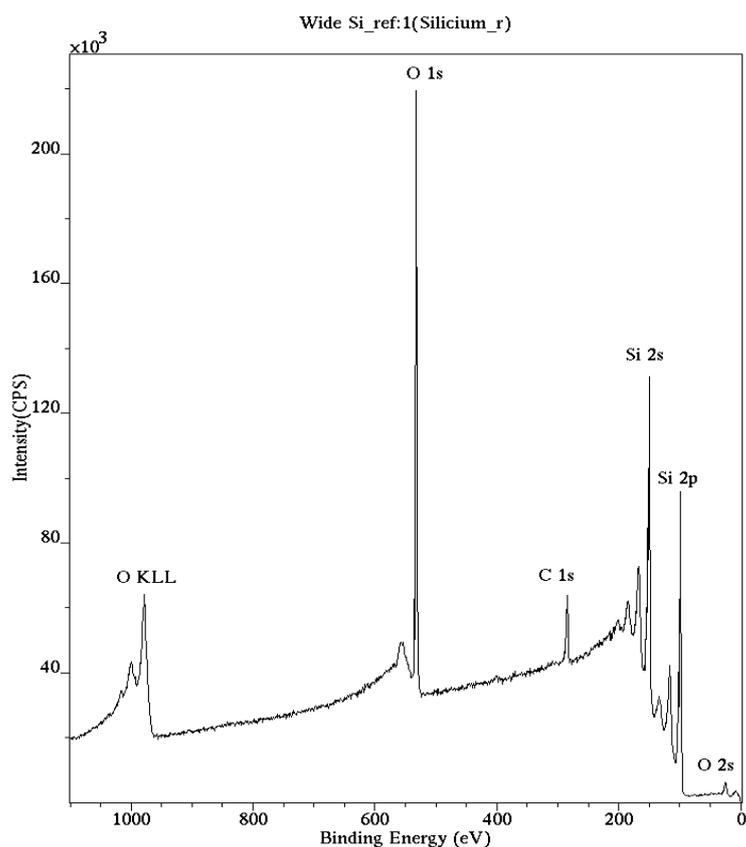


Figure IV-2 : Spectre XPS général d'un substrat de Si utilisé par la suite pour la croissance de nanotubes de carbone.

Les trois éléments (oxygène, carbone et silicium) détectés et présents sur le spectre montrent que le substrat ne contient pas d'impuretés détectables ni d'éléments non attendus. Le pic principal de O1s est attribué à la formation d'une couche native d'oxyde de silicium. Le pic de carbone indique la présence d'une faible pollution de carbone en surface. Nous ne détaillerons pas chacun des pics obtenus car une vue globale suffit à ce stade de l'étude.

## IV.2. Caractérisation du catalyseur

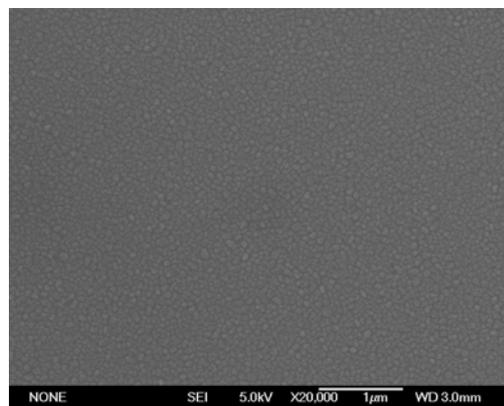
Tout d'abord, les dépôts de catalyseur ont été réalisés sur des substrats de silicium monocristallin orienté (100) de type N. Leur épaisseur est de 0,5 mm et leur surface est de 1cm x 1cm compte tenu de la taille restreinte du porte-substrat. Les substrats subissent un traitement de nettoyage préalable au dépôt du catalyseur. Ils sont dégraissés dans 2 bains successifs ultrasoniques, les ultrasons ayant pour rôle d'améliorer et d'accélérer le nettoyage.

Les substrats sont ensuite installés sur une plaque métallique dans le réacteur de dépôt par évaporation. Un dépôt de fer est ensuite réalisé suivant l'épaisseur choisie (2 – 10 nm). Une balance en quartz indique en temps réel l'épaisseur du dépôt.

Avant de réaliser une étude sur le pré-traitement du catalyseur, il est nécessaire d'observer et de caractériser la couche de fer déposée. Pour cela nous avons dans un premier temps observé la topographie d'un échantillon de 10 nm Fe/Si. Une analyse plus précise nous a permis de mesurer l'épaisseur de la couche déposée et de la comparer à la mesure prise par la balance à quartz intégrée au système de dépôt. Un cliché de diffraction effectué sur la couche de fer nous a permis de déterminer sa structure et sa nature. Des analyses chimiques (EDXS et XPS) nous ont ensuite montré la composition de notre échantillon.

#### ***IV.2.1. Topographie et mesure de l'épaisseur de la couche déposée***

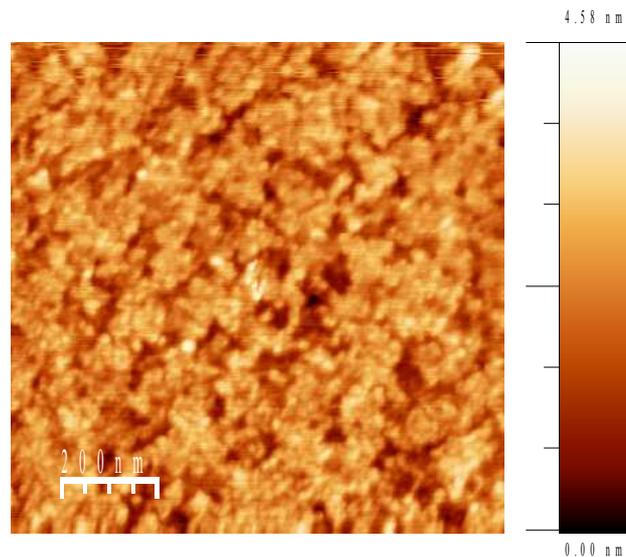
Dans ce projet de thèse nous utilisons assez fréquemment la microscopie électronique à balayage (MEB), car cette technique d'observation est facile, rapide et accessible. L'observation au MEB de l'échantillon 10 nm Fe/Si est représentée figure IV-3.



*Figure IV-3 : Micrographie MEB réalisée sur un substrat de silicium sur lequel une couche de 10nm de fer a été déposée par évaporation thermique.*

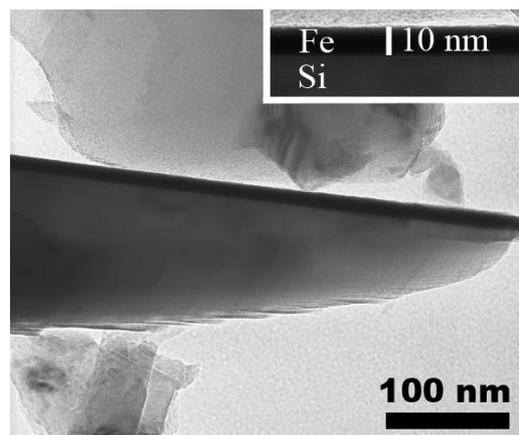
La surface paraît lisse, homogène, et sans défauts particuliers. Nous avons sondé plusieurs parties centrales et sur le bord de l'échantillon, aucune inhomogénéité n'a été détectée. Pour une observation plus fine, le même échantillon a ensuite été observé par Microscopie à Force Atomique (AFM) en mode contact intermittent (Tapping mode). Cette technique nous permet d'observer la topographie de la surface et de mesurer sa rugosité. La surface de l'échantillon de silicium (figure IV-4) montre une surface lisse avec une rugosité moyenne de surface de

0,59nm. Cette rugosité sera comparée dans la suite de ce chapitre à celle obtenue après pré-traitement de l'échantillon sous un plasma d'hydrogène.



*Figure IV-4 : Image AFM d'un dépôt de 10nm de fer réalisé sur un substrat de silicium.*

Après observation au Microscope Electronique à Transmission (TEM) d'une partie de l'échantillon prélevée par une pointe diamant, technique appelée micro-clivage, nous avons réussi à déterminer l'épaisseur de la couche de fer déposée. La figure IV-5 montre la tranche obtenue d'un échantillon de 10nm Fe/Si. Notons que l'obtention de cette information n'est pas triviale, car il est difficile de contrôler ce que nous observons au TEM avec la technique du micro-clivage.



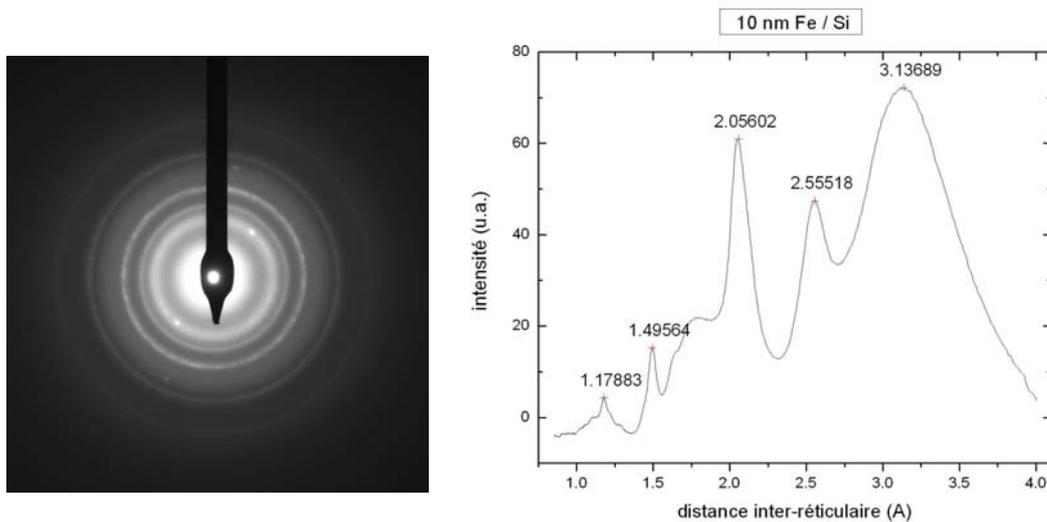
*Figure IV-5 : Micrographie TEM d'une partie d'un échantillon de 10nm Fe/Si, prélevée par micro-clivage à l'aide d'une pointe diamant.*

La micrographie obtenue indique une épaisseur de 10 nm. La balance à quartz intégrée à la machine de dépôt par évaporation nous indique la même épaisseur. Ceci nous permet de s'assurer de l'épaisseur des couches de catalyseur.

#### ***IV.2.2. Composition chimique***

Après une observation générale de la surface, nous avons réalisé une analyse structurale et chimique de la couche catalytique de 10nm Fe/Si. L'intérêt du microscope électronique à transmission réside dans le fait qu'il permet, après localisation d'une zone, de réaliser une étude chimique et cristallographique sur cette même zone. Ainsi sur la tranche supposée constituée de fer et observée précédemment à la figure IV-5 nous avons réalisé un cliché de diffraction électronique afin de déterminer sa structure et sa composition.

La figure IV-6 montre le cliché obtenu ainsi que sa courbe représentative. Rappelons que le graphique qui présente l'intensité des spots du cliché en fonction de la distance inter-réticulaire en Angstrum est obtenue à partir du cliché à l'aide d'un logiciel appelé ProcessDiffraction [ProcessDiffraction].



*Figure IV-6 : Cliché de diffraction réalisé sur un échantillon de 10nm Fe/Si. La partie examinée correspond à la tranche observée par TEM à la figure N° 5. La courbe à droite de l'image correspond à l'indexation du cliché de diffraction, représentée par l'intensité des spots en fonction de la distance inter-réticulaire et calculée à l'aide d'un logiciel ProcessDiffraction.*

Le cliché présente un ensemble d'anneaux concentriques correspondant chacun à une distance inter-réticulaire. La présence d'anneaux, qui diffère d'un cliché constitué de taches ponctuelles, démontre l'absence d'ordre à longue distance (amorphe). Le rayon des anneaux est lié à la distance réticulaire par la relation :

$$d = L.\lambda / R$$

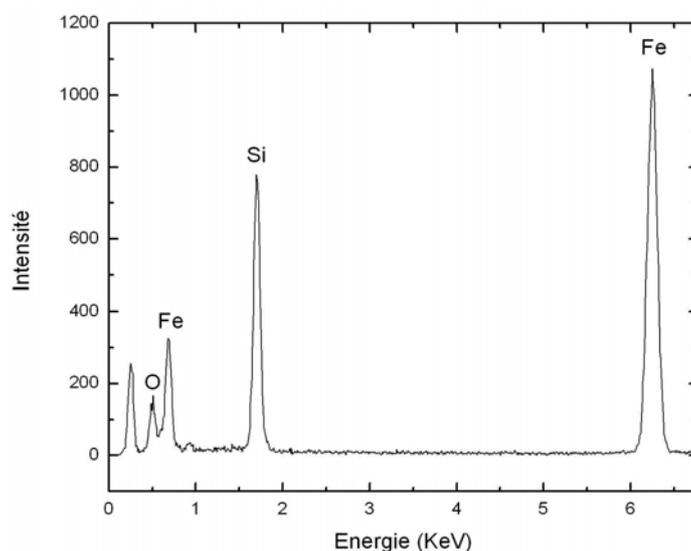
où d est la distance réticulaire en Å, L la longueur de la colonne en mm ,  $\lambda$  la longueur d'onde en Å et R le rayon en mm.

L'indexation des pics sur le graphique montre la présence de deux pics principaux situés à 3,13 et 2,05Å respectivement. Des pics secondaires sont également détectés et situés à 1,49 et 1,17 Å. Pour identifier l'élément ou les éléments qui constituent la partie sondée nous avons comparé ses distances mesurées aux distances correspondantes à des composants constituées de silicium/fer trouvé dans d'autres travaux et indexées en fichiers appelés JCPDS. Le silicium et le fer sont bien entendu les deux constituants principaux de notre échantillon. Les valeurs du fichier JCPDS- -06-0696 dont les données sont tirées des références PDF4 [JCPDS], se rapprochent le plus des 3 mesures 2,05 1,49 et 1,17Å trouvées. Elles font référence à la présence de l'élément  $\alpha$ -Fe. Ceci nous permet de dire que la composition de la partie sondée est constituée de fer sous forme  $\alpha$ -Fe. Le pic situé à 3,13Å nous fait penser à la présence de carbone graphite, mais il est plus probable qu'il corresponde à un défaut dû à l'appareil d'analyse. Ce défaut n'est pas encore très bien identifié, et le pic apparaît souvent sur n'importe quel type d'échantillon. Le tableau IV-1 résume et compare les valeurs des pics obtenues sur notre échantillon à celles trouvées par d'autres équipes de recherche.

Cliché expérimental	Référence	Élément	Indexation (hkl)
2.05Å	2.02Å [JCPDS], 2.02 [Combarieu2007]	$\alpha$ -Fe	110
1.49Å	1.43Å [JCPDS]	$\alpha$ -Fe	200
1.17Å	1.17Å [JCPDS], 1.17Å[Combarieu2007]	$\alpha$ -Fe	211

Tableau IV-1 : Comparaison des valeurs des distances inter-réticulaires obtenues par indexation d'un cliché de diffraction électronique sur un échantillon 10nm Fe/Si avec celles obtenues par d'autres équipes de recherche.

Le microscope électronique à transmission à l'aide duquel nous avons observé la fine couche de 10nm de fer déposée sur un substrat de silicium (figure IV-5), est couplé à un système d'analyse chimique EDXS. L'analyse chimique est intéressante car elle peut être localisée sur des zones qui nous intéressent. Afin de confirmer la composition chimique des matériaux constituant le dépôt observé à la figure IV-5, une première analyse est effectuée sur la tranche supposée constituée de fer (partie noire de la figure IV-5). Le résultat est montré à la figure IV-7. Dans un deuxième temps nous avons effectué une analyse chimique EDXS sur la partie claire de la figure IV-5 supposée constituée de silicium. Le résultat est présenté à la figure IV-8.



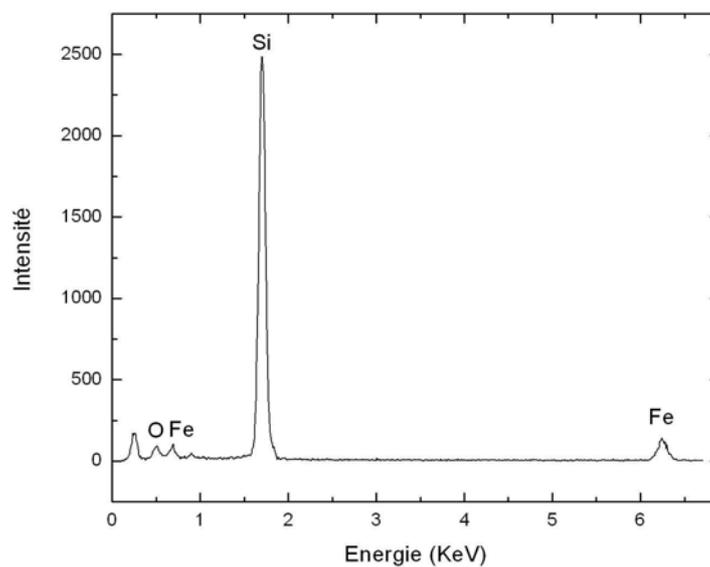
Elément	Raie	keV	CL taux	Wt%	At%
O	KA1	0.523	2.3200	8.22	20.03
Si	KA1	1.740	1.0000	23.08	32.03
Fe	KA1	6.403	1.4800	68.70	47.94
<b>Total</b>			<b>0.0000</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

*Figure IV-7 : Spectre EDXS réalisé sur la partie sombre observée à la figure IV-5 qui correspond à un dépôt de 10nm de Fe/Si. Le tableau d'indexation montre une importante présence de fer mais aussi de silicium. En effet la couche sombre est essentiellement constituée de fer mais comme la sonde EDXS agit sur une importante profondeur, le substrat de Si est détecté.*

L'analyse effectuée sur la partie fer, montre un spectre avec une présence principale de fer qui représente 47,9%, le deuxième élément présent est le silicium avec 32% et le dernier correspond à 20% d'oxygène. L'importante présence de silicium peut être expliquée par la

technique d'analyse elle-même. En fait la zone analysée par EDXS dans notre équipement, agit sur une profondeur de l'ordre de 50 nm. Donc la zone sondée n'est pas uniquement la couche de fer mais la couche qui est en dessous, c'est-à-dire le substrat de silicium. D'autre part nous notons la forte présence d'oxygène. Comme notre échantillon a été sorti à l'air, le fer s'est oxydé et la présence d'oxygène est incontournable.

L'analyse sur le volume de la tranche représentée à la figure IV-8 montre une présence majoritaire de silicium avec 84,2% du signal : c'est le substrat. Les autres éléments détectés sont l'oxygène avec 11,1% dû à l'oxydation et le fer avec 4,6% qui est le catalyseur.



Elément	Raie	keV	CL taux	Wt%	At%
O	KA1	0.523	2.3200	6.36	11.14
Si	KA1	1.740	1.0000	84.38	84.21
Fe	KA1	6.403	1.4800	9.26	4.65
<b>Total</b>			<b>0.0000</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Figure IV-8 : Spectre EDXS réalisé sur la partie claire observée à la figure IV-5 qui correspond à un dépôt de 10nm de Fe/Si. Le tableau d'indexation montre une importante présence de silicium. En effet la partie claire est le substrat.

### IV.3. Etude du prétraitement

La technique de synthèse utilisée pour la croissance de nanotubes de carbone dans le cadre de ce travail est la MPACVD. Elle nécessite comme la plupart des procédés de synthèse à

moyenne température l'utilisation d'un catalyseur transformé en nano-particules. Il s'agit généralement d'un métal de transition (Ni, Fe, Co). La préparation du catalyseur peut se faire soit à partir d'une couche mince métallique déposée sur un substrat, soit à partir d'une solution du catalyseur évaporée sur le substrat ou bien par injection pendant la croissance d'un catalyseur sous forme d'organo-métallique. La majorité des procédés plasma de synthèse réalise une transformation d'un film mince en îlots métalliques distincts. Cette étape est également appelée pré-traitement.

Le pré-traitement consiste en général en un recuit à la température de synthèse, associé ou pas à un gaz de dilution de type H<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub> [Moshkalyov2004]. Certains groupes utilisent la lithographie électronique pour créer des îlots de taille nanométrique [Cantoro2006]. Peu d'études utilisent un pré-traitement par plasma intégré à la procédure de synthèse.

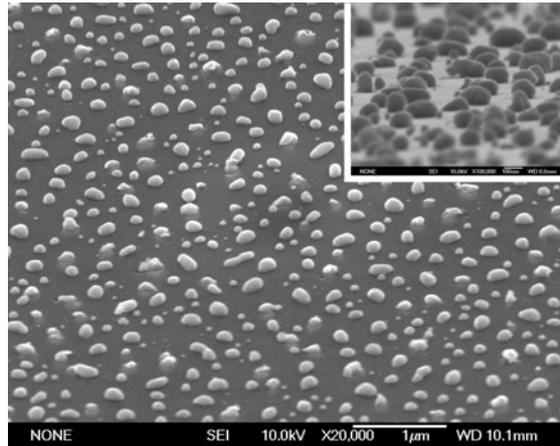
Dans ce paragraphe nous traitons de la technique de nanostructuration par un plasma d'hydrogène. Une étude sur l'effet des paramètres plasma sur la taille et la structuration des îlots de fer sera présentée. Le point sur lequel sera focalisé cette étude est de trouver les conditions optimales pour la croissance de nanotubes de carbone.

#### ***IV.3.1. Effet du plasma sur la nanostructuration du catalyseur***

Quand nous plaçons un dépôt continu de 10 nm de fer déposé sur du silicium monocristallin dans un plasma d'hydrogène, pendant 2 minutes, la topographie de la surface de l'échantillon devient discontinue et on voit apparaître des îlots de fer de 150 nm de diamètre environ.

Le calcul des diamètres des particules est réalisé à l'aide d'un logiciel de traitement d'images nommé LisPix et distribué gratuitement par l'Institut américain National des Standards et Technologies [LisPiX, NIST]. Pour une interprétation significative dans le cadre de notre étude, la forme des nanoparticules devrait se rapprocher le plus d'une sphère. Ceci dépendra des conditions utilisées comme on le verra par la suite dans ce paragraphe.

La figure IV-9 représente une photo MEB de l'échantillon vue de dessus et l'insert de la figure IV-9 montre le même échantillon incliné de 85 degrés.



*Figure IV-9 : Micrographie MEB d'un échantillon de 10nm Fe/Si après un pré-traitement de 2 minutes dans un plasma d'hydrogène. L'image insérée en haut à droite représente une observation du même échantillon mais incliné de 85 degrés.*

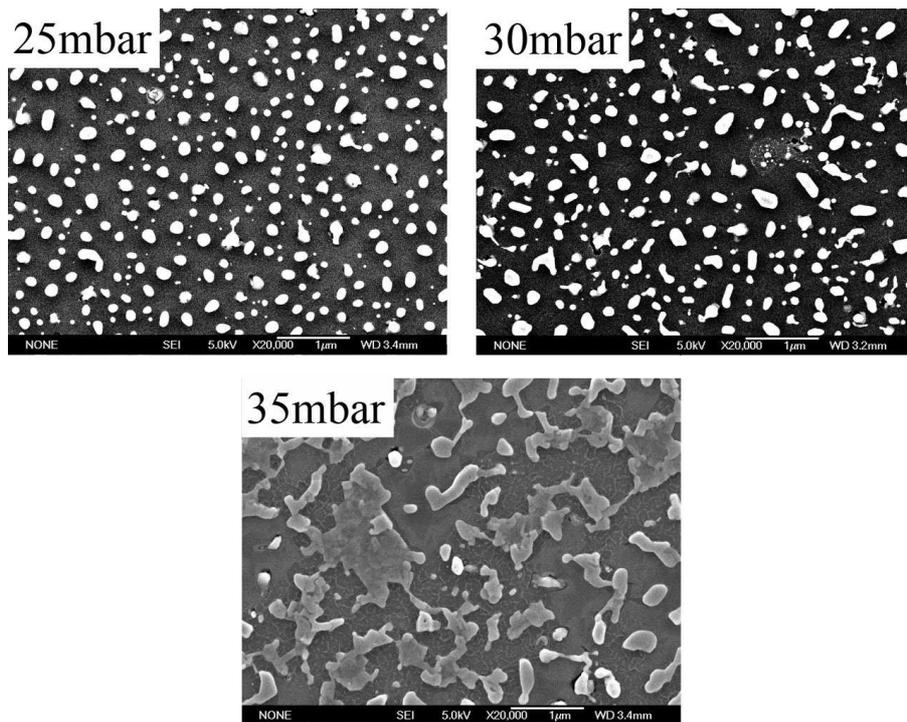
Cette agglomération (nucléation des atomes de fer), est conditionnée par la minimisation de l'énergie totale du système [Jiran1990, Wen1996, Jiran1992, Gadkari2005], donc l'énergie de surface est produite par la mobilité des atomes de fer pendant le pre-traitement plasma.

En effet, la température des échantillons dans les conditions de pré-traitement est autour de 900°C, ce qui induit une mobilité de surface importante des atomes de fer. Les atomes diffusent et se réorganisent sur la surface pour former des îlots de disposition et de taille plus ou moins régulières. Les paramètres plasma: pression totale du gaz d'hydrogène et la puissance micro-onde, jouent un rôle important dans la nanostructuration de notre catalyseur de fer. Dans les paragraphes suivants nous allons détailler l'effet de ces deux paramètres sur la surface du catalyseur.

#### ***IV.3.1.1. Effet de la pression du gaz sur la nanostructuration du catalyseur***

Dans un premier temps nous avons fixé la puissance micro-onde du plasma à 250W, le temps de pré-traitement à 2 minutes, l'épaisseur du film initial du catalyseur à 10 nm et nous avons fait varier pour différents échantillons la pression totale du gaz d'hydrogène. Trois valeurs de pression ont été choisies: 25, 30 et 35 mbar. Elles correspondent à la gamme de pression relative à notre réacteur pour produire un plasma stable et homogène.

Les images MEB prise par la suite de chacune de ces expériences, sont présentées à la figure IV-10.



*Figure IV-10: Effet de la pression sur la nanostructuration du fer. Ces échantillons ont été traités dans un plasma d'hydrogène pendant 2 minutes.*

Dans le cas d'une pression de 25 mbar, nous remarquons que la réorganisation des atomes de fer sur la surface est marquée. La répartition du diamètre des îlots est homogène et les îlots présentent une taille moyenne de 150 nm. Lorsqu'on augmente la pression à 30 mbar, une légère modification de la nanostructuration est remarquée: le nombre de d'îlots "sphérique" a diminué, la réorganisation des atomes de fer se fait moins bien. Lorsqu'on augmente encore plus la pression totale du gaz d'hydrogène à 35 mbar, nous notons un net changement de la nanostructuration de la couche initiale de fer. L'image MEB montre des amas d'îlots de toutes formes et de toutes tailles. Le procédé de nanostructuration est ralenti par l'augmentation de la pression du gaz d'hydrogène dans le réacteur.

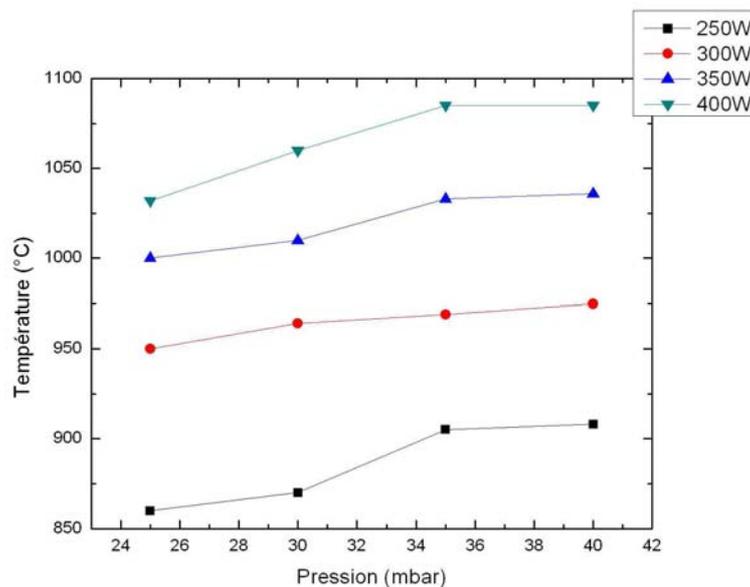
Le ralentissement de la nanostructuration avec la pression peut être expliqué par la décroissance de la concentration et la densité de l'hydrogène atomique avec la pression. D'après la modélisation de décharge micro-onde effectuée par Chen et al [Chen1999] dans des conditions de plasma similaires aux nôtres, le taux de dissociation de l'hydrogène moléculaire et la température électronique diminueraient avec la pression. La majorité des interactions électron -neutre devient vibrationnelle. En effet, quand la pression du gaz augmente, un plus grand nombre d'hydrogène moléculaire est présent dans le réacteur pour se

heurter aux électrons ce qui induit une diminution du libre parcours moyen de ces derniers et une décroissance de la température électronique. L'énergie ainsi mise en jeu dans les réactions électron – neutre est déplacée vers de faibles seuils favorisant ainsi un transfert vibrationnel. Comme la puissance injectée est essentiellement perdue dans des transferts vibrationnels, la dissociation de l'hydrogène moléculaire est alors fortement diminuée. Aucune étude similaire dans la littérature, à notre connaissance, n'a été publiée afin que nous puissions la comparer avec les résultats obtenues. Souvent le paramètre étudié dans ce type de procédé est la puissance micro-onde injectée et non la pression du gaz. Par la suite, nous étudierons également l'effet de la puissance micro-onde sur la réorganisation du film catalytique de fer.

Afin de vérifier que dans notre cas c'est l'hydrogène atomique qui expliquerait l'effet de la pression, et non la température, nous avons mesuré cette dernière en fonction de la pression.

#### ***IV.3.1.2. Mesure de la température des échantillons***

Par la technique de pyrométrie, nous avons mesuré la température de l'échantillon en fonction de différentes pressions. La figure IV-11 montre que la température du substrat évolue très peu avec la pression



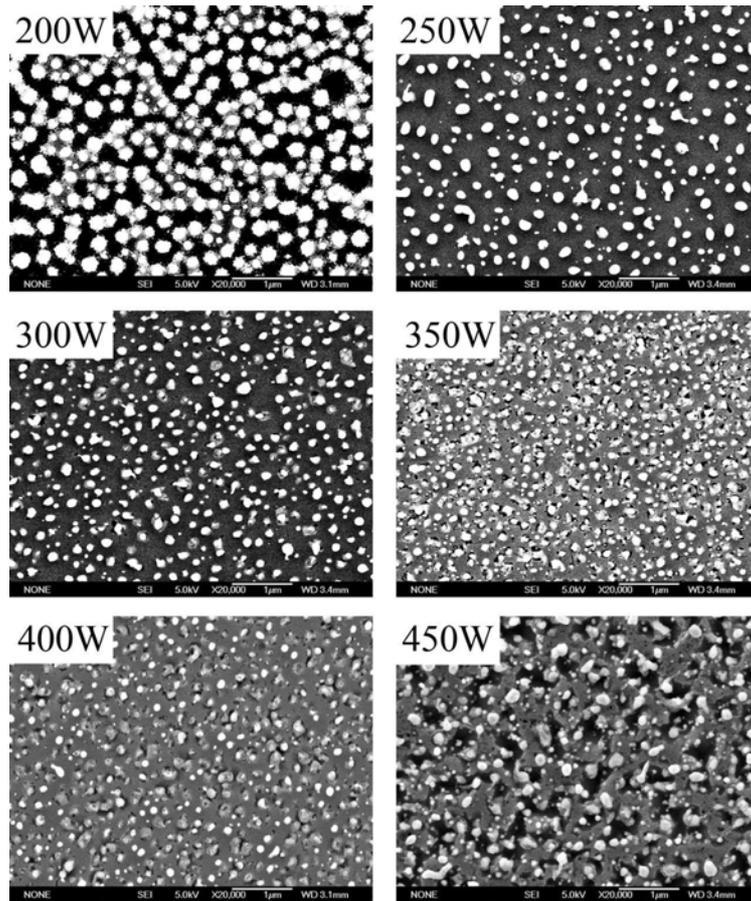
*Figure IV-11: Courbe représentative de la température d'un échantillon 10nm Fe/Si , placé dans un plasma d'hydrogène, en fonction de la pression du gaz H<sub>2</sub> et à plusieurs puissances micro-ondes. La température évolue très peu avec la pression mais varie considérablement avec la puissance.*

La faible évolution de la température du substrat en fonction de la pression dans la gamme de pression étudiée (25 à 40mbar) nous permet de conclure que nous n'avons pas un effet de chauffage ou de refroidissement de l'échantillon. Les photos MEB (figure IV-10) laissent penser que le plasma est moins réactif à 35mbar. Un effet d'interaction chimique plasma/surface, très probablement de l'hydrogène atomique, expliquerait l'effet de la pression sur la nanostructuration.

#### ***IV.3.1.3. Effet de la puissance micro-onde sur la nanostructuration du catalyseur***

Après avoir étudié l'effet de la pression sur la nanostructuration du catalyseur de fer, nous nous sommes intéressés à l'effet de la puissance micro-onde sur la réorganisation de la surface. Nous avons alors dans un premier temps fixé la pression du gaz d'hydrogène à 25mbar, l'épaisseur du film étant toujours de 10 nm et le temps de pré-traitement de 2 min, nous avons fait varier la puissance micro-onde de 200W à 450W.

Des images MEB prises par la suite sont présentées sur la figure IV-12.



*Figure IV-12 : Effet de la puissance micro-onde sur la nanostructuration. Échantillons traité sous une pression de 25mbar.*

La figure IV-12 montre d'abord que les îlots circulaires sont formés uniformément sur toute la surface du substrat de silicium, pour l'ensemble des 6 figures. Les micrographies obtenues montrent également que la densité et la taille des nanoparticules de fer varient quand on modifie la valeur de la puissance micro-onde. Pour une puissance de 200W, le diamètre moyen des particules est de 190nm et devient 135nm pour 250W. A 350W le diamètre moyen des nanoparticules catalytiques atteint un minima (105nm) pour ensuite remonter de quelques nanomètres pour des valeurs de puissance supérieures (Figure IV-13).

Par ailleurs nous remarquons une dégradation du substrat de silicium qui s'opère à partir de 350W. Cette dégradation est de plus en plus importante avec l'augmentation de la puissance. A 450W une dégradation très nette apparaît (zone noires).

Afin de quantifier ces résultats nous avons tracé le diamètre moyen des particules nanométriques de fer en fonction des différentes puissances micro-ondes. Nous avons également reporté sur la même courbe la température des échantillons mesurés par pyrométrie. La figure IV-13 montre ce tracé.

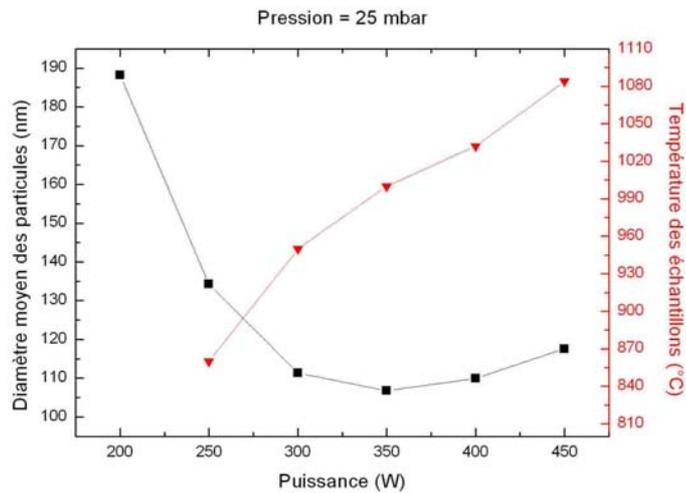


Figure IV-13: Evolution du diamètre moyen des particules de fer ainsi que de la température des échantillons mesurée par pyrométrie, en fonction de la puissance micro-onde injectée.

Pour une pression de gaz d'hydrogène de 25 mbar, le diamètre moyen des particules de fer diminue avec la puissance pour atteindre un minimum de 105nm pour une puissance de 350W, mais ré-augmente légèrement à forte puissance. Quant à la température de l'échantillon, mesurée par pyrométrie, elle augmente logiquement avec la puissance micro-onde. Elle passe de 840°C pour 200W, à 1085°C pour 450W (figure IV-13). Par ailleurs, un film mince de fer placé dans un plasma d'hydrogène est soumis à une modification de sa surface. Afin de minimiser son énergie de surface il se trouve obligé de se scinder en de nanoparticules sphériques.

En effet, quand nous augmentons la puissance micro-onde, une plus grande quantité d'énergie est alors apportée au plasma, ce qui a pour effet entre autres d'augmenter dans notre cas la température de l'échantillon.

La réaction du plasma sur le film mince peut être de deux types: une réaction chimique provenant des espèces réactives présentes dans le plasma (H dans notre cas) ou bien une

réaction physique résumée à un bombardement ionique de la surface. Dans la configuration du plasma réalisé dans notre réacteur, la première réaction est plus probable car comme aucune polarisation n'est appliquée au substrat, l'énergie des ions présents dans le plasma ne devrait pas varier significativement.

De plus d'après le modèle théorique établi par Chen et al [Chen1999] et cité plus haut dans le chapitre, la densité électronique, la température du gaz ainsi que la densité d'hydrogène atomique augmentent avec l'accroissement de la puissance micro-onde. Dans leur modèle, Chen et al ont également trouvé que la variation de la température électronique est très faible avec la puissance micro-onde et dépend plus de la pression que de la puissance. L'évaluation de la concentration d'hydrogène atomique dans notre réacteur en fonction de la puissance micro-onde a été mesurée par Fluorescence Induite par Laser (LIF) [DePouques2001].

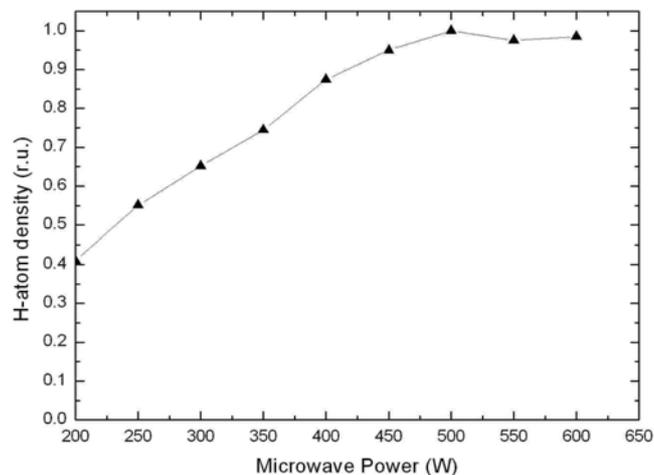


Figure IV-14 Concentration de l'hydrogène atomique mesurée par la technique de LIF dans notre réacteur [DePouques2001].

La figure IV-14 montre que la concentration de l'hydrogène atomique augmente considérablement avec la puissance pour saturer autour de 500 W. Ainsi à forte puissance c'est-à-dire à 450W, la réaction de l'hydrogène atomique avec la surface devrait être très importante.

Nous pouvons alors dire qu'à faible puissance le nombre d'hydrogènes atomiques est suffisant pour réorganiser la surface sans générer de défauts. L'augmentation de la concentration d'hydrogène atomique ainsi que la température du substrat favoriseraient une meilleure mobilité des atomes de fer et une réorganisation en îlots de plus faibles diamètres. Par contre,

à partir de 350W la température du substrat et le nombre d'atomes d'hydrogène deviennent tellement importants qu'ils génèrent des défauts (figure IV-12) et gravure du fer. A 450W une nette attaque du fer et du substrat de silicium est observée.

Des travaux portant sur la nanostructuration d'une couche catalytique de nickel dans un plasma d'ammoniac, pour la croissance de nanotubes de carbone, ont été entrepris par Wang et son équipe. Les résultats obtenus montrent une similitude avec ceux présentés dans la partie ci-dessus : le diamètre moyen des particules diminue avec la puissance micro-onde puis réaugmente pour les valeurs supérieures à 500W. Dans le cadre de cette étude la nanostructuration est assurée par une gravure ionique de la surface[Wang2006].

Deux autres équipes de recherche, travaillant sur le même sujet, reportent des résultats quasi similaires [Gao2003, Choi 2006]. L'équipe de Gao cherchant à optimiser les conditions de prétraitement pour la croissance de nanotubes de carbone, utilise un catalyseur de fer qu'elle pré-traite sous un plasma d'azote. Dans cette étude, aucune caractérisation du plasma n'a été réalisée pour expliquer la nanostructuration. L'équipe de Choi, a entrepris des pré-traitements sur un film mince de nickel dans un plasma d'hydrogène. Elle reporte que la taille des îlots augmente en fonction de la puissance et attribut ce résultat à une gravure de la surface suivie d'une condensation du catalyseur.

Pour une observation plus fine de la topographie et afin de pouvoir calculer la rugosité de leurs surfaces, quatre échantillons pré-traités à différentes puissances micro-onde (250W, 300W, 350W et 450W) ont été caractérisés par Microscopie à Force Atomique .

Comme observé au MEB, les images AFM montrent que les îlots sont répartis de façon homogène sur toute la surface.

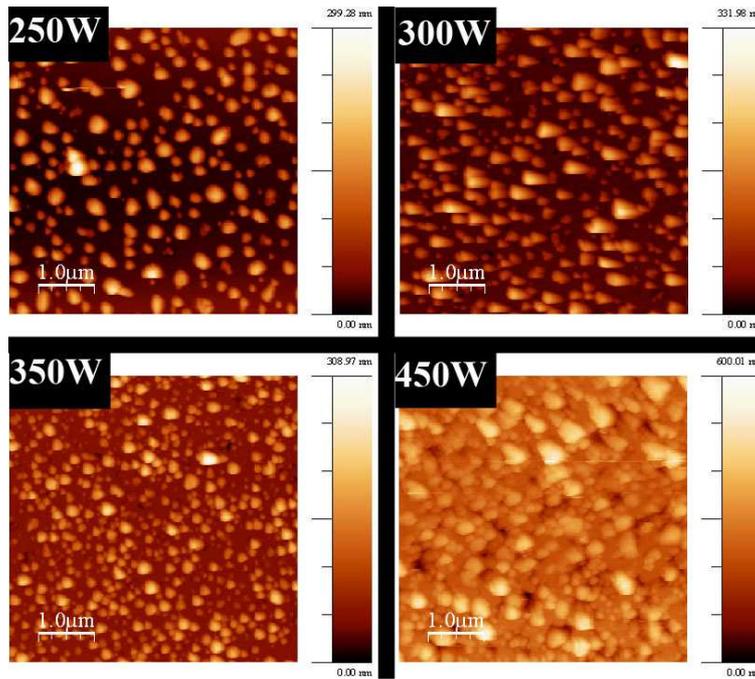


Figure IV-15 : Micrographies AFM d'échantillons de 10nm Fe/Si pré-traités à l'aide d'un plasma d'hydrogène à différentes puissances micro-onde. La pression du gaz étant de 25mbar et le temps de pré-traitement de 2 minutes.

Nous avons calculé sur les micrographies AFM le diamètre moyen des particules pour chacune des puissances micro-onde. Nous avons ensuite reporté sur un graphe les valeurs obtenues en fonction de la puissance. Afin de comparer le résultat avec les mesures relevées des images MEB, nous avons inclus ces dernières sur le même graphique (figure IV-16).

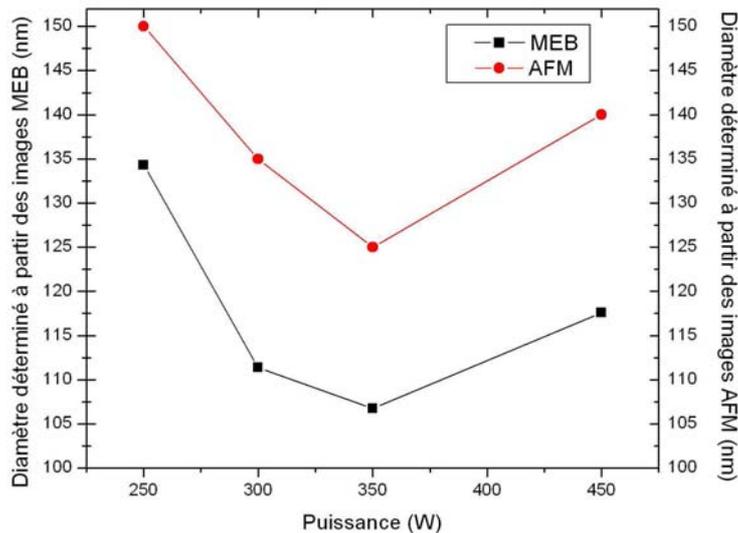


Figure 16 : Représentation du diamètre moyen des nanoparticules de fer déterminé à partir de deux techniques différentes : le MEB et l'AFM, en fonction de la puissance micro-onde injectée dans le plasma lors du pré-traitement. Les nanoparticules sont obtenues à partir d'une couche de 10nm Fe/Si placée dans un plasma d'hydrogène. La pression est fixée à 25mbar et le temps de pré-traitement à 2 minutes.

La figure IV-16 montre que l'écart entre les 2 courbes est relativement faible, les valeurs des images MEB calculées étant toujours inférieures. Ceci nous permet de nous assurer des valeurs et hypothèses relevées dans le paragraphe précédent.

Les images AFM obtenues (figure IV-15) montrent que le diamètre moyen des nanoparticules ainsi que leurs hauteurs varient en fonction de la puissance micro-onde. Quand on augmente la puissance, de 250W à 350W, le diamètre et la hauteur diminuent. Au delà de 350W ces deux paramètres augmentent.

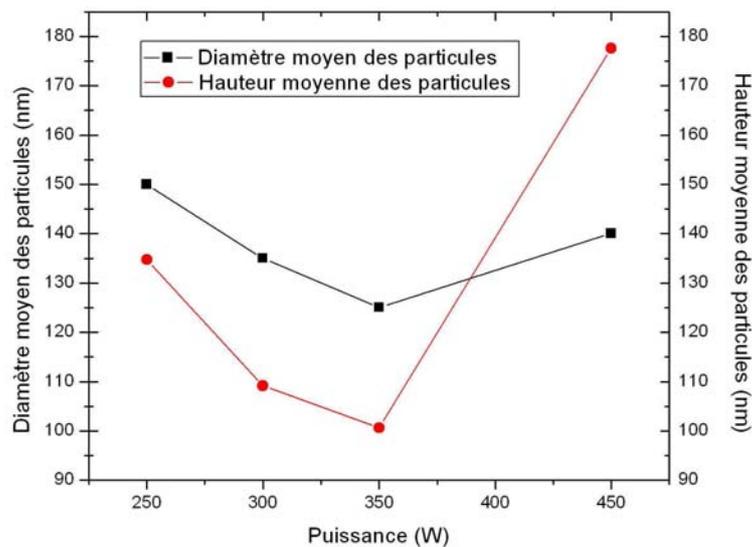


Figure IV-17 : Courbe montrant l'évolution du diamètre moyen des particules ainsi que leur hauteur en fonction de la puissance micro-onde injectée dans le plasma lors du pré-traitement. Les nanoparticules sont obtenues à partir d'une couche de 10nm Fe/Si placé dans un plasma d'hydrogène. La pression est fixée à 25mbar et le temps de pré-traitement à 2 minutes

Dans la littérature, les conditions (procédé, type de catalyseur, paramètres de pré-traitement) utilisées pour l'étude de la phase de pré-traitement varient, ce qui rend difficile de faire une comparaison détaillée. De plus, le plus souvent, seul le diamètre des nanoparticules est évoqué et aucune information n'est donnée sur leurs hauteurs. Cantoro et al rapporte un diamètre moyen de 30, 50 et 110nm pour des films de fer d'épaisseurs 0.3, 1 et 5nm respectivement [Cantoro2006].

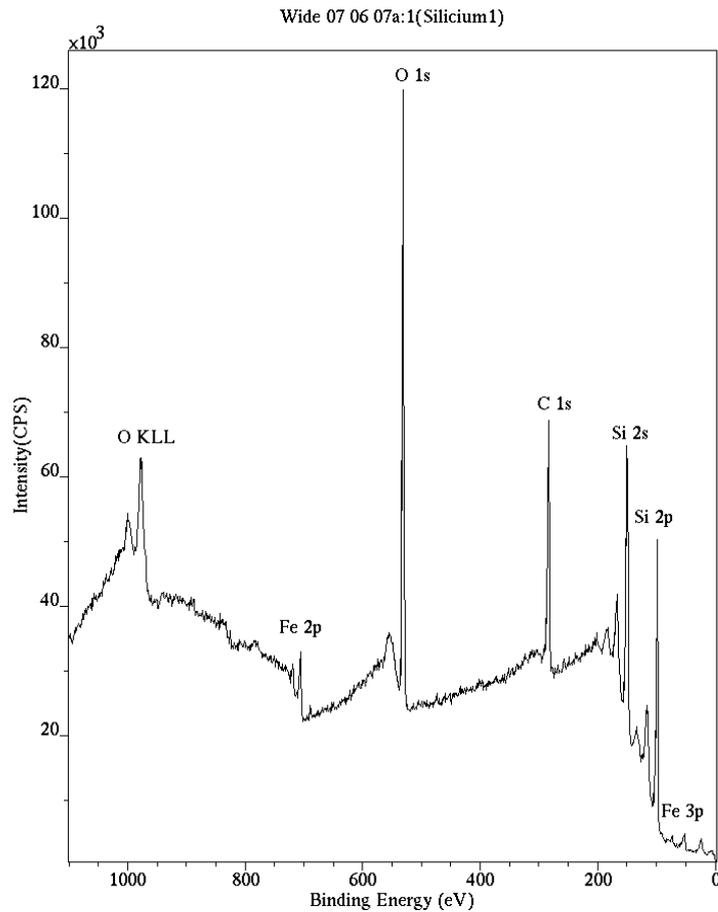
Si les diamètres des particules réalisées dans notre réacteur sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Cantoro et son équipe, il n'en ai pas de même pour les hauteurs. Pour 5nm d'épaisseur de fer, ils mesurent une hauteur de 10nm. Quand à nous, nous obtenons une

hauteur minimale de 100nm pour une épaisseur de film de 10nm. Notons que le pré-traitement utilisé dans leur cas est un recuit dans une atmosphère d'amoniac.

D'autre part, Nerushev et al. ont réalisé un recuit d'un film de fer de 2m d'épaisseur sous une atmosphère de H<sub>2</sub>/Ar et ont mesuré un diamètre moyen de 26nm et une hauteur de 2nm. [Nerushev2003]

Cependant il est difficile de pouvoir comparer car l'épaisseur du film de fer et la technique de pré-traitement diffèrent. Gao et son équipe obtiennent par exemple, pour un prétraitement d'un film de fer de 200nm dans un plasma d'azote, un diamètre moyen qui varie de 100 à 200nm suivant la puissance micro-onde appliquée [Gao2003].

Après l'analyse morphologique et topographique, nous avons voulu connaître la composition chimique globale de la surface de nos échantillons. Nous avons procédé à une analyse XPS sur un équipement de type Axis Ultra DLD. La source des rayons X utilisée est l'aluminium : Al K<sub>α</sub> = 1486,6 eV avec un monochromateur. La tension appliquée est de 15kV et le courant de 8 mA (soit 120 W). L'aire analysée sur l'échantillon est de 0,3x0,7mm<sup>2</sup>. Cette analyse est parfaitement adaptée pour connaître les éléments chimiques à la surface de l'échantillon car 95% du signal détecté provient d'une profondeur d'environ 10 nm [Briggs1983 et Briggs2003]. La figure IV-18 montre le spectre général obtenu pour l'échantillon traité à 250W.



Pic	Position (eV)	FWHM (eV)	RSF	Concentration atomique (%)	Concentration massique (%)
Fe	706,9	1,454	1,971	1,36	3,82
O 1s	532,5	1,873	0,780	26,52	21,34
C 1s	285,35	2,245	0,278	33,46	20,21
Si 2p	99,5	1,054	0,328	38,66	54,62

Figure IV-18: Spectre général de l'analyse XPS réalisée sur un échantillon 10nm Fe/Si ayant subi un pré-traitement sous un plasma d'hydrogène avec une puissance micro-onde de 250W pendant 2 minutes.

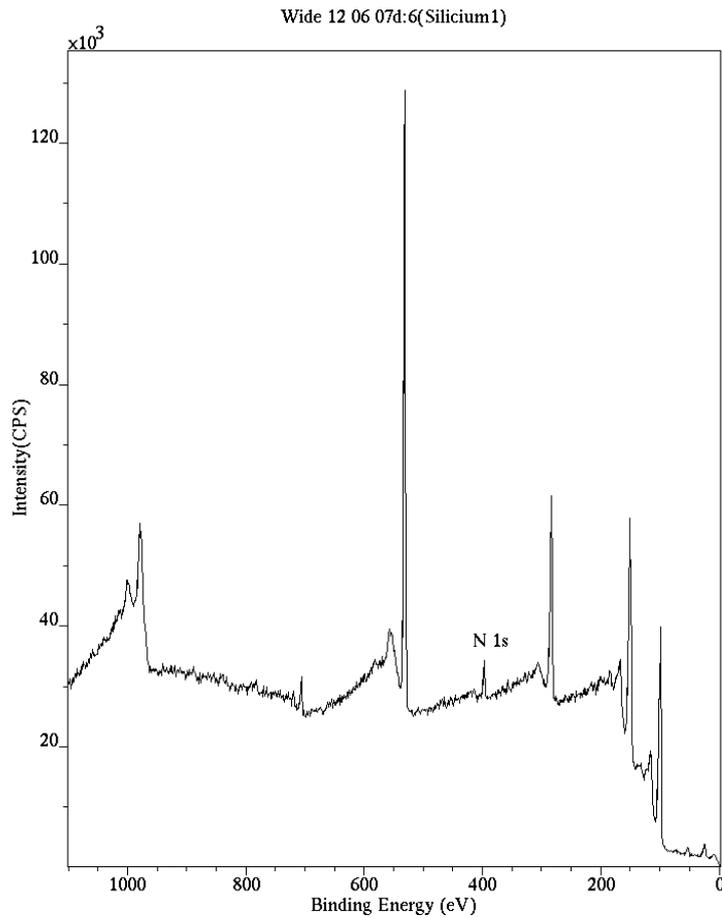
Sur ce spectre on voit la signature de quatre éléments qui sont l'oxygène, le carbone, le silicium et le fer. Le calcul du pourcentage atomique de chacun de ces éléments montre que la surface de l'échantillon est bien constituée essentiellement de silicium provenant du substrat, de carbone, très probablement un carbone de pollution, et d'oxygène, élément qui se lie souvent au métal pour l'oxyder et qu'on retrouve souvent en analyse XPS. La part de fer est très faible. Ceci peut être dû au fait que le fer est présent sur la surface sous forme d'îlots d'une épaisseur supérieure à 50 nm.

Une étude détaillée de chacun de ces pics a été effectuée. La première zone qui s'étend de 275 à 295 eV, correspond au carbone C1s (liaison des électrons 1s sur la couche K). La déconvolution du spectre indique un pic principal correspondant à une liaison C-H, situé à 285.3 eV et représentant 55% du signal. Un deuxième pic représentant 23% du signal et situé à 284.2 eV est attribué au carbone de pollution de surface et à une liaison C-C type sp<sup>2</sup>. Deux pics secondaires, situés respectivement à 286.8 eV et 289.3 eV et correspondant respectivement 14 % et 4 % sont l'empreinte de liaison du carbone avec l'oxygène. Un dernier pic secondaire situé à 283 eV et constituant 5% du signal est lui attribué à une liaison du carbone avec le silicium.

L'acquisition du spectre détaillé de l'oxygène O1s dans la zone 523 – 542 eV montre un pic principal représentant 94% du signal. Ce pic situé à 532 eV est associé au SiO<sub>2</sub>. Le reste du signal est associé à un oxygène de pollution.

L'acquisition du signal détaillé du Si2p, dans la région 90 – 110 eV, énergie due aux électrons 2p de la couche L, met en évidence 1 pic principal et deux pics secondaires. Le premier pic, le pic principal attribué au silicium métal et situé à 99 eV a été décomposé en deux pics Si 2p<sub>3/2</sub> et Si 2p<sub>1/2</sub> séparés de 0.6 eV. Le pic Si 2p<sub>3/2</sub> situé à 99.4 eV représente 51.33 %, soit le double du pic Si 2p<sub>1/2</sub> (25.66%) situé à 100.0 eV. Le deuxième pic observé, est situé à 103 eV et correspond au SiO<sub>2</sub>. Il représente 18% du signal acquis. Le troisième pic détecté à 101.2 eV ne représente que 4.75 % du signal et dénote une liaison du silicium avec le carbone (SiC). L'étude de la zone 702 – 738 eV, qui correspond au Fe2p, montre 2 pics Fe 2p<sub>1/2</sub> et Fe 2p<sub>3/2</sub> situés respectivement à 706.9 eV et 720 eV et séparés de 13.1 eV. Ces deux pics correspondent au fer zéro (métal) et représente 1.36 % du signal global détecté.

Après avoir étudié l'échantillon pré-traité à 250W de puissance, nous nous sommes intéressés à l'échantillon traité à forte puissance c'est-à-dire à 450 W. Une caractérisation XPS similaire a été réalisée. Le spectre général (figure IV-19) montre la présence des quatre éléments détectés dans l'échantillon précédent auquel s'ajoute l'azote. Le spectre détaillé de l'azote dans la zone 388 – 408 eV montre essentiellement un pic situé à 398.07 eV et correspondant à une liaison N-C. L'azote est très probablement une contamination dûe au vide non poussé dans la machine. Nous remarquons par ailleurs, que le pic du fer est moins important sur cet échantillon. Il représente 0.9 % du spectre global.



Pic	Position (eV)	FWHM (eV)	RSF	Concentration atomique (%)	Concentration massique (%)
Fe	706,9	1,454	1,971	0,81	2,34
O 1s	532,5	1,873	0,780	29,44	24,21
C 1s	285,35	2,245	0,278	30,22	18,66
N1s	398,1	1,698	0,477	3,15	2,27
Si 2p	99,5	1,054	0,328	36,38	52,52

Figure IV-19: Spectre général de l'analyse chimique XPS réalisée sur un échantillon 10nm Fe/Si ayant subi un pré-traitement sous un plasma d'hydrogène avec une puissance micro-onde de 450W

La comparaison des spectres détaillés de l'oxygène O1s des deux échantillons n'indique pas de grandes différences entre les deux spectres. Dans le cas d'une forte puissance, le signal principal associé au SiO<sub>2</sub> est légèrement diminué, il est de 84%.

Quand aux spectres du C1s et de Si2p une nette modification apparaît au niveau de la liaison Si-C. En effet, pour l'échantillon traité à forte puissance, le pic C-Si situé à 283,3 eV sur le spectre C1s est amplifié et constitue 19,9% du signal (5% à 250W), et parallèlement, sur le

spectre Si2p le pic correspondant à la même liaison est lui aussi augmenté, il passe de 4,7 % à 26,5 %. La part du Si métallique est alors diminuée et présente environ 50 % du signal. Cette augmentation de la présence SiC à la surface, peut être expliquée par le fait qu'à forte puissance nous attaquons le substrat en silicium ce qui augmente les liaisons avec le carbone. Par ailleurs, le pic correspondant au SiO<sub>2</sub>, situé à 103,3 eV, est légèrement augmenté, il représente 24,2 % du signal.

L'analyse XPS est une analyse statistique de l'extrême surface mais ne peut donner des renseignements sur des parties locales de l'échantillon. Pour cela, nous avons analysé nos échantillons par MEB couplé à de l'EDXS. Nous avons pu ainsi regarder la topographie de l'échantillon et analyser la zone qui nous intéresse. Nous avons choisi d'analyser l'échantillon traité à 450 W dans un plasma d'hydrogène car il présente différentes zones difficilement identifiables. Sur la figure IV-20 nous avons représenté les trois zones analysées ainsi que leurs spectres correspondants obtenus.

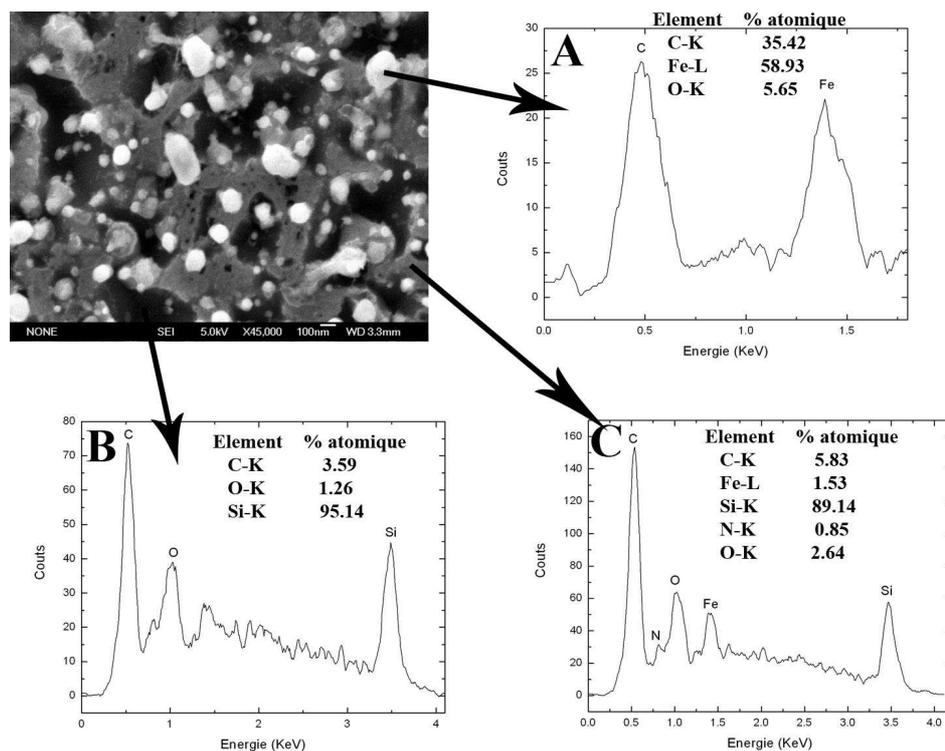


Figure IV-20: La micrographie MEB du catalyseur traité sous une forte puissance, montre 3 zones différentes. Une analyse chimique EDX a été réalisée sur chacune de ces zones. La zone A représente le catalyseur fer, la zone B le substrat de silicium gravé et la zone C est surtout formée de silicium mais aussi du fer.

La première zone nommée A, correspond à une particule très probablement de fer. En effet, l'analyse chimique montre la présence de 58.93 % (pourcentage atomique) de l'élément fer, mais aussi une importante partie de l'élément carbone 35.42 % atomique. Le carbone peut provenir d'une pollution mais peut aussi provenir du réacteur. Bien que nous fassions un nettoyage avec un plasma d'hydrogène avant toute manipulation, le carbone se colle aux parois du réacteur lors de la croissance de nanostructures carbonées et peut se redéposer sur la surface de fer pendant le pré-traitement.

La deuxième zone analysée et nommée B, correspond à la partie gravée de l'échantillon. Le spectre EDXS correspondant montre la présence de 95.14 % atomique de Si et 3.59 % atomique de carbone. Le reste correspond à l'oxygène.

La troisième zone analysée, la zone C, est la partie qui est entre la particule et le substrat gravé. Le spectre d'analyse montre la présence essentiellement de Si (89.14 % atomique). Le carbone présent est à 5.83 %. Nous détectons aussi la présence d'oxygène (2.64 %) de fer (1.53 %) et d'azote (0.85 %). L'analyse d'autres endroits de l'échantillon montre toujours la dominance de Si, tandis que les concentrations de carbone et de fer peuvent osciller : des zones peuvent présenter plus de fer et moins de carbone et l'inverse est aussi vrai. Le pourcentage d'azote et d'oxygène reste quasiment stable.

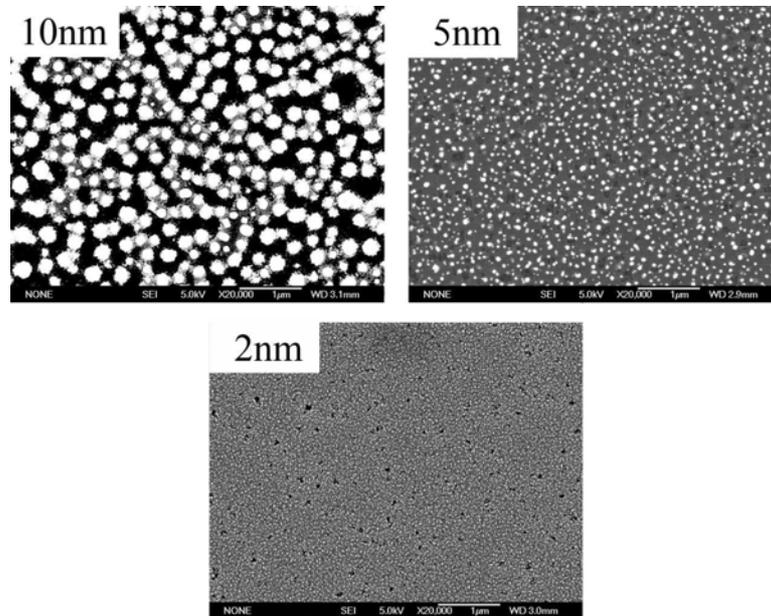
#### ***IV.3.2. Effet de l'épaisseur sur la nanostructuration des particules du catalyseur***

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les paramètres plasmas ont une influence sur la nanostructuration du catalyseur et le diamètre des îlots. Nous allons voir que la couche de fer a aussi un rôle important dans la formation des îlots lors d'un pré-traitement. Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur du catalyseur sur la réorganisation de la surface et nous exposons les résultats dans ce paragraphe qui suit.

Nous avons choisi de travailler avec trois épaisseurs différentes. Trois échantillons de Fe / Si d'épaisseurs respectives 10 nm, 5nm et 2 nm ont été élaborés par évaporation thermique.

Après un pré-traitement de deux minutes, de chacun d'eux, dans un plasma d'hydrogène de 300 W de puissance, de 25 mbar de pression du gaz, nous les avons observés au MEB.

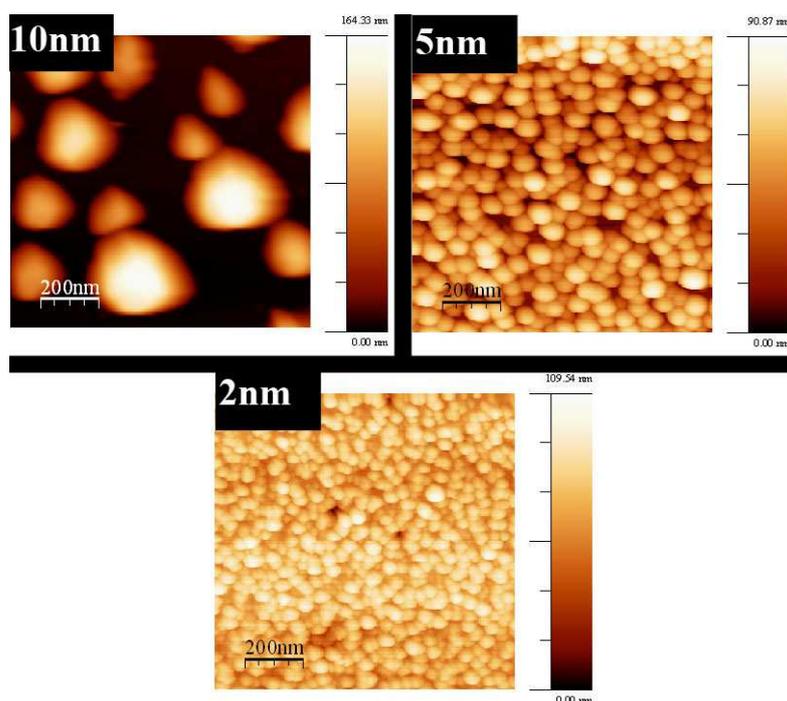
La figure IV-21 montre clairement que le diamètre des îlots de fer diminue avec l'épaisseur.



*Figure IV-21: Effet de l'épaisseur du catalyseur sur la nanostructuration pour 3 épaisseurs (10nm, 5nm et 2nm) La nanostructuration est effectuée grâce à un plasma d'hydrogène avec une puissance micro-onde de 300W et une pression de gaz de 25mbar pendant 2 minutes.*

Pour le film de 10 nm d'épaisseur les particules présentent un diamètre moyen de 120 nm, quant au film de 5 nm, le diamètre moyen peut être estimé (avec peut-être une marge d'erreur à cause de la résolution limitée du MEB) à 50 nm. Les films 2nm Fe/Si présentent un diamètre difficilement mesurable compte tenu de la résolution limitée du MEB pour cette taille d'îlots. Nous avons choisi alors de les observer par AFM, nous pourrions ainsi comparer leur rugosité.

Sans surprise on voit que le diamètre des îlots diminue avec l'épaisseur du catalyseur (figure IV-22).



*Figure IV-22 : Micrographies AFM montrant l'évolution de la taille des nanoparticules de fer en fonction de l'épaisseur de la couche de départ. Les échantillons sont les mêmes que ceux présentés à la figure IV-26.*

Nous remarquons que les couches de fer de faible épaisseur présentent des particules plus homogènes. Le diamètre moyen mesuré est bien de 50 nm environ pour 5nm Fe/Si et la rugosité moyenne de la surface est de 12,5 nm, bien inférieure à la rugosité observée pour l'échantillon 10 nm Fe/Si qui vaut environs 35nm. La hauteur des nanoparticules varie entre 20 et 60 nm. Pour le dépôt de 2nm de fer nous mesurons un diamètre moyen de 20 nm et une rugosité moyenne de l'ordre de 8 nm. La hauteur des îlots oscille entre 10 et 30 nm.

Dans la littérature, différents groupes de recherche présentent une corrélation similaire entre l'épaisseur du film catalytique et la taille des nanoparticules formées après pré-traitement [Rizzo2008, Garg2008, Gao2004]. Rizzo et son équipe traite de la nanostructuration d'un film de fer par traitement thermique. Après un recuit à 750°C sous une atmosphère d'hydrogène ils montrent que la rugosité du film augmente en fonction de son épaisseur. Pour un film de 16nm, 7,5nm, et 3,5nm ils notent des valeurs de rugosité RMS de 29nm, 11nm, et 6nm respectivement. Le diamètre des particules (figure IV-23) augmente également avec l'épaisseur mais aucune valeur n'est signalée dans leur article.

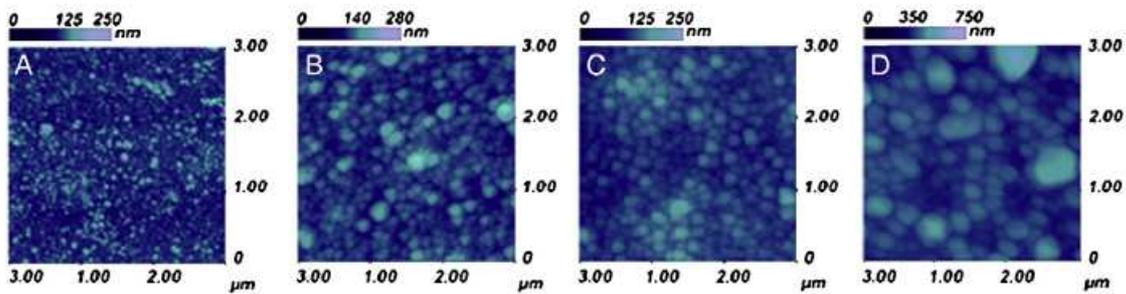


Figure IV-23 : Micrographies AFM montrants la morphologie de la surface d'un film de fer, pour plusieurs épaisseurs, recuit à une température de 750°C sous une atmosphère d'hydrogène. (A) 2,5nm Fe (B) 3,5nm de Fe (C) 7,5nm de Fe (D) 16nm de Fe. [rizzo2008]

L'équipe de Choi, publie en 2003 un article qui traite de la nanostructuration d'un film de nickel à l'aide d'un plasma de  $\text{NH}_3$ . Ils tracent l'évolution du diamètre moyen des nanoparticules formées et de la puissance micro-onde du plasma en fonction de l'épaisseur du film de nickel [Choi2003]. Comme nous pouvons le voir à la figure IV-24, pour une épaisseur de film de 10nm ils enregistrent un diamètre de l'ordre de 110nm, et pour une épaisseur de 3nm le diamètre diminue à 60nm.

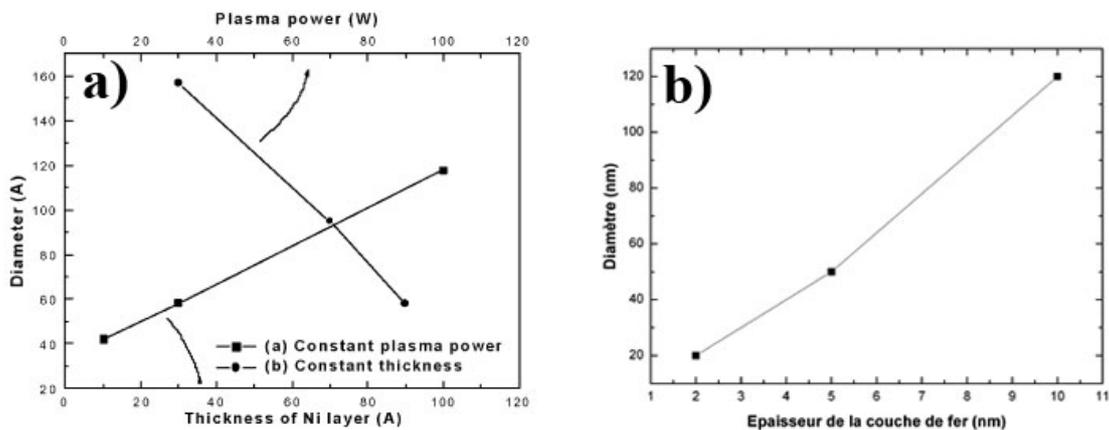


Figure IV-24 : (a) Variation du diamètre des nanoparticules en fonction de l'épaisseur de la couche catalytique de nickel et de la puissance micro-onde. La nanostructuration de la couche de nickel est obtenue à l'aide d'un pré-traitement dans un plasma de  $\text{NH}_3$ . [Choi2003]

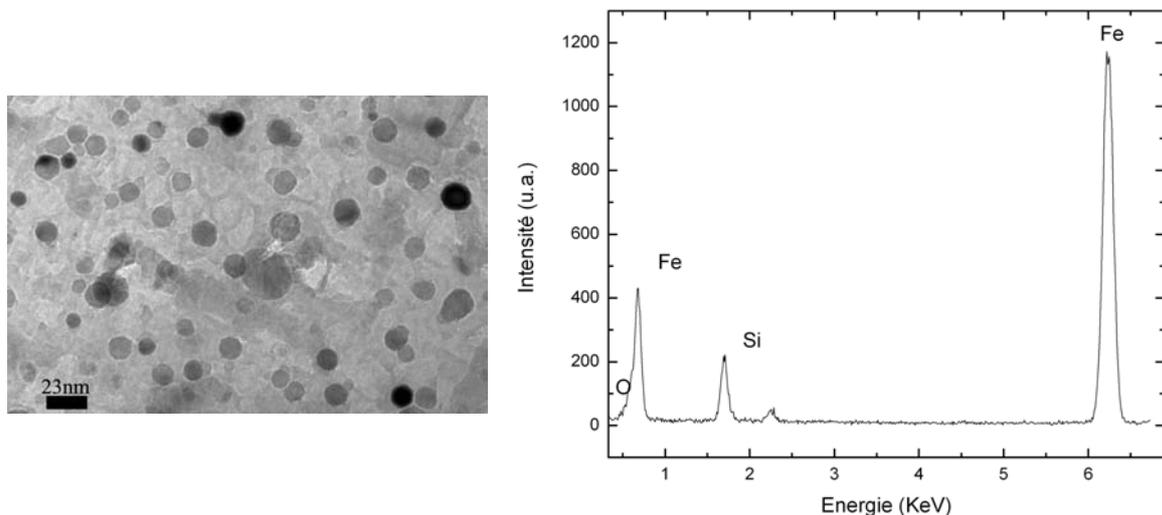
Il est difficile de faire dans ces conditions une étude comparative précise avec la littérature car les procédés et les conditions de pré-traitement sont différents. En effet, la taille des particules obtenues après restructuration de la surface dépend du type de métal, du type de substrat, de l'environnement et du procédé utilisé. L'état d'oxydation du catalyseur et l'oxydation qui

advient après son pré-traitement (mise à l'air) jouent également un rôle important. Il a été mis en évidence d'une part, que si le métal interagit avec l'oxygène du substrat ou si lui même est dans un état oxydé, la mobilité des atomes à la surface sera réduite [Arcos2004], et d'autre part, que l'oxydation du métal conduit à une surestimation du diamètre des nanoparticules [Gan2003].

La tracé de la variation du diamètre des nanoparticules de fer que nous avons obtenu en fonction des différentes épaisseurs du film catalytique, présenté sur la figure IV-24 (b), montre une variation linéaire. Cette variation est similaire à celle obtenue par Choi et al et présentée à la figure IV-24 (a).

Après avoir vu la topographie générale des échantillons, nous avons voulu observer et analyser une nanoparticule de fer. Nous avons alors analysé l'échantillon de 2nm Fe/Si à l'aide d'un TEM couplé avec une mesure d'analyse chimique EDXS. La microscopie électronique à transmission est un outil fondamental pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique, elle permet en effet d'avoir accès à la taille, la forme et la structure des îlots observés.

La figure IV-25 montre l'image TEM obtenu et le spectre EDXS réalisé sur une particule de fer.



*Figure IV-25 : Micrographie TEM d'un échantillon 2nm Fe/Si pré-traité dans un plasma d'hydrogène avec une puissance micro-onde de 300W, une pression de 25mbar et un temps d'exposition de 2min. La taille moyenne des nanoparticules est de 10nm. Un spectre EDXS a été réalisé sur une nanoparticule afin d'analyser sa composition.*

La mesure de la taille des nanoparticules de fer montre qu'elles varient de 5 à 25 nm et que la plupart d'entre elles font 10 nm de diamètre. Nous constatons qu'avec les mesures d'AFM, nous avons surestimé la taille des particules.

L'analyse EDXS révèle la présence de fer, de silicium, d'oxygène et de carbone. Nous ne pouvons pas dire si le carbone provient de l'échantillon ou bien de la grille du TEM. En effet, l'analyse TEM étant faite par microclivage, nous déposons la matière extraite de l'échantillon sur une grille à trous constituée elle-même de carbone. En utilisant la méthode de quantification de Cliff-Lorimer [Cliff1975] adaptée au spectromètre, nous obtenons les concentrations massiques et atomiques des éléments présents dans la partie analysée. Les pics principaux du spectre, situés à 6,4KeV et 0,6eV, sont attribués à la raie  $K_{\alpha}A1$  du fer avec un pourcentage atomique de 77%. Le deuxième pic important est le silicium. Il est situé à 1,74KeV et représente 12,5% atomique. Le dernier pic est attribué à l'oxygène. Cet élément de contamination qui se trouve souvent sur nos échantillons est détecté à 0,523KeV et représente 10,5%.

Sur cette même particule nous avons fait une diffraction électronique. Le cliché obtenu est présenté à la figure IV-26.

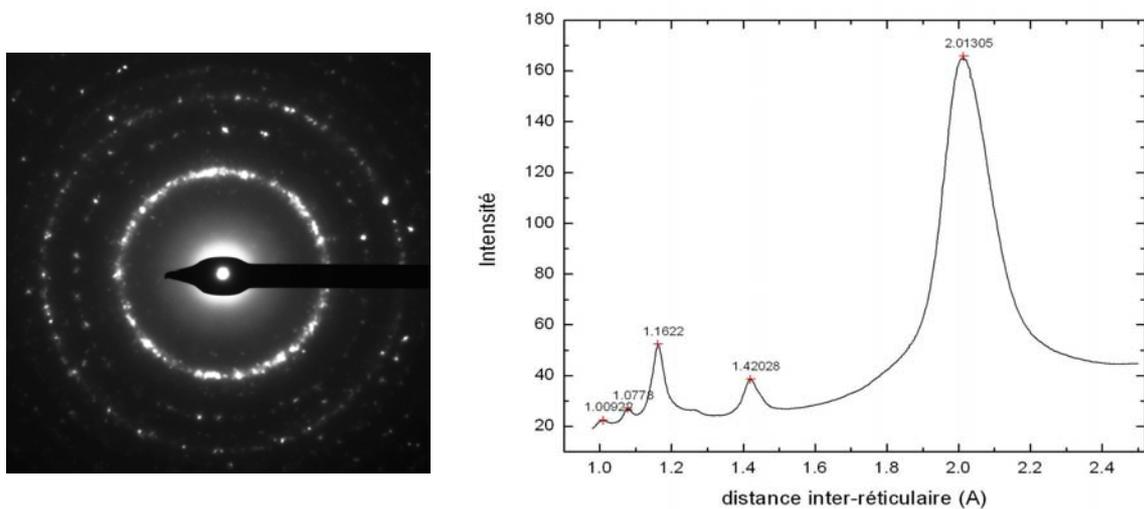


Figure IV-26 : Cliché de diffraction réalisé sur une nanoparticule de fer obtenue après structuration d'un échantillon 2nm Fe/Si dans un plasma d'hydrogène pendant 2 minutes. La puissance micro-onde est de 300W et la pression de 25mbar.

Nous remarquons sur le cliché un ensemble de spot lumineux, ce qui veut dire que nous avons à faire à un échantillon plutôt cristallisé. Au début de ce chapitre nous avons montré à travers un cliché de diffraction, que la couche de fer déposée sur du silicium était amorphe avant pré-traitement par plasma. Donc, après pré-traitement notre couche de catalyseur devient polycristalline.

Nous avons utilisé un logiciel (ProcessDiffraction) qui nous a permis, à partir de l'image scannée du cliché, de déterminer tout d'abord les rayons des cercles concentriques correspondants aux différents points lumineux du cliché, et ensuite, connaissant la constante de la colonne de l'appareil, de déterminer les distances inter-réticulaires. Un spectre est ensuite généré pour montrer les différents pics de distance  $d_{hkl}$ .

L'indexation des spots lumineux observés sur le cliché de diffraction, qui est représentée par la courbe des distances inter-réticulaires à la figure IV-26-droite, montre la présence de 4 pics dont le plus intense est situé à  $2.01\text{\AA}$  et les trois autres sont situés à  $1,42\text{\AA}$ ,  $1,16\text{\AA}$ , et  $1,07\text{\AA}$ . L'élément dont les valeurs (JCPDS- -06-0696) se rapprochent le plus des pics obtenus, correspond à la structure de fer sous forme  $\alpha$ -Fe (cubique centré avec les paramètres de maille  $a=2,86\text{\AA}$ ).

### ***IV.3.3. Effet du temps de pré-traitement sur la nanostructuration du catalyseur***

Un troisième facteur important dans la phase de nanostructuration est la durée du pré-traitement. Dans l'étude exposée précédemment, cette durée était toujours fixée à 2 minutes. En faisant varier les paramètres plasma, et surtout la pression, nous avons remarqué qu'à forte pression (35 mbar), le film de fer se nanostructurait très mal. Et si on le laissait plus longtemps dans les mêmes conditions, se nanostructurerait-il mieux ?

Pour étudier l'influence de la durée du pré-traitement sur le catalyseur, nous avons pris deux échantillons de 10 nm Fe/Si et nous les avons traité dans un plasma d'hydrogène à deux pressions différentes et deux temps différents afin de trouver la même densité d'îlots.

En effet, vu que la nanostructuration du catalyseur se dégrade avec la pression du gaz dans le plasma d'hydrogène pour un temps de traitement fixe, nous devrions adapter (l'augmenter avec la pression) le temps de prétraitement pour garder la même densité d'îlots. Le premier échantillon étant traité à 30 mbar de H<sub>2</sub>, nous avons trouvé qu'il fallait le garder 4 minutes dans le réacteur pour avoir environ la même densité d'îlots que l'échantillon traité à 25 mbar pendant 2 minutes. Ce dernier échantillon constitue l'échantillon de référence pour cette expérience. Pour le deuxième échantillon qui est traité à 35 mbar, il lui a fallu 10 minutes de pré-traitement pour atteindre la densité d'îlot souhaitée.

Le tableau IV-2 récapitule ces observations en montrant les micrographies MEB obtenues.

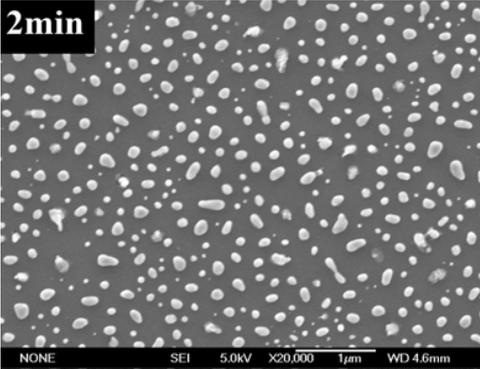
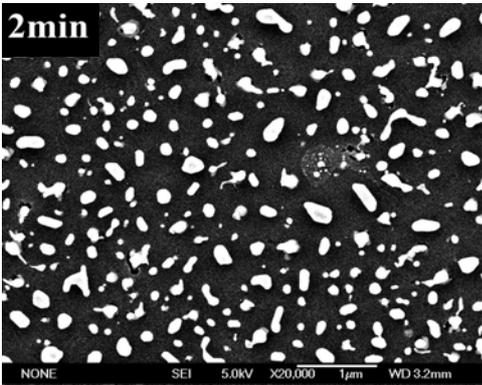
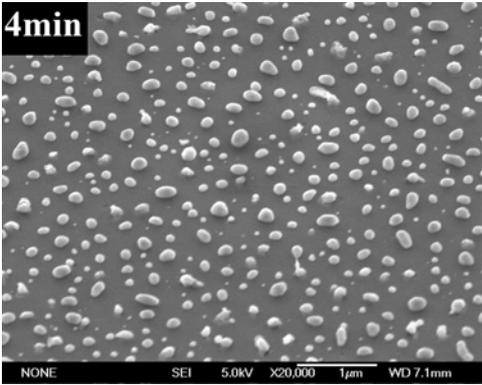
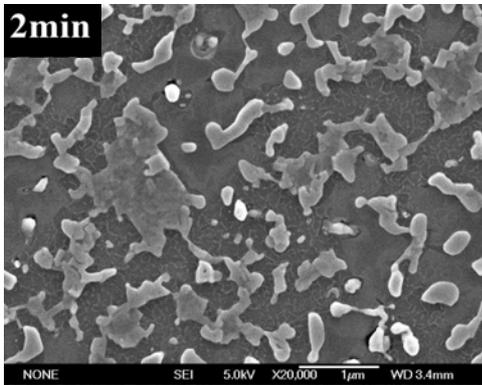
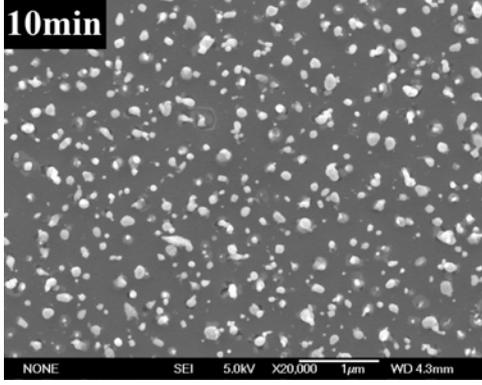
Pression\ Puissance	Micrographies MEB	
25mbar\ 250W  <b>A</b>		
30mbar\ 250W  <b>B</b>		
35mbar\ 250W  <b>C</b>		

Tableau IV-2 : Micrographies MEB montrant l'influence du paramètre temps sur la nanostructuration d'une couche de fer dans un plasma d'hydrogène. La puissance micro-onde étant toujours fixée à 250W, la pression du gaz varie :(A) 25mbar (B) 30mbar (C) 35mbar

L'énergie communiquée par le plasma à la surface du catalyseur induit la réorganisation des atomes de fer et la formation de nanoparticules. Pour une même puissance micro-onde et une même pression de gaz, l'énergie communiquée à la couche catalytique est plus importante si cette dernière est laissée plus longtemps dans le plasma. Ceci conduit à une réorganisation complète de la surface (tableau IV-2 (c)).

Si la pression du gaz est augmentée, le plasma semble vraiment être moins réactif, en terme d'interactions plasma/surface. Ainsi, l'énergie communiquée à la surface, pour un même temps d'exposition est bien moindre. Une plus grande durée d'exposition au plasma est donc bien nécessaire pour une meilleure réorganisation de la surface.

Des résultats similaires ont été obtenus par Gao et al. [Gao2004]. Le groupe étudiant l'effet du temps d'exposition d'une couche de 40nm de fer à un plasma d'azote, note une diminution du diamètre des nanoparticules formées en fonction du temps de pré-traitement. Il montre également qu'une surexposition au plasma mène à la fonte du catalyseur et la formation de flaques de fer (les nanoparticules se joignent).

Le temps d'exposition de la couche catalytique au plasma pendant le pré-traitement constitue bien entendu un facteur important pour la nanostructuration du catalyseur et est déterminant pour la croissance de nanotubes de carbone. Bien sûr, ce temps dépend du plasma du pré-traitement utilisé et de l'épaisseur de la couche de catalyseur déposée.

#### ***IV.4 Conclusion : Proposition d'un modèle schématique présentant l'effet des paramètres plasma sur la nanostructuration du catalyseur fer***

La nanostructuration du catalyseur est une étape incontournable pour la fabrication et la croissance de nanotubes de carbone. Dans ce chapitre, une étude complète a été consacrée à la nanostructuration du catalyseur de fer. L'étape de nanostructuration, appelée aussi pré-traitement, se fait à l'aide d'un plasma d'hydrogène dans notre cas. Les paramètres du plasma ont une grande influence sur la nanostructuration de la couche de fer. Au paragraphe IV.3.1.1 nous avons vu que le procédé de nanostructuration est ralenti par l'augmentation de la pression du gaz d'hydrogène dans le réacteur. Ce ralentissement peut être expliqué par la décroissance de l'énergie des atomes d'hydrogène atteignant la surface ainsi que leur densité avec la pression. Le deuxième paramètre important est la puissance micro-onde injectée lors de la décharge. La puissance micro-onde joue un rôle important dans la nanostructuration mais elle crée des effets non désirés tels que des dégradations et des défauts au niveau du substrat. Par ailleurs, nous avons aussi vu que le temps de pré-traitement ainsi que l'épaisseur du catalyseur sont des paramètres à prendre en compte dans ce procédé. En se basant sur toutes ces observations et analyses nous proposons un modèle schématique (figure IV-27) du procédé de nanostructuration du catalyseur montrant les différents paramètres et leur part d'influence (publié dans [Rizk2009]).

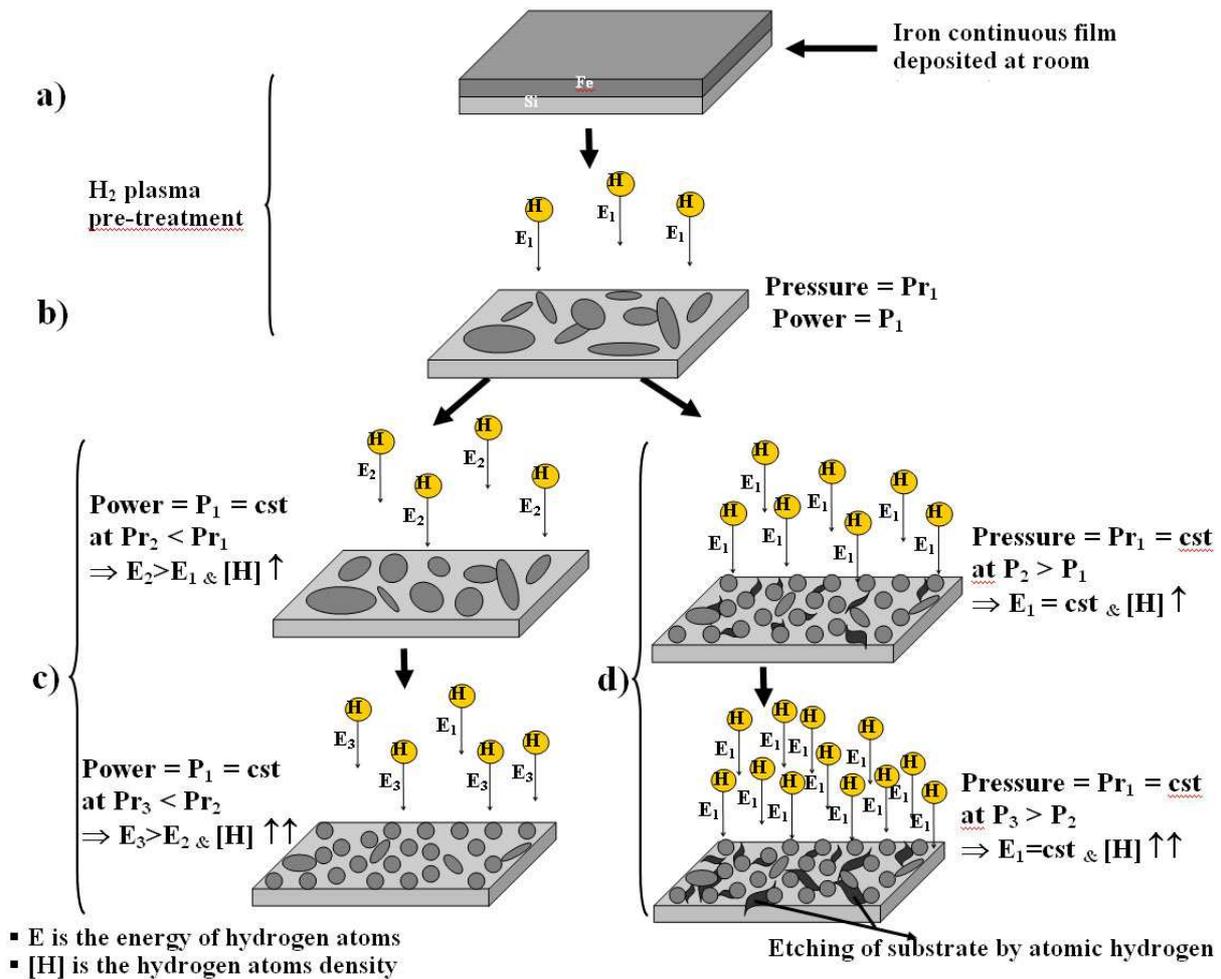


Figure IV-27 : Modèle schématique du procédé de nanostructuration

La figure IV-27 a) représente un film continu de fer déposé à température ambiante sur un substrat de silicium. La partie (b) schématise la formation de particules nanostructurées après un pré-traitement sous plasma d'hydrogène. La partie (c) de la même figure représente l'effet de la pression sur la nanostructuration : un pré-traitement sous de fortes pressions d'hydrogène induit une décroissance de l'énergie apportée à la surface par les atomes d'hydrogène et donc à une dégradation du procédé de nanostructuration. La diminution de la pression du gaz permet la formation de particules relativement homogènes qui conviennent à la croissance de nanotubes de carbone. La figure IV-27 (d) montre que la puissance micro-onde est le deuxième paramètre qui agit d'une manière significative sur la nanostructuration car l'augmentation de ce paramètre permet d'améliorer la réorganisation des atomes de fer sur la surface mais excède une certaine valeur, une attaque du substrat est observé [avec la création de défauts indésirables].

## *Références*

[Arcos2004] : T. de los Arcos, M. G. Garnier, J. W. Seo, P. Oelhafen, V. Thommen, D. Mathys, J. Phys.Chem. B 108 7728 (2004)

Briggs1983 : D. Briggs, M.P. Seah John Willey and sons Ltd. 1983

Briggs2003: D. Briggs, J. T. Grant, Surface spectra, IM Publication, 2003

[Cantoro2006] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, C. Ducati , A. Parvez, A.C. Ferrari, J. Robertson Diamond & Related Materials **15** 029 (2006)

[Chen1999] C.-K. Chen, T.-C. Wei, L.-R. Collins, J. Phillips J. Phys. D: Appl. Phys. 32 688 (1999)

[Cheung2002]: C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C.M. Lieber, J. Phys. Chem., B 106 (2002) 2429.

[Choi2003] Choi, J. H.; Lee, T. Y.; Choi, S. H.; Han, J. H.; Yoo, J.-b.; Park, C.-Y.; Jung, T.; Yu, S. G.; Yi, W.; Han, I.-T.; Kim, J. M. Diam. Relat. Mater 12 794 (2003)

[Choi 2006] W.S. Choi, S-H. Choi, B. Hong, D.G. Lim, K.J. Yang, J.H. Lee Mater. Sci. and Eng. C 26 1211 (2006)

[Cliff1975] G. Cliff, G.W. Lorimer J Microscopy 103 203 (1975)

[Combarieu2007] G. de Combarieu, P. Barboux, Y. Minet Physics and Chemistry of the earth **32** 346 (2007)

[DePouques2001] : L. De Pouques, J. Bougdira, R. Hugon, G. Henrion, P. Alnot, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 896 (2001)

- [Gadkari2005] P.R. Gadkari, A.P. Warren, R.M. Todi, R.V. Petrova, K.R. Coffey, J. Vac. Sci. Technol. A **23** 1152 (2005)
- [Gao2003] J.S. Gao, K. Umeda, K. Uchino, H. Nakashima, K. Muraoka Mater. Sci. and Eng. A352 308 (2003)
- [Gao2004] J.S. Gao, K. Umeda, K. Uchino, H. Nakashima, K. Muraoka Mater. Sci. and Eng. B107 113 (2004)
- [Gan2003] : L. Gan, R. D. Gomez, C.J. Powell, R.D. McMichael, P.J. Chen, W.F. Egelhoff, J. Appl. Phys. 93 8731 (2003)
- [Garg2008] R. K. Garg, S. S. Kim, D. B. Hash, J. P. Gore, T. S. Fisher, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **8** 3068 (2008)
- [Haffner2008] M. Haffner, A. Haug , R.T. Weitz, M. Fleischer, M. Burghard, H. Peisert, T. Chasseb, D.P. Kern Microelectronic Engineering **85** 768 (2008)
- [Hernadi2002] K. Hernadi,Z. Kónya , A. Siska , J. Kiss , A. Oszkó , J.B. Nagy , I. Kiricsi Materials Chemistry and Physics **77** 536 (2002)
- [Ho2001] G.W. Ho, A.T.S. Wee, J. Lin, W.C. Tjiu Thin Solid Films **388** 73 (2001)
- [Hofmann2003] S. Hofmann, C. Ducati, B. Kleinsorge and J. Robertson, Appl. Phys Lett. **83** 4661 (2003)
- [JCPDS] PDF4 Set of Relational Databases. International Commission for Diffraction Data. Newton Square, Pennsylvania, USA
- [Jiran1990] Jiran, E.; Thompson, C. V. J. Electron. Mater.**19** 1153 (1990)
- [Jiran1992] E. Jiran, C.V. Thompson, Thin Solid Films **208** 23 (1992)

[Li2001]: Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai, J. Phys. Chem., B 105 (2001) 11424

[LisPix] <http://www.nist.gov/lispix/>

[Merkulov2000] V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres and E. Voelkl Appl. Phys. Lett. **76** 3555 (2000)

[Moshkalyov2004] S.A. Moshkalyov, A.L.D. Moreau, H.R. Gutierrez, M.A. Cotta, J.W. Swart Materials Science and Engineering B **112** 147 (2004)

[Nanotec] <http://www.nanotec.es/>

[Nerushev2003] : O.A. Nerushev, S. Dittmar, R.E. Morjan, F. Rohmund, E.E.B. Campbell J. Appl. Phys. 93 4185 (2003)

[NIST] <http://www.nist.gov/index.html>

[Pirio2002] G. Pirio, P. Legagneux, D. Pribat, K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A. Amaratunga and W.I. Milne, Nanotechnology **13** 1 (2002)

[ProcessDiffraction] <http://www.mfa.kfki.hu/~labar/ProcDif.htm>

[Ren1999] Z.F. Ren, Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, J.W. Xu, J.H. Wang, L.E. Calvet, J. Chen, J.F. Klemic and M.A. Reed Appl. Phys. Lett. **75** 1086 (1999)

[Rizk2009] S. Rizk, B. M. Assouar, L. De Poucques, J. Bougdira, J. Phys. Chem. C, **113** (20), 8718 (2009)

[Rizzo2008] A. Rizzo, R. Rossi, M. A. Signore, E. Piscopiello, L. Capodiecì, R. Pentassuglia, T. Dikonimos, R. Giorgi, Diam. Relat. Mater. **17** 1502 (2008)

[Signore2008] M.A. Signore, A. Rizzo, R. Rossi, E. Piscopiello, T. Di Luccio, L. Capodieci, T. Dikonimos, R. Giorgi *Diamond & Related Materials* **17** 1936 (2008)

[Teo2001] K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, D.G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk and D. Pribat *Appl. Phys. Lett.* **79** 1534 (2001)

[VIPS] <http://www.vips.ecs.soton.ac.uk/index.php?title=VIPS>

[Wang2006] S. Wang, P. Wang, O. Zhou *Diam. and Rel. Mater.* **15** 361 (2006)

[Wei2001]: Y.Y. Wei, G. Eres, V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1394.

[Wen1996] J.-M. Wen, J.W. Evans, M.C. Bartelt, J.W. Burnett, P.A. Thiel, *Phys. Rev. Lett.* **76** 652 (1996)

[Yen2004] J.H. Yen, I.C. Leu, C.C. Lin, M.H. Hon *Diamond and Related Materials* **13** 1237 (2004)

# **Chapitre V**

## **Étude de la croissance de nanotubes de carbone par MPACVD**

Dans le chapitre précédent nous nous sommes intéressés au prétraitement du catalyseur afin de transformer la couche de fer déposée sur le substrat en nanoparticules distribuées d'une manière homogène sur la surface. Nous avons ainsi étudié l'effet du plasma d'hydrogène sur la densité, la taille, l'homogénéité des nanoparticules et sur l'endommagement de la surface catalytique. Ceci nous a permis de définir des conditions de pré-traitement optimales pour la croissance de nanotubes de carbone. Cette étape de pré-traitement est indispensable à la croissance de nanotubes de carbone car, ainsi qu'il est reporté dans la littérature [Choi2000, Wei2001, Ho2001, and Chhowalla2001], il est indispensable que le catalyseur soit en forme de particules dont la taille va influencer le diamètre des NTC ainsi formés: plus la taille des particules est petite plus petit sera le diamètre des NTC [Li2001, Wei2001, and Cheung2002]. Le présent chapitre s'intéressera à la croissance de nanotubes de carbone par MPACVD dans un plasma de  $\text{CH}_4:\text{H}_2$ . Plusieurs techniques de croissance de NTC existent telles que la CVD thermique ou l'arc électrique [Journet1997, Dresselhaus1996, Terrones1997], mais la MPACVD paraît la plus prometteuse car elle présente l'avantage de permettre la croissance des nanotubes de carbone à basses températures, orientés [Giubileo2009, Jeong2009], et de permettre le traitement de grandes surfaces [Hafner1998, Dai1996].

Dans la première partie du présent chapitre nous étudierons l'influence du temps de pré-traitement sur la morphologie et la structure des NTC. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à l'influence du pourcentage de  $\text{CH}_4$  sur la densité, le diamètre et les propriétés structurales des NTC. Le troisième paramètre auquel nous nous sommes intéressés est l'épaisseur de la couche catalytique. La morphologie des NTC a ensuite été observée par MEB.

## ***V.1. Conditions de croissance***

Dans le présent paragraphe nous allons décrire les étapes, les paramètres choisis ainsi que les conditions dans lesquelles les nanotubes ont été élaborés.

Les échantillons subissent d'abord un pré-traitement sous plasma d'hydrogène dans les conditions définies ci-dessous. En se basant sur l'étude de pré-traitement réalisée au chapitre précédent, nous avons défini les paramètres optimaux de pré-traitement de la couche catalytique de fer. Afin d'avoir des îlots avec une densité uniforme, et sans attaque du substrat les paramètres plasmas optimum sont résumés dans le tableau suivant :

	<b>Pré-traitement</b>
<b>Puissance µonde (W)</b>	300
<b>Pression total (mbar)</b>	25
<b>Gaz (sccm)</b>	100 (H2)
<b>Temps (min)</b>	2 min
<b>Epaisseur du catalyseur Fe</b>	2 ou 5 nm

*Tableaux V-1: Tableau résumant les conditions de pré-traitement de la couche catalytique de fer afin de croître des NTC.*

Pour élaborer des nanotubes contenant peu de parois nous avons opté pour des épaisseurs de catalyseur faibles de 2 et 5 nm.

Après pré-traitement et sans arrêter le plasma, un mélange de gaz  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  est introduit dans le réacteur pour initier la croissance de NTC. Une synthèse standard de NTC correspond à une puissance micro-onde de 300W, un taux de  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  de 10:90 et une pression de gaz de 25mbar. Après la synthèse, les échantillons sont retirés du réacteur après 30 minutes pour que leurs températures atteignent la température ambiante. Aucune tension n'a été appliquée sur le porte-substrat pour orienter les nanotubes de carbone car cela est difficilement réalisable dans le bâti utilisé.

## V.2. Effet du temps de pré-traitement sur la croissance de NTC

Le temps de pré-traitement du catalyseur est un facteur important pour la croissance de NTC. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le temps de prétraitement joue un rôle dans la nanostructuration du catalyseur et détermine la taille des particules de fer influençant ainsi la taille et la morphologie des NTC. Nous avons voulu étudier cet aspect. Pour cela, nous avons initié la croissance de nanotubes de carbones pour différents temps de prétraitement allant de 10 secondes à 35min. Les paramètres de croissance et de pré-traitement choisis sont listés dans le tableau V-2 suivant :

	Pré-traitement	Croissance
<b>Puissance µonde (W)</b>	300	300
<b>Pression total (mbar)</b>	25	25
<b>Température (°C)</b>	950	960
<b>Gaz</b>	H <sub>2</sub> (100sccm)	CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> =30:70 (15sccm CH <sub>4</sub> et 35sccm H <sub>2</sub> )
<b>Temps de synthèse (min)</b>	Variable de 10 sec à 35 min	30
<b>Epaisseur du catalyseur Fe</b>	5nm	

Tableau V-2: Résumé des paramètres utilisés pour le pré-traitement et la croissance

Les nanostructures ainsi obtenues ont été caractérisées par MEB pour une étude morphologique et par TEM pour une étude structurale.

### V.2.1. Morphologie des NTC

La figure V-1 montre les images MEB obtenues pour différents temps de pré-traitement du catalyseur. Les échantillons sont orientés 90° par rapport au faisceau électronique

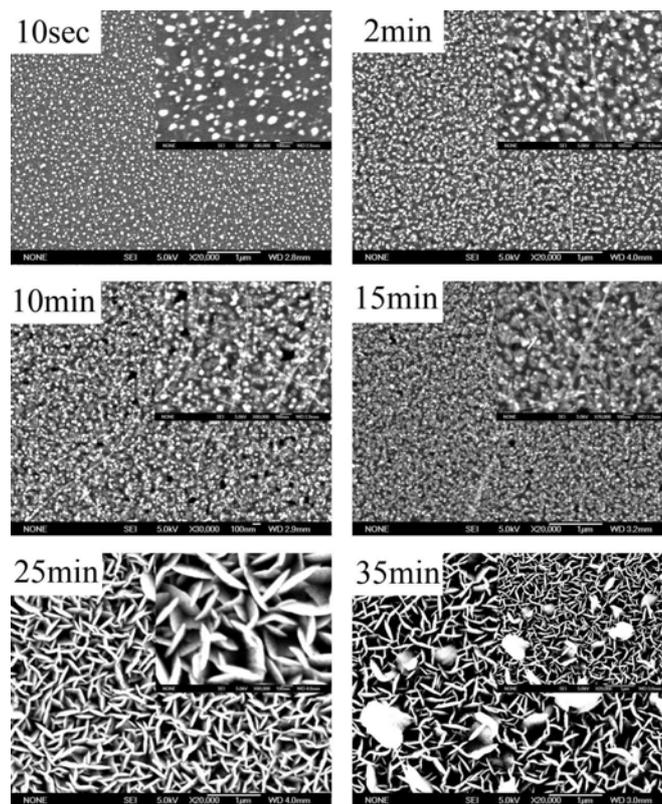
Pour **un temps de pré-traitement de 10 secondes**, on observe à la surface de l'échantillon, un ensemble d'îlots de dimensions allant de 20 à 60nm, similaires aux observations réalisées sur un film de 10nm de fer après pré-traitement sous plasma d'hydrogène, et présenté au chapitre précédent (chapitre IV). Aucun NTC n'est détecté sur la surface. Aucun dépôt de carbone n'est observable au MEB alors que le temps de dépôt est de 30 minutes.

Lorsque le temps de pré-traitement est augmenté de 2 minutes, nous observons l'apparition de quelques nanotubes de carbone sur une surface plus rugueuse. Les tubes s'étalent sur la

surface et ne sont pas orientés car aucun champ électrique n'a été appliqué pendant la croissance.

La synthèse de NTC réalisée **pour un temps de pré-traitement de 10 minutes** montre une augmentation de la densité de nanotubes de carbone. Les nanotubes ne sont pas dispersés de façon homogène sur la surface. Sur une surface de  $1,5\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  la longueur des tubes est supérieure à  $1\mu\text{m}$ . Par ailleurs, nous observons également un important nombre d'îlots de fer formés lors de l'observation et n'ayant pas donné lieu à une croissance de nanotubes de carbone.

Lorsque nous augmentons encore le temps de pré-traitement et nous le fixons à 15minutes, nous observons une augmentation de la densité de NTC avec des tubes disposés sur toute la surface. Sur une surface de  $1,5\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  la densité de nanotubes a légèrement augmentée. La longueur des tubes est variable et difficile à mesurer, mais la majorité des tubes ont une longueur supérieure à  $1\mu\text{m}$ . Comme pour les précédentes images, nombreux îlots de fer n'ont pas donné lieu à une croissance de NTC.



*Figure V-1: Micrographie MEB présentant la croissance de NTC synthétisés pour différents temps de prétraitement. Les paramètres de dépôt sont fixés à 300W, 25mbar et 30 minutes. La température de l'échantillon est autour de 970°C.*

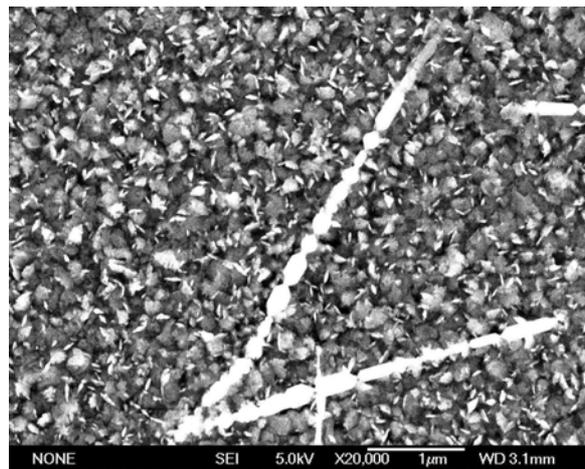
L'augmentation du temps de pré-traitement semble ainsi entraîner dans notre réacteur une augmentation de l'activité catalytique du fer et une plus grande probabilité de former des NTC. L'équipe de Wang et al [Wang2006] a réalisé une étude similaire en étudiant l'effet du temps de pré-traitement sur la croissance de NTC par PECVD. Le catalyseur utilisé est une couche de 80 nm de fer mais le pré-traitement se fait sous plasma de NH<sub>3</sub>. Cette équipe a observé qu'une augmentation du temps de pré-traitement entraîne une augmentation du diamètre des particules catalytiques et une baisse de la densité des NTC ainsi produits. Ce résultat, différent de ce que nous avons pu observer peut être attribué au pré-traitement utilisé. Le pré-traitement sous plasma d'ammoniac est connu pour avoir un comportement plus agressif qu'un plasma d'hydrogène, le bombardement ionique des ions produits est bien plus important que l'effet chimique de gravure dans notre plasma d'hydrogène. L'augmentation du diamètre des particules catalytiques diminue ainsi les chances de croître des NTC. Dans notre cas et surtout dans la gamme de temps étudiés, le temps de pré-traitement semble favoriser l'activité du catalyseur et la production de NTC.

Pour un pré-traitement de 25 minutes et 35 minutes, les micrographies MEB montrent l'apparition d'un nouveau type de nanostructure carbonées: la formation de nanostructures à deux dimensions appelées communément nanomurs. Ces structures ont déjà été observées [Wu2002, Chung2006] mais peu d'études leurs ont été consacrées. Le mécanisme de croissance qui leur est associé n'est pas encore bien connu ni maîtrisé. Dans le cas de notre étude, nous remarquons que les nanomurs sont plus denses et légèrement plus épais pour un temps de pré-traitement de 25 minutes comparé à un temps de 35 minutes. Nous remarquons également la présence de grosses particules de carbone sur l'échantillon avec un grand temps de pré-traitement.

Il est très difficile d'expliquer le passage de la croissance des nanotubes aux nanomurs ou de proposer un modèle de croissance, mais nous pouvons dire que la croissance de ces deux structures est fortement liée et dépend des conditions de pré-traitement et d'élaboration. Hiramatsu et al [Hiramatsu2004] proposent que ce sont des particules catalytiques de carbone qui se déposent à la surface du substrat qui forment les germes pour la croissance de nanomurs. Au début de la croissance, les atomes de carbone se condensent à la surface et forment des "particules catalytiques" avec des liaisons pendantes. Lors de la croissance, sur ces liaisons viennent s'accrocher de façon aléatoire de nouveaux atomes pour former une structure en deux dimensions. La troisième phase étant la croissance en 3 dimensions de ces

structures verticalement et dans plusieurs directions. L'équipe de Wu suggère qu'un champ latéral important appliqué sur les structures tubulaires fait que ces dernières ne se ferment pas mais forment des plans connectés entre eux [Wu2002bis]. Par ailleurs, plusieurs équipes ont réussi de croître des nanomurs sans utiliser un catalyseur, le support étant du silicium, du SiO<sub>2</sub> ou du saphir et ont échoué à obtenir des nanomurs sur un support métallique [Wu2002, Hiramatsu2004].

De plus, le temps de pré-traitement n'est pas l'unique paramètre qui rentre en jeu car la croissance de nanomurs (nanowalls) semble être reliée aussi à d'autres paramètres tels que le temps de dépôt et le pourcentage de CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>. En effet, pour des paramètres de pré-traitement de 15 minutes, 300W et 25mbar, et pour un temps de dépôt de 70 minutes, nous voyons apparaître sur l'échantillon, un début de croissance de nanomurs comme l'illustre la figure V-2. Le ratio méthane/hydrogène utilisé est le même que les expériences précédentes c'est-à-dire CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> = 30:70.



*Figure V-2: Micrographie MEB montrant la croissance de nanomurs après 70 minutes de dépôt. Les paramètres de pré-traitement sont 15 minutes, 300W et 25mbar. Le dépôt est réalisé sous une atmosphère de méthane/hydrogène ayant le ratio CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> = 30 :70*

Ceci montre que les nanotubes et les nanomurs de carbone sont fortement liés comme l'illustrent d'autres auteurs [Malesevic2007] mais aussi que le facteur temps de dépôt est aussi à prendre en compte. Plus le temps de l'exposition de l'échantillon au plasma est grand, plus est favorisée la formation de nanomurs.

D'autre part, nous avons remarqué que le pourcentage de CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> a aussi un effet sur la croissance et les propriétés des nanomurs formés. Les nanomurs représentés à la figure V-3,

ont été synthétisés sous une faible atmosphère de carbone, le taux  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  étant de 10:90 pendant 45 minutes. Le temps de pré-traitement est de 25 minutes.

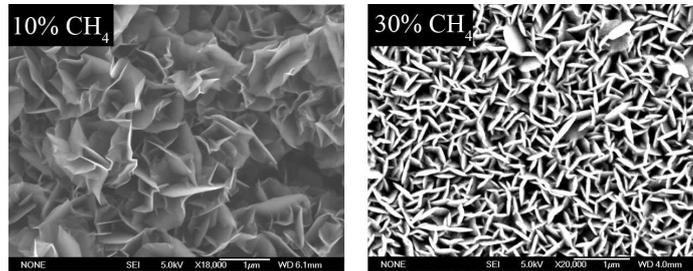


Figure V-3: Micrographie MEB montrant la croissance de nanomurs sous différents taux de méthane. Le temps de pré-traitement est de 25 minutes.

La synthèse de nanomurs sous atmosphère riche en carbone montre la formation de nanomurs avec une épaisseur importante. Elle est de l'ordre de 90nm. Quand nous diminuons le taux de méthane à 10%, l'épaisseur moyenne des nanomurs diminue et devient de l'ordre de 50nm.

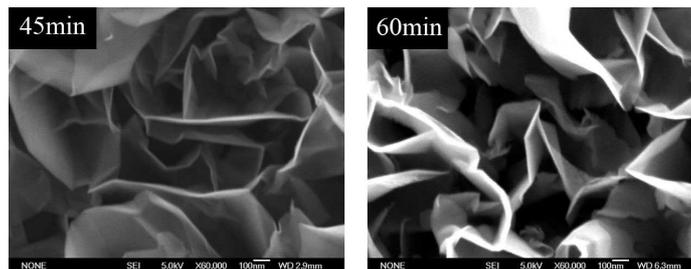


Figure V-4: Micrographie MEB montrant la croissance de nanomurs pour différents temps de croissance. Le temps de pré-traitement étant de 25 minutes et les conditions de croissance de  $\text{CH}_4:\text{H}_2=10:90$ , 300W et 25mbar.

Maintenant nous allons regarder l'effet du temps de dépôt sur la croissance des nanomurs pour l'échantillon synthétisé sous un taux de méthane/ hydrogène  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 10:90$ . Nous avons augmenté le temps de dépôt de 45 à 60 minutes. La figure V-4 représente les micrographies MEB obtenues. Une statistique sur l'épaisseur des murs observés montre qu'après 45 minutes de dépôt les nanomurs font 50nm d'épaisseur tandis qu'après 60 minutes de dépôt l'épaisseur a augmenté et devient de 90nm. Ce résultat est en accord avec différents travaux similaires [Mori2008, Wu2002].

Notons enfin que tous les échantillons observés au MEB présentent une homogénéité sur leur surface: la partie observée est représentative de toute la surface de l'échantillon.

### V.2.2. Structure des NTC

Après avoir observé la morphologie des NTC obtenus, nous avons analysé par TEM les différents échantillons. Comme décrit précédemment, la surface des échantillons est micro-clivée afin de récupérer les nanotubes, et la matière récupérée par ce micro-clivage est déposée sur une grille de carbone pour l'observation. **Les micrographies des échantillons traités sous différents temps de pré-traitement (2, 15, et 35 min) sont représentées sur les figures V-5, V-6 et V-7.**

A la figure V-5 est représenté l'échantillon pré-traité pendant 2 minutes. Les structures obtenues révèlent une diversité de structures de tubes ayant des morphologies différentes.

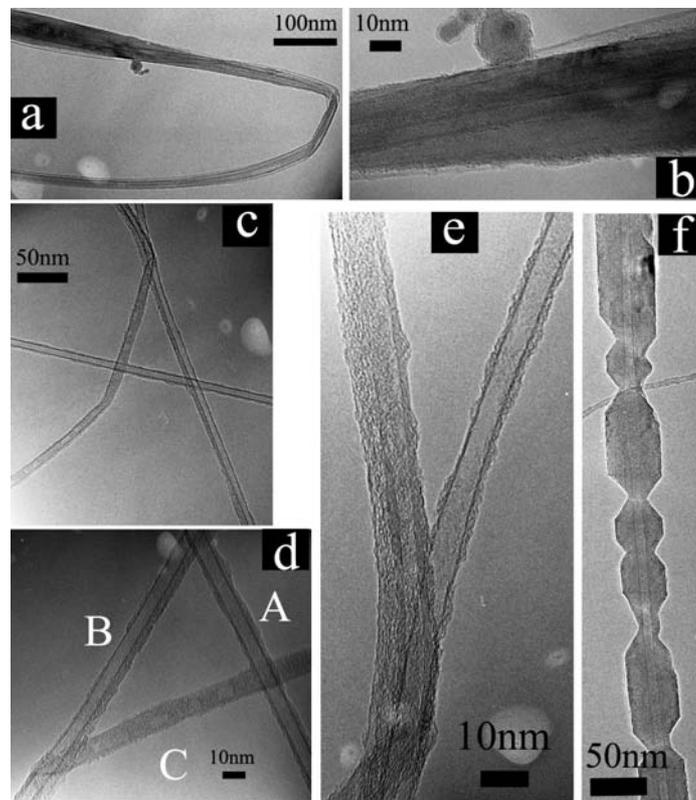


Figure V-5: Micrographies TEM de l'échantillon ayant subi un pré-traitement de 2 min suivi d'un dépôt dans un plasma de  $CH_4:H_2=30:70$  pendant 30 minutes

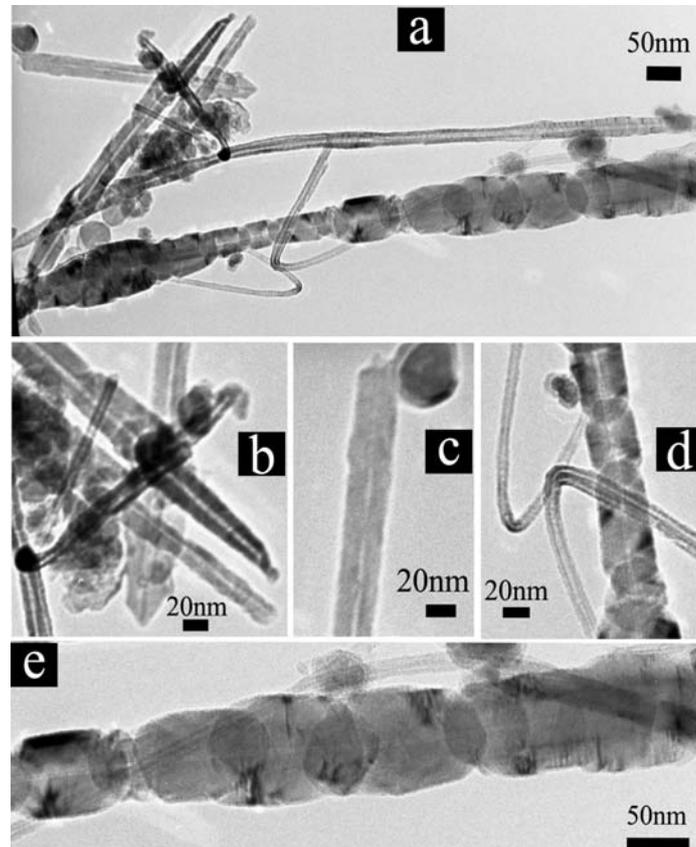
Sur cet échantillon nous avons rencontré beaucoup de difficultés à observer les nanotubes, vu leur rareté. La figure V-5 (a) montre un ensemble de tubes superposés de plus de  $1\mu\text{m}$  de longueur, très souple puisqu'ils sont repliés et courbés. Il est difficile de mesurer la taille de chacun des tubes sur cette image. Une micrographie en haute résolution (figure V-5 (b)) de

l'image montre une particule de fer enrobée d'un ensemble de franges relatives à l'organisation du carbone sous forme graphitique, qui sont très proches des parois des tubes de carbone. Une forte interaction type Vander-Waals existe entre ces différentes parois. La taille de particule de fer est de l'ordre de 10nm.

A la figure V-5 (c) un deuxième ensemble de nanotubes formant un triangle est observé. Il s'agit de tubes uniques ou bien accolés, qui sont relativement propres et ne présentant pas de particules catalytiques ou graphitiques à proximité. Certains sont droits d'autres présentent une légère courbure qui peut être attribuée à un défaut au moment de la croissance du tube.

La figure V-5 (d) qui est une image agrandie de l'image précédente montre l'existence de nanotubes à très peu de parois (DWCNT et MWCNTs) qui possèdent un large canal vide et l'existence d'un tube dont il est difficile d'affirmer si son canal interne est vide ou non. Nous pouvons également voir que les parois des tubes sont plus ou moins continues, droites, généralement parallèles à l'axe du tube et bien graphitisées. Le diamètre interne des tubes est de l'ordre de 4 nm. Quant à l'épaisseur de la paroi, elle est de l'ordre de 2 nm pour la tube A et de quelques angströms pour le tube B (qui est en fait formé très probablement de deux tubes accolés avec une gaine à très peu de parois). Par ailleurs, il n'est pas aisé de pouvoir observer les deux extrémités d'un même nanotube, il est même rare dans notre cas d'observer une des deux extrémités du tube. Le tube C semble avoir son extrémité à l'intersection avec le tube B. Pour mieux y voir, nous avons réalisé une micrographie TEM à haute résolution à cet endroit. L'image V-5 (e) montre que le tube plein se ferme mais des interactions entre ses plans et les plans graphitiques des tubes adjacents semblent exister. La superposition des tubes rend difficile l'explication de la formation des différentes structures à ce niveau, mais une « bifurcation » semble repartir de l'extrémité du tube plein pour en constituer un nouveau. Les plans de graphite des différentes structures sont apparents. Par ailleurs nous observons également sur cet échantillon un autre type de nanotubes. L'image V-5 (f) montre un tube aux parois bien droites mais qui présente des étranglements irréguliers tout au long du tube. Le canal du tube est bien apparent et fait 7 nm de diamètre. Il est important de signaler que nous avons observé ce type de structure, qui sera plus longuement discuté dans les paragraphes qui suivent, que pour des échantillons dont le taux de méthane/hydrogène est élevé, c'est à dire supérieur ou égal à 30% de CH<sub>4</sub>.

Les micrographies TEM réalisées sur l'échantillon **pré-traité pendant 15 minutes** sous un plasma d'hydrogène suivi d'un dépôt sous atmosphère  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 30:70$  sont représentées sur la figure V-6.



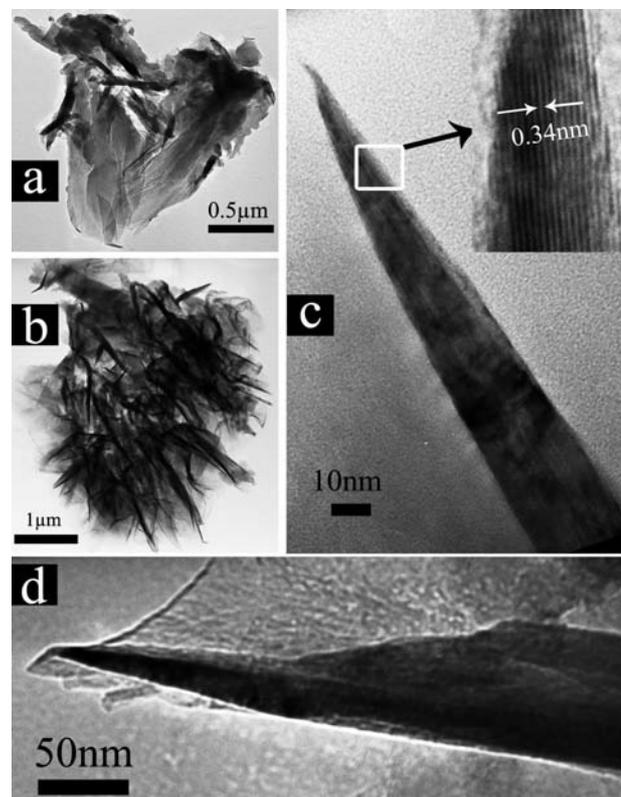
*Figure V-6: Micrographie TEM de l'échantillon ayant subi un pré-traitement de 15 min suivi d'un dépôt dans un plasma de  $\text{CH}_4:\text{H}_2=30:70$  pendant 30 minutes*

Cet échantillon possède une forte ressemblance avec l'échantillon précédent. Nous retrouvons des tubes multi-parois, qui peuvent être souples et courbés, mais aussi qui peuvent présenter des étranglements (figure V-5 (a) et V-5(e)). Aucun tube à biparoi n'a été observé. Par contre, les tubes semblent être moins bien structurés et présentent plus de défauts que dans l'échantillon précédent. A la différence de ce qui a été observé précédemment, nous trouvons des tubes très courts qui peuvent avoir à leurs extrémités ou non des particules métalliques de fer (figure V-5 (b)). Celles-ci proviennent des particules ayant été à l'origine de la croissance du nanotube (figure V-5 (c)).

La taille des quelques particules de fer présentes est variable, variant de 20nm à 35 nm. La majorité des extrémités des tubes apparaissent fermées. Les tubes présentent quasiment tous

le même diamètre intérieur (autour de 5 nm) mais leur épaisseur de paroi n'est pas uniforme. Les tubes qui possèdent une grande épaisseur (12nm ou plus) de paroi semblent présenter plus de défauts de structure que les tubes avec une fine paroi.

Concernant le troisième échantillon qui a subi un pré-traitement de 35 minutes suivi d'un dépôt de 30 minutes sous  $\text{CH}_4:\text{H}_2$ , nous avons obtenu des nanostructures carbonées tout à fait différentes des nanotubes obtenues pour les autres temps de pré-traitement. En effet, nous avons observé des nanomurs de carbone. Les nanomurs synthétisés ont également été passés au TEM pour une analyse structurale. La figure V-7 est une image qui représente ces structures.

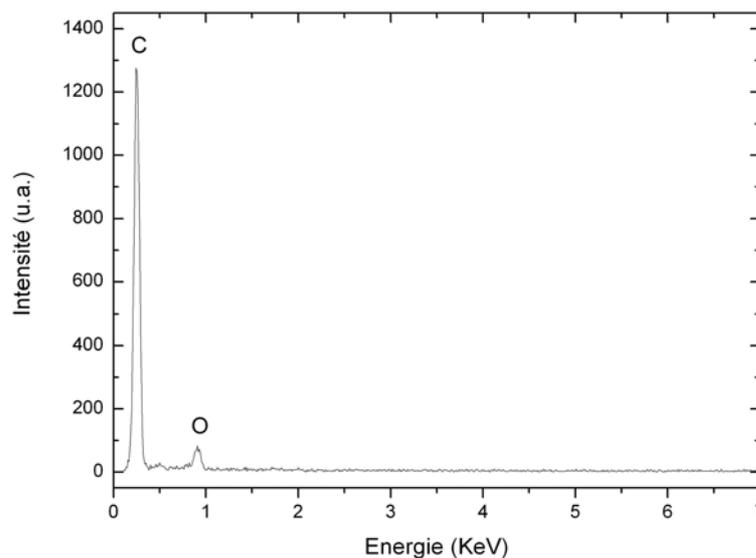


*Figure V-7: Micrographie TEM de nanomurs synthétisés sur l'échantillon ayant subi un pré-traitement de 35 min suivi d'un dépôt dans un plasma de  $\text{CH}_4:\text{H}_2=30:70$  pendant 30 minutes*

Les figures V-7 (a) et V-7 (b) montrent une image à faible agrandissement de la structure générale des nanomurs après clivage. Elles montrent un ensemble de plans graphitiques superposés.

Nous avons par la suite réalisé une image TEM à haute résolution sur une extrémité des nanomurs (figure V-7 (d)). La figure V-7 (c) montre les différentes franges de graphites qui constituent le nanomurs. La mesure de la distance qui sépare les franges étant de 3,4 angströms montrées dans l'incrustation de la figure V-7 (c), confirme que les plans observés sont bien des plans de carbone.

Sur une extrémité d'un nanomur une analyse chimique EDXS a été réalisée. Elle a permis d'analyser les constituants chimiques de la zone étudiée.



*Figure V-8: Analyse chimique EDXS réalisée sur une partie d'un nanomur observé sur l'échantillon ayant subi un long temps de pré-traitement (35 min) suivi d'un dépôt dans un plasma de  $CH_4:H_2=30:70$  pendant 30 minutes.*

Les résultats présentés à la figure V-8 montrent un pic principal situé à 0.27 KeV correspondant à l'élément carbone. Ceci est en accord avec ce que nous avons observé au TEM dans le paragraphe précédent. Un pic secondaire relatif à l'élément oxygène constitue une impureté.

La technique de micro-clivage sur les nanomurs ne permet pas de montrer tous les aspects des nanomurs tels que leurs dimensions, mais permet d'observer les défauts et les structures des plans graphitiques qui constituent ces structures. Aucune différence notable n'a été observée au TEM entre les nanomurs synthétisés sous différents paramètres expérimentaux (temps de prétraitement, atmosphère de carbone ou temps de dépôt).

### ***V.3. Effet du mélange de gaz CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> sur la croissance des NTC***

L'un des paramètres importants dans la croissance des nanotubes de carbone est le mélange gazeux utilisé pendant le dépôt qui est le CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> dans notre cas. En effet, le méthane constitue l'apport en espèces carbonées indispensable à la création des nanotubes, et l'hydrogène constitue un gaz de dilution empêchant la formation de carbone amorphe à la surface de l'échantillon. En modifiant le ratio de ces deux gazs, nous pouvons ainsi moduler les phénomènes de croissance et de gravure.

Dans cette partie nous allons étudier l'influence du rapport des gaz CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> sur la morphologie, le diamètre intérieur, le diamètre extérieur, et la structure des nanotubes synthétisés. Les techniques de caractérisation utilisées seront le MEB et le TEM pour l'observation plus ou moins détaillée des nanotubes, l'XPS pour une étude chimique de la surface et la spectroscopie RAMAN nous permettra de détecter l'existence ou non de SWCNT mais aussi de relever les défauts en analysant les bandes D et G.

#### ***V.3.1. Etude morphologique***

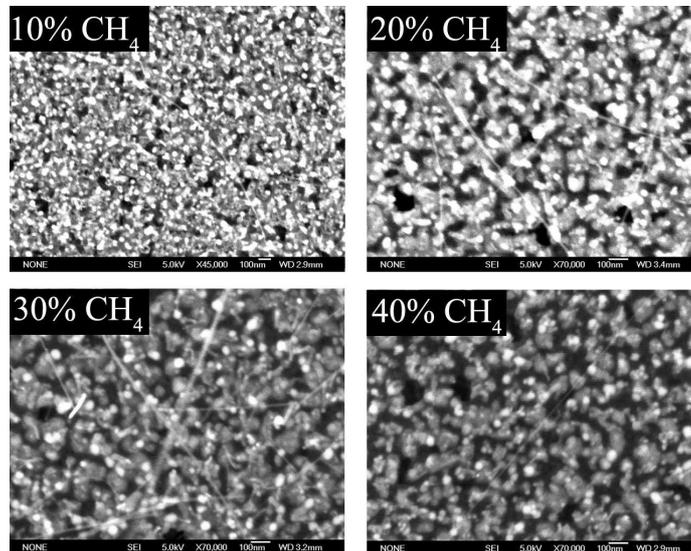
Cette sous-partie traite de l'effet du rapport volumique des gaz CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> sur la croissance des nanotubes obtenus après **30 minutes de dépôt**. Les paramètres de pré-traitement et de dépôts sont résumés dans le tableau V-3 ci-dessous.

	<b>Pré-traitement</b>	<b>Croissance</b>
<b>Puissance µonde (W)</b>	300	300
<b>Pression totale (mbar)</b>	25	25
<b>Température (°C)</b>	950	960
<b>Gaz</b>	H <sub>2</sub> (100sccm)	CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> = variable de 10:90 à 40:60
<b>Temps de synthèse (min)</b>	15	30
<b>Epaisseur du catalyseur Fe</b>	5 nm	

*Tableau V-3: Résumé des différents paramètres de pré-traitement et de dépôt*

La figure V-9 présente les micrographies MEB des dépôts réalisés avec les mélanges CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> avec des proportions allant de 10:90 à 40:60. Lorsque nous avons tenté de réaliser un dépôt avec une concentration de CH<sub>4</sub> supérieure à 40 nous avons rencontré des problèmes dans le réacteur: la concentration de carbone introduite était tellement importante qu'un dépôt de

carbone a couvert l'échantillon qui est devenu conducteur et a ainsi empêché la création d'un plasma. Pour un rapport de 10:90 (5 sccm de CH<sub>4</sub> et 45 sccm de H<sub>2</sub>), seuls quelques tubes sont visibles sur une surface relativement rugueuse qui montre l'effet du plasma sur le catalyseur. Nous pouvons distinguer d'ailleurs les îlots du catalyseur métallique sur le substrat.



*Figure V-9: Micrographie MEB de la synthèse de NTC à différents pourcentage de CH<sub>4</sub>. La puissance micro-onde est fixée à 300W et la pression du gaz à 25mbar. Le temps de dépôt est de 30 minutes.*

Lorsque le rapport en carbone est augmenté à 20:80, un plus grand nombre de nanotubes peut être distingué et qui semble émerger dans toutes les directions. Ils sont étalés sur la surface et leur longueur est supérieure au micron. Un apport plus important en espèce carbonées (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> = 30:70), montre un ensemble de nanotubes avec une densité plus importante. Un apport plus important en carbone favorise la croissance des tubes. Un résultat similaire a été observé par Maschmann et al [Maschmann2006] qui ont utilisé un catalyseur Mo/Co sur MgO. La croissance est réalisée par PECVD sous atmosphère CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>. Par ailleurs, on remarque que les tubes possèdent plusieurs diamètres. Maintenant lorsque nous augmentons encore plus le pourcentage de méthane par rapport à l'hydrogène (40%), nous n'observons plus que quelques tubes: la densité a fortement diminué. Cela peut s'expliquer par le fait que dans une atmosphère trop riche en carbone, le carbone excédentaire vient se déposer sur les particules catalytiques, ce qui inhibe la croissance des NTC. Ces premières observations montrent que le ratio de CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> possède une influence sur la densité des tubes et que cette densité reste très faible dans les conditions de croissance utilisées.

### V.3.2. Etude structurale

Pour une analyse plus fine, les structures observées précédemment au MEB ont été analysées au TEM. La figure V-10 montre les micrographies de la couche obtenue avec un faible taux de carbone (10:90).

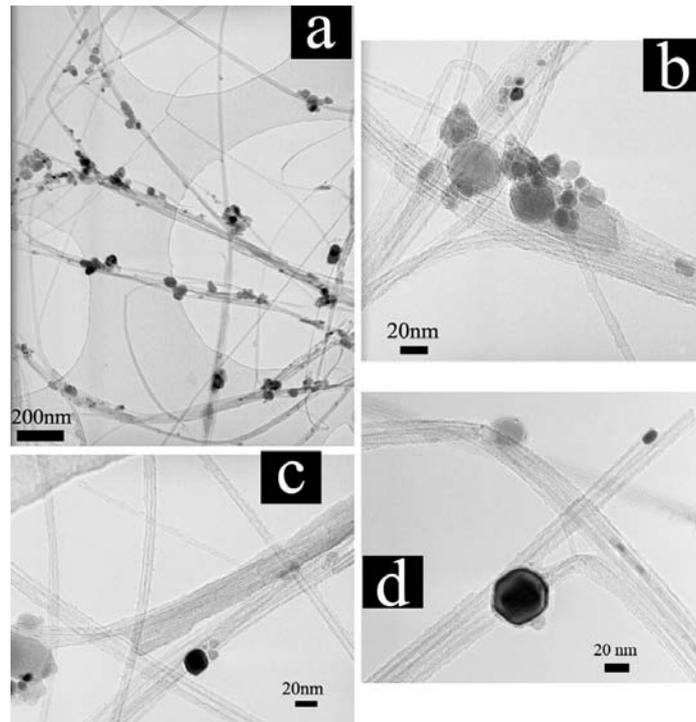
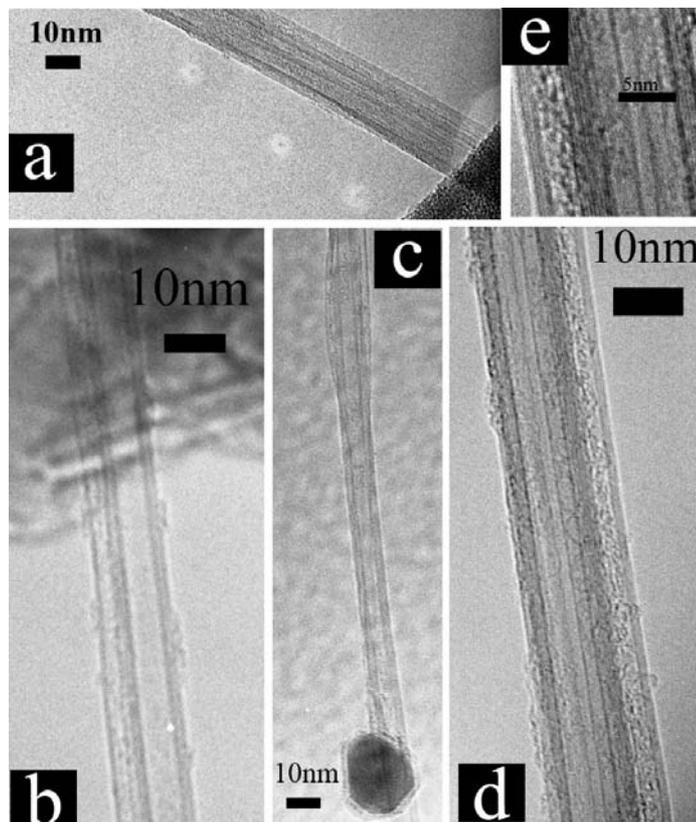


Figure V-10: Micrographie TEM de la croissance de NTC sous faible atmosphère de carbone ( $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 10:90$ ). La puissance micro-onde est fixée à 300W et la pression du gaz à 25mbar. Le temps de dépôt est de 30 minutes.

Sur la figure V-10 (a) une image globale à faible agrandissement des tubes est présentée. Les tubes sont relativement propres, ils ne présentent pas de défauts au niveau de leurs parois et l'échantillon ne présente pas à sa surface un dépôt de carbone amorphe non désiré. Les tubes peuvent être isolés ou en faisceau, courbés ou droits, et prendre différentes directions. Ils semblent également avoir différents diamètres. Des particules catalytiques sont visibles et se mettent de préférence accolées aux tubes. Toutes les particules catalytiques n'ont pas donné naissance à des nanotubes de carbone.

La taille moyenne des particules catalytique observée est de l'ordre de 50 nm très supérieure à la taille des tubes formés. Seules les particules ayant une très petite taille, permettent la croissance de nanotubes.

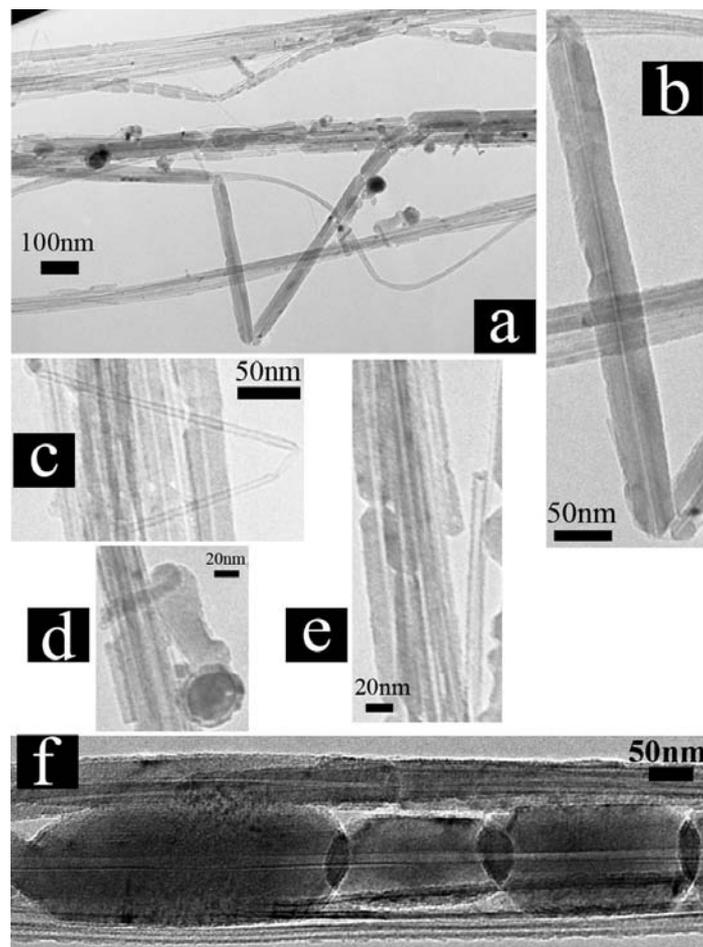
L'observation à fort agrandissement figure V-10 (b) confirme la présence de NTC présentant un très faible diamètre et possédant un nombre réduit de parois. La figure V-10 (c) est intéressante car elle montre l'extrémité de 2 tubes, chose pas toujours aisée à observer. Le premier tube possèdent une particule de fer à son extrémité, ce qui laisse penser à une croissance de type « tip-growth », quand au second tube il ne présente aucune particule à son extrémité et semble coupé. Nous pouvons également observer une particule de fer polygonale collée au tube et une autre particule sphérique ayant des parois graphitiques laissant penser à un début de croissance de NTC. Les nanotubes synthétisés sous une atmosphère de  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 20:80$  (figure V-11) montrent une similitude avec les nanotubes précédents (figure V-10).



*Figure V-11: Micrographie TEM de la croissance de NTC sous atmosphère de carbone ayant un taux  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 20:90$ . La puissance micro-onde est fixée à 300W et la pression du gaz à 25mbar. Le temps de dépôt est de 30 minutes.*

Ces tubes ne possèdent pas de défauts structuraux majeurs au niveau de leurs corps tubulaire et aucune présence de carbone mal graphitisé ou amorphe n'a été observée. Ils sont souvent

regroupés en faisceau de quelques tubes figure V-11 (b). L'image Figure V-11 (e) prise à fort agrandissement montre les plans de graphite qui constituent la paroi extérieure des tubes. Elle montre également que les tubes possèdent peu de parois (7 parois) et une bonne graphitisation. Par ailleurs, nous n'avons pas pu observer les extrémités des tubes. Ceci est dû à la technique de micro-clivage utilisée pour l'observation de nos échantillons. La présence de particules catalytiques collées au nanotube peut être observée sur la figure V-11(c). La taille de la particule est autour de 20 nm bien supérieur à la taille des tubes. L'observation par TEM du dépôt réalisé à partir d'un rapport volumique  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 30:70$  est présenté à la figure V-12.



*Figure V-12: Micrographie TEM de la croissance de NTC sous atmosphère de carbone ayant un taux  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 30:90$ . La puissance micro-onde est fixée à 300W et la pression du gaz à 25mbar. Le temps de dépôt est de 30 minutes.*

L'image figure V-12 (a) qui est une vue globale des tubes synthétisés confirme la présence de nanotubes de type MWCNT mais montrent également la présence d'un autre type de structures. Ces structures présentent un canal bien visible, et une paroi souvent très épaisse

qui peut être hexagonale ou arrondie figure V-12 (b). Ces parois présentent également beaucoup de défauts de structure. Des tubes à peu de parois sont également observés sur la figure V-12 (c) et la figure V-12 (e). Malgré le taux élevé de carbone pour cet échantillon, nous n'avons pas observé de dépôt amorphe. En outre, la présence de particules métalliques enrobées de couche graphitique est aussi détectée. Quelques extrémités de tubes sont visibles. Certaines ne présentent aucune particule catalytique, d'autres présentent une particule dont le diamètre est proche de celui du tube. Il est clair que cet échantillon présente plus de défaut que les deux précédents, la forte concentration en carbone peut en être la cause.

Les structures carbonées synthétisées avec le mélange  $\text{CH}_4:\text{H}_2=40:60$  sont représentées sur la figure V-13.

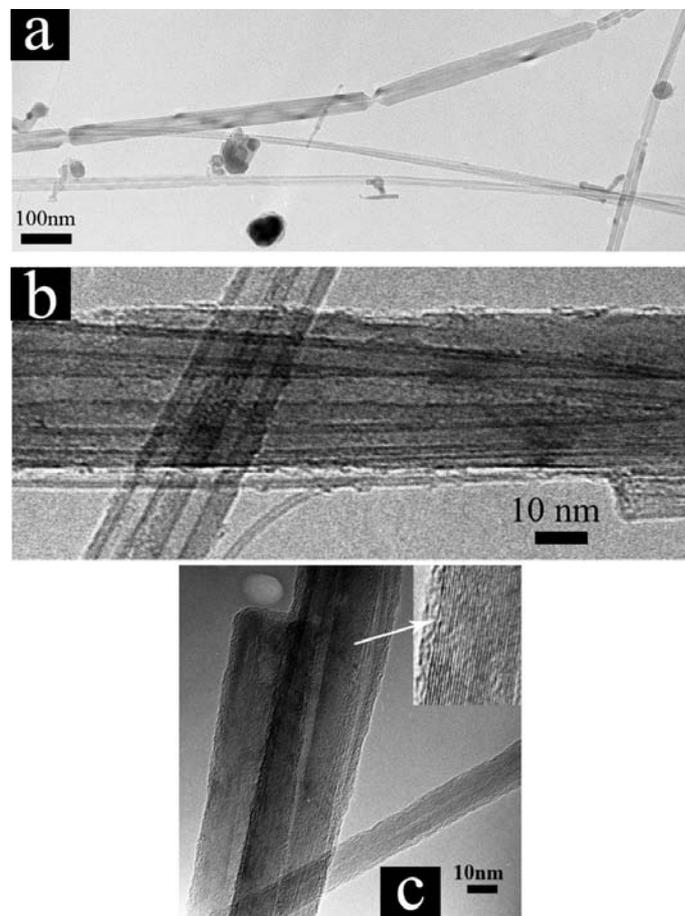


Figure V-13: Micrographie TEM de la croissance de NTC sous atmosphère de carbone avec un taux  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 40:90$ . La puissance micro-onde est fixée à 300W et la pression du gaz à 25mbar. Le temps de dépôt est de 30 minutes.

D'une manière générale, les tubes s'apparentent à ceux synthétisés sur l'échantillon précédent. Nous notons la présence de nanotubes multi-parois et de tubes à parois épaisses présentant de nombreux défauts d'étranglement tout au long du tube. Nous avons observé également ces

structures pour un mélange de 30:70, ceci laisse penser qu'un fort taux de carbone favorise la formation des nanotubes présentant des défauts de structure. Nous avons cherché dans la littérature ce types de tube mais en vain. Les MWCNTs quant à eux sont bien graphitisés, les plans qui constituent leur parois sont bien visibles. Le nombre de feuillets présenté sur la figure V-13 (c) est assez important. La présence de particules catalytiques est elle aussi observée sur cet échantillon. Elles ont en général un diamètre bien supérieur à celui des tubes.

Afin de mieux comprendre l'effet du taux de méthane sur la croissance des nanotubes, nous avons calculé le diamètre intérieur et extérieur pour chacun des différents échantillons. Nous avons ainsi réalisé une représentation statistique sous forme d'histogramme sur 30 tubes des diamètres en fonction du pourcentage de méthane.

Sur la figure V-14 nous reportons la variation des diamètres intérieurs des nanotubes de carbone en fonction du pourcentage de méthane.

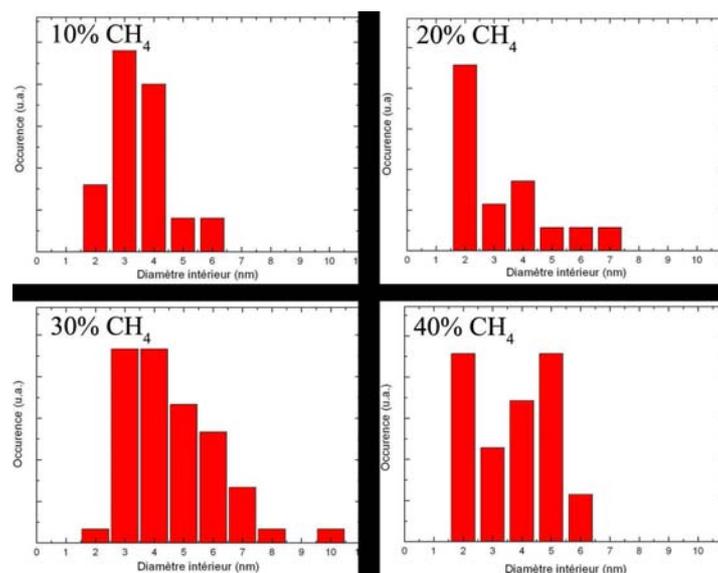


Figure V-14: Représentation statistique du diamètre intérieur des nanotubes de carbones en fonction du taux de  $\text{CH}_4$ : $\text{H}_2$ . La puissance micro-onde est fixée à 300W et la pression du gaz à 25mbar. Le temps de dépôt est de 30 minutes.

Ces histogrammes montrent clairement une évolution du diamètre intérieur en fonction du taux de méthane introduit lors de la croissance: le diamètre intérieur des nanotubes de carbone augmente avec le pourcentage de  $\text{CH}_4$ . Il passe de 3 nm pour un pourcentage de 10% de

méthane à 5 nm pour un pourcentage de 40%. L'ensemble de la distribution est également décalé vers les grands diamètres quand le taux de méthane augmente.

Intéressons nous maintenant au diamètre extérieur. Les histogrammes sont présentés sur la figure V-15.

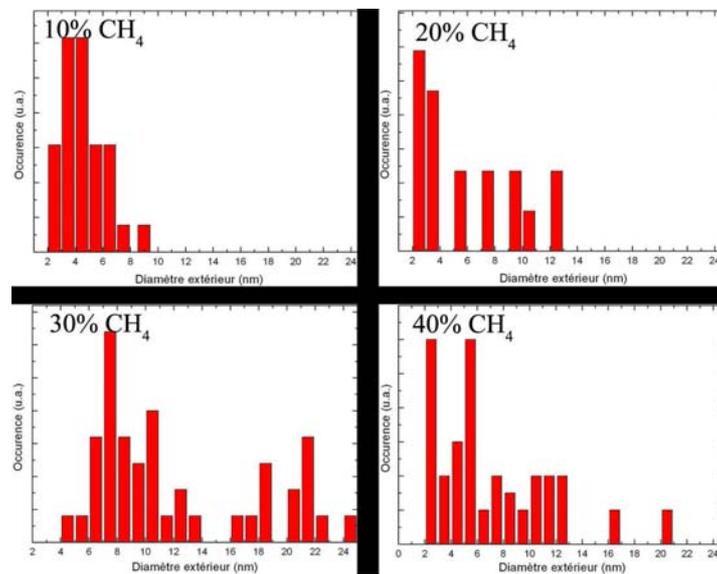


Figure V-15: Représentation statistique du diamètre extérieur des nanotubes de carbone en fonction du taux de  $CH_4:H_2$ . La puissance micro-onde est fixée à 300W et la pression du gaz à 25mbar. Le temps de dépôt est de 30 minutes.

Le diamètre extérieur moyen a tendance à augmenter avec le pourcentage de méthane et la distribution du diamètre est également décalée vers les grands diamètres. Nous remarquons aussi que la distribution du diamètre s'élargit avec le taux de  $CH_4$ . A 30% de  $CH_4$  nous trouvons par exemple des diamètres allant de 4 à 30 nm.

Ces observations sur les diamètres intérieur et extérieur ont également été relevées par Okita et al ainsi que d'autres auteurs [Okita2007, Maschmann2006]. Par ailleurs, bien que nous trouvions des diamètres intérieurs assez petits, nous n'avons observé la présence de SWCNT, ceci peut être dû à l'importante épaisseur du catalyseur qui est de 5nm.

Pour détecter la présence ou non de SWCNT, mais aussi pour étudier la qualité de nos tubes nous avons choisi d'analyser par spectroscopie RAMAN (au laboratoire LCPME) deux de nos échantillons. L'échantillon qui correspond à 10% de  $CH_4$  et celui qui correspond à 30% de  $CH_4$ . Les paramètres de dépôts sont 300W, 25 mbar et 30 min. Les paramètres de pré-traitement sont les mêmes que les paramètres standards. Les spectres de diffusion Raman ont

été obtenus avec un laser Argon à 458 nm, l'objectif du microscope étant fixé à un agrandissement de 50, et la puissance de sortie du laser étant de 40 mW.

Deux zones de l'échantillon élaboré sous 30% de CH<sub>4</sub> ont été sondées. La figure V-16 (a) représente le spectre obtenu dans la zone proche du centre de l'échantillon avec un temps d'acquisition de 300s et 8 accumulations, pour deux zones spectrales centrées à 570 et 1450cm<sup>-1</sup>. La figure V-16 (b) représente le spectre obtenu dans une autre zone de l'échantillon.

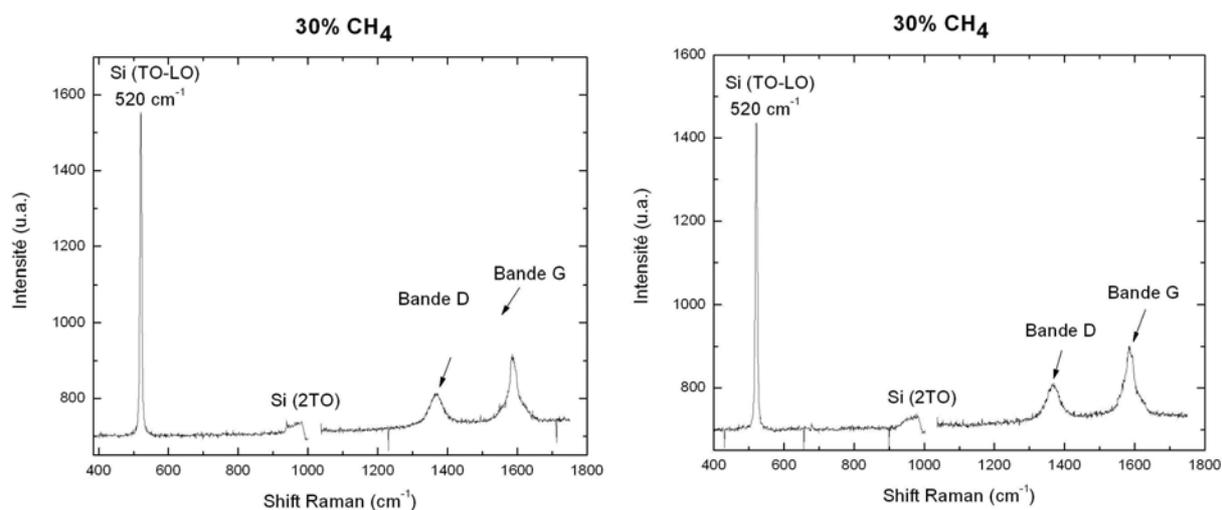


Figure V-16 : Spectre RAMAN réalisés sur l'échantillon synthétisé sous 30% de CH<sub>4</sub>. La puissance micro-onde est fixée à 300W et la pression du gaz à 25mbar. Le temps de dépôt est de 30 minutes. a) la figure de gauche représente une zone au centre de l'échantillon b) figure de droite correspond à une autre zone sondé de l'échantillon

On distingue clairement, outre le substrat silicium, des bandes à 1350 et 1560-1590 cm<sup>-1</sup> qui sont attribuées aux bandes G et D des nanotubes de carbone. La bande D, qui représente la bande des défauts, est très importante proportionnellement à la bande G. Ceci indique la présence de nanotubes dont les parois ont subi des oxydations partielles et qui présentent des défauts de structure.

Ces bandes provenant des nanotubes, il est clair que l'on n'observe pas de modes de respiration (RBM) entre 150 et 300 cm<sup>-1</sup>. Ceci indique l'absence de SWCNT ou DWCNT sur cet échantillon et que les tubes sont des NTC multi-parois.

Le spectre réalisé sur l'échantillon synthétisé sous 10% de CH<sub>4</sub> est représenté à la figure V-17.

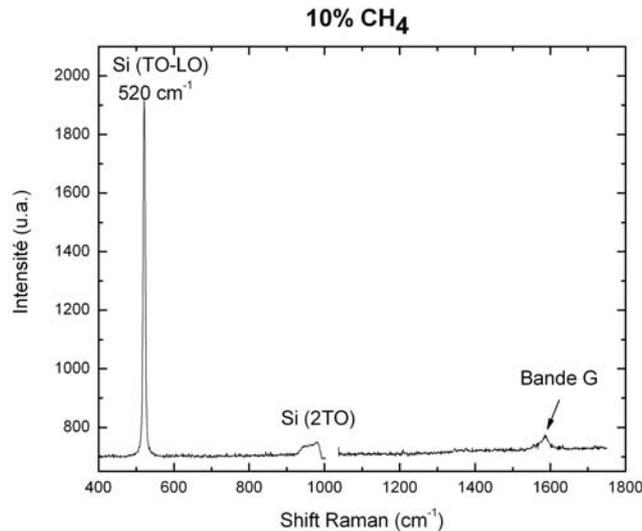


Figure V-17: Spectre RAMAN réalisés sur l'échantillon synthétisé sous 10% de  $CH_4$ . La puissance micro-onde est fixée à 300W et la pression du gaz à 25mbar. Le temps de dépôt est de 30 minutes.

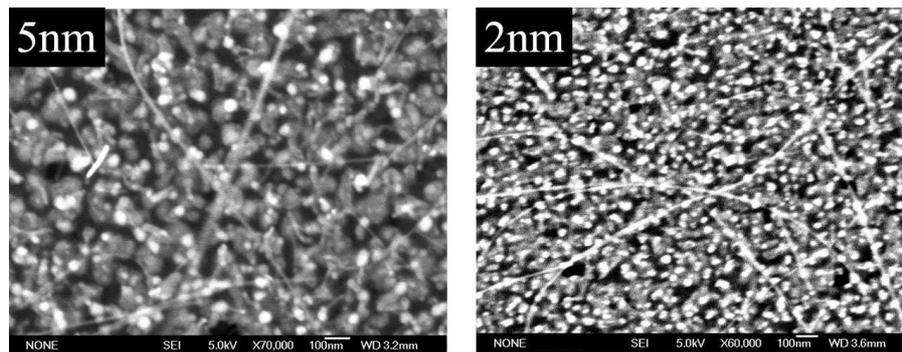
Sur ce spectre, le signal de la bande G est faible comparé au spectre précédent, et la bande D est absente. L'absence de la bande D prouve que l'échantillon présente des nanotubes de carbone ayant beaucoup moins de défauts sur les parois que dans le cas de l'échantillon précédent. Ainsi l'élaboration de nanotubes de carbone sous atmosphère riche en carbone produit des nanotubes ayant plus de défauts de structure.

#### ***V.4. Influence de l'épaisseur du catalyseur sur la croissance les NTC***

Dans le chapitre précédent nous avons montré, et cela en accord avec la littérature, que l'épaisseur du film catalytique détermine la taille moyenne des particules obtenues après un pré-traitement dans un plasma d'hydrogène. Nous avons également reporté au début de ce chapitre (d'après la littérature), que le diamètre des NTC était directement corrélé (pour les procédés CVD et PECVD) au diamètre du catalyseur à partir duquel le nanotube croît. Ceci nous mène à étudier l'impact de l'épaisseur du dépôt de fer sur les NTC et leurs caractéristiques morphologiques.

##### ***V.4.1. Etude morphologique***

Dans un premier temps nous avons réalisé la croissance des NTC en fonction de deux épaisseurs différentes (5nm et 2nm) dans un mélange de  $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 30 : 70$  (15sccm  $\text{CH}_4$  et 35 sccm de  $\text{H}_2$ ) avec une pression totale de 25mbar, une puissance micro-onde de 300W et pendant 30 minutes. Les conditions de pré-traitement sont standard à savoir : la pression totale du gaz  $\text{H}_2$  est fixée à 25mbar, la puissance micro-onde à 300W et le temps de pré-traitement à 15 minutes. Les micrographies MEB correspondantes sont représentées sur la figure V-18.



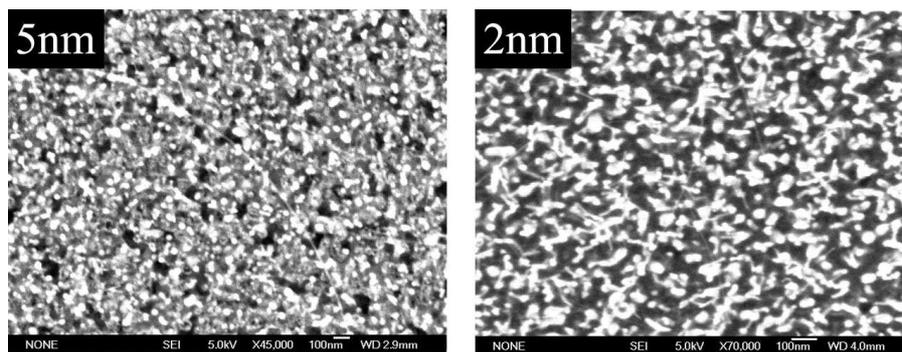
*Figure V-18: Micrographie MEB de nanotubes de carbone synthétisés sur deux épaisseurs différentes de fer. Le pourcentage de  $\text{CH}_4 : \text{H}_2$  utilisé est de 30:70 et les paramètres de croissance sont 300W, 25mbar, et 30 min de dépôt. Le temps de prétraitement est de 15 minutes.*

On observe pour une épaisseur de catalyseur de 5nm un ensemble de tubes traversant l'image et qui possèdent une longueur supérieure au micromètre. Les particules catalytiques sont également visibles. Pour la synthèse réalisée sur une épaisseur de 2nm de fer, nous remarquons une augmentation de la densité des nanotubes. La diminution de la densité des nanotubes avec l'augmentation de l'épaisseur a déjà été observée par plusieurs auteurs [Choi2003, Nerushev2003].

En effet, le modèle général connu et admis du mécanisme de croissance des NTC pour une synthèse par CVD utilisant un catalyseur, est basé sur la décomposition de précurseur d'hydrocarbure, (méthane dans notre cas), sur les particules catalytiques. Dans un premier temps les molécules d'hydrocarbure se dissocient et les atomes diffusent à la surface ou à l'intérieur des particules catalytiques présentes à la surface de l'échantillon. Quand la concentration de carbone dans la particule devient importante et que la particule devient sursaturée, l'excès de carbone se précipite pour former la structure tubulaire des nanotubes [Ding2006]. Par ailleurs, la longueur de diffusion des atomes de carbone dans le catalyseur dépend de la taille de la particule. A une faible taille de particule correspond une faible

longueur de diffusion. Ceci implique que les particules catalytiques à faible dimension sont plus rapidement sursaturées que les grandes particules, et donc font croître plus facilement des nanotubes de carbone [Hofmann2005]. Comme à de faibles épaisseurs de catalyseur correspondent de plus petites particules, les sites catalytiques sont plus actifs pour les faibles épaisseurs ce qui explique l'augmentation de la densité des nanotubes à plus faible épaisseur [Rizzo2008]. Notons par ailleurs que les tubes sont aussi longs que l'échantillon précédent et que les particules catalytiques visibles semblent plus petites.

D'autre part, nous avons entrepris la croissance des NTC en fonction de deux épaisseurs différentes (5nm et 2nm) en gardant les mêmes paramètres mais en changeant le ratio du mélange de  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 10:90$ . Ceci nous permettra de vérifier que le comportement de la croissance en fonction de l'épaisseur est le même que les échantillons précédents, mais de voir également l'effet de du pourcentage de méthane. La figure V-19 est la représentation MEB de la surface de nos échantillons.



*Figure V-19: Micrographie MEB de nanotubes de carbone synthétisés sur deux épaisseurs différentes de fer. Le pourcentage de  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  utilisé est de 10:90 et les paramètres de croissance sont 300W, 25mbar, et 30 min de dépôt. Le temps de prétraitement est de 15 minutes.*

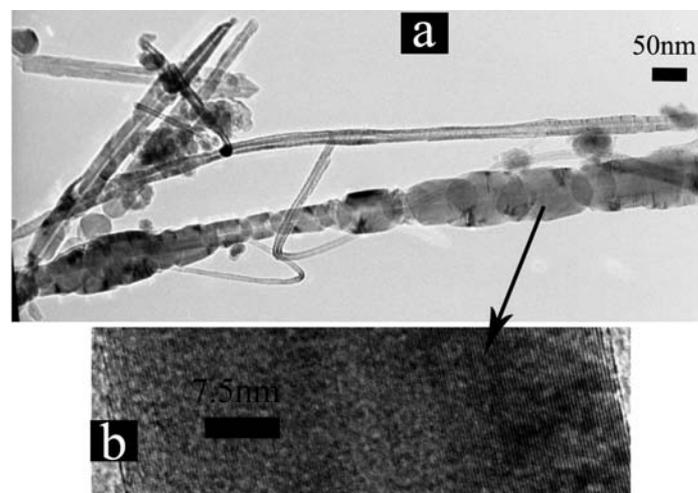
La synthèse réalisée sur la couche de 5nm de fer montre quelques rares tubes assez fins et dont la longueur est similaire aux échantillons observés précédemment. Quant au deuxième échantillon, qui a une couche plus fine de catalyseur (2nm), nous observons une augmentation de la densité des nanotubes par rapport à l'échantillon avec 5nm de fer. Ceci rejoint les observations réalisées avec un plus fort taux de méthane et présentées un peu plus haut dans le document. Si nous comparons maintenant les deux échantillons qui ont 2 nm de fer d'épaisseur mais un taux de méthane différent, nous trouvons que la densité des nanotubes

diminue quand le taux de méthane diminue. Ces observations rejoignent celles du paragraphe 2 de ce chapitre.

### ***V.4.3. Etude structurale***

Après cette vue d'ensemble sur nos échantillons, nous avons réalisé des analyses TEM afin d'étudier la structure des nanotubes synthétisés.

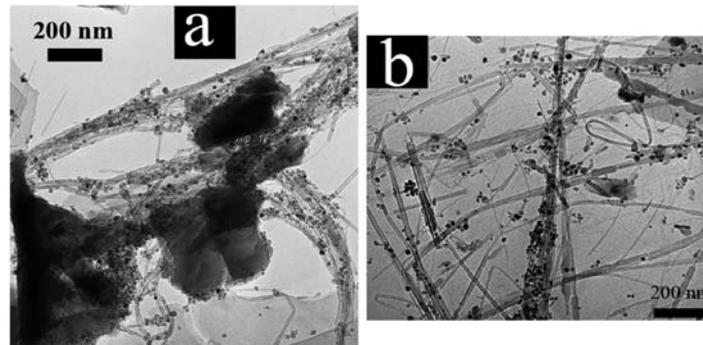
Tout d'abord l'échantillon ayant 5 nm d'épaisseur de catalyseur et synthétisé avec  $\text{CH}_4:\text{H}_2=30:70$  a déjà été analysé dans les parties supérieures du chapitre (figure V-12).



*Figure V-20: Micrographie TEM de la croissance de NTC sur un échantillon 5nmFe/Si ayant subi un pré-traitement sous plasma d'hydrogène (300W, 25mbar) pendant 15 minutes. Les paramètres de croissance sont  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 30:70$ , 300W, 25mbar, et 30 min de dépôt.*

Rappelons que nous avons observé des nanotubes de carbone de type MWCNT mais aussi des structures de carbone présentant un canal bien visible et une paroi relativement épaisse avec des défauts de structure et des étranglements tout au long du tube. Comme nous n'avons observé ce genre de tubes qu'à partir d'un taux élevé de  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 30:70$ , l'excès de carbone peut être à l'origine de leur formation. Nous n'avons pas trouvé des tubes similaires dans la littérature ce qui limite nos connaissances sur cette structure. Nous avons également détecté la présence de particules catalytiques enrobées de couches graphitiques. Leur taille varie de 10 à 40 nm. Ces particules sont souvent très proches des tubes mais jamais à l'intérieur. Par ailleurs, un grand nombre de tubes présente des défauts de structures mais certaines parois de

tubes sont bien visibles et bien graphitisés comme le montre la figure V-20 (b) qui est une image à haute résolution d'un MWCNT. Le canal a pour épaisseur 4 nm et la paroi extérieure 23nm. Les micrographies TEM des structures carbonées réalisées sur une épaisseur de catalyseur de 2 nm sous une atmosphère toujours de 30% de CH<sub>4</sub> sont représentées sur la figure V-21.



*Figure 21: Micrographie TEM de la croissance de NTC sur un échantillon 2nmFe/Si ayant subi un pré-traitement sous plasma d'hydrogène (300W, 25mbar) pendant 15 minutes. Les paramètres de croissance sont CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> = 30:70, 300W, 25mbar, et 30 min de dépôt.*

La figure V-21 (a) qui représente une image TEM à faible agrandissement montre une densité importante de nanotubes de carbone. Les NTC semblent présenter des caractéristiques structurales similaires à celle des NTC obtenus à partir de 5 nm de fer. Leurs longueurs, et leurs diamètres ne sont pas uniformes. La figure V-21 (b) à plus fort agrandissement montre plus clairement les structures des NTC et nous permet une description et une analyse plus fine. De premier abord, nous pouvons constater la disparité des formes et des diamètres des tubes. Nous trouvons des tubes remplis possédant une particule catalytique à leurs extrémités, d'autres ayant leur canal vide. Plusieurs extrémités sont apparentes dans cette image. Elles présentent rarement une particule de fer, et elles semblent souvent abîmées. Les tubes ne sont pas droits et montrent des courbures assez importantes. Des défauts au niveau des parois sont également visibles. Par ailleurs, nous observons les structures (déjà observées à fort taux de méthane) présentant des étranglements au niveau de leurs parois.

Nous trouvons rarement des interactions entre les tubes. Ces derniers sont souvent superposés mais pas d'interaction n'est remarquée. Nous remarquons que la présence importante de tubes là où la présence de plusieurs agglomérats de particules catalytiques est importante. Si nous regardons maintenant la taille des particules catalytiques, nous trouvons sans surprise qu'elle est inférieure à celle calculée précédemment pour l'échantillon de 5 nm de catalyseur. Elle varie de quelques nanomètres jusqu'à 20 nm. Des statistiques sur les

diamètres intérieurs et extérieurs ont été effectuées en fonction de l'épaisseur de la couche catalytique (5nm et 2nm). Elles sont reportées sous forme d'histogrammes à la figure V-22 et V-23.

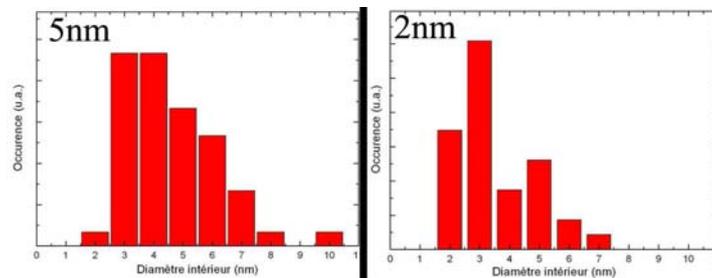


Figure V-22: Evolution du diamètre intérieur des NTC en fonction de l'épaisseur du catalyseur. Les paramètres de croissance sont  $CH_4:H_2 = 30:70$ , 300W, 25mbar, 30min et les paramètres de pré-traitement 300W, 25mbar et 15 minutes.

L'analyse de la figure V-22 montre que le diamètre intérieur des nanotubes diminue assez nettement lorsque l'épaisseur de la couche de fer passe de 5 à 2nm. Le diamètre moyen passe de 4 nm à 2,5 nm et l'ensemble de la distribution est décalé vers les faibles diamètres pour la plus petite épaisseur. Ces observations sont bien conformes avec les différentes études réalisées sur l'effet de l'épaisseur de la couche de catalyseur sur la taille des tubes [Hoffmann2005, Choi2003, Nerushev2003, Wei2001]. L'équipe de Hofmann et al montre qu'il n'y a pas de corrélation 1:1 entre les dimensions de la particule catalytique et le diamètre des nanotubes ou nanofibres de carbone. Le diamètre des particules catalytiques représente plutôt une limite supérieure pour le diamètre des nanotubes de carbone. D'autres études similaires montrent une corrélation linéaire entre le diamètre du catalyseur et celui des NTC dont la croissance s'est faite sous atmosphère  $C_2H_2: NH_3$  et en utilisant le cobalt comme catalyseur [Bower2000] ou bien le nickel [Chhowalla2001]. La distribution du diamètre extérieur est montrée sur la figure V-23.

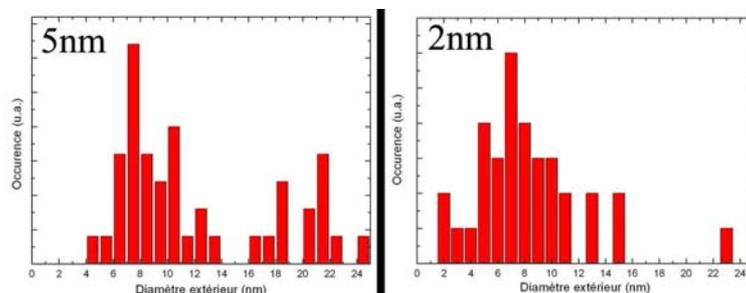
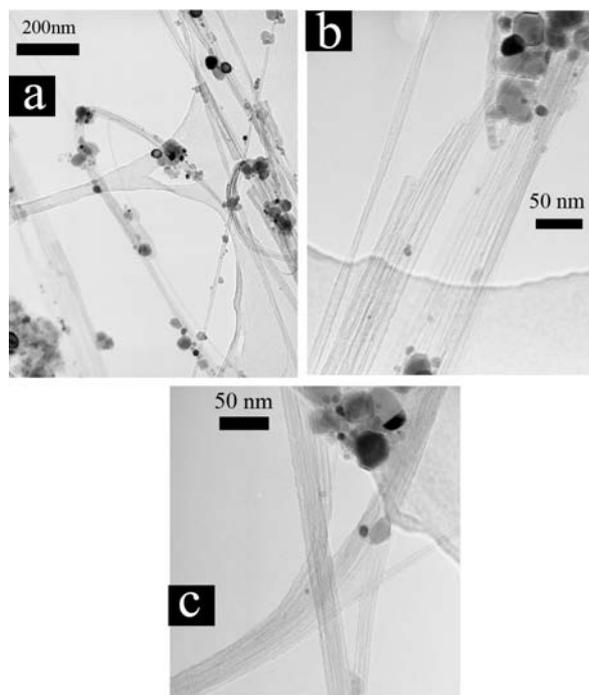


Figure V-23: Evolution du diamètre extérieur des NTC en fonction de l'épaisseur du catalyseur. Les paramètres de croissance sont  $CH_4:H_2 = 30:70$ , 300W, 25mbar, 30min et les paramètres de pré-traitement 300W, 25mbar et 15 minutes.

Les histogrammes de cette figure montrent que le diamètre extérieur moyen diminue avec l'épaisseur du catalyseur. Il est de 10 nm pour une épaisseur de 5 nm de catalyseur et de 7 nm pour un dépôt de 2 nm de fer. Là encore, la distribution du diamètre est décalée vers les faibles diamètres pour de faibles épaisseurs. De plus, nous remarquons que pour 5 nm de catalyseur, la distribution du diamètre extérieur est plus large que pour la couche de 2nm. Nous avons également réalisé des analyses TEM sur les échantillons synthétisés sous une faible atmosphère de carbone  $\text{CH}_4:\text{H}_2=10:90$  en fonction de l'épaisseur de la couche catalytique (5 nm et 2 nm). Les figures V-24 et V-25 montrent les résultats obtenus.



*Figure V-24: Micrographie TEM de la croissance de NTC sur un échantillon **5nmFe/Si** ayant subi un pré-traitement sous plasma d'hydrogène (300W, 25mbar) pendant 15 minutes. Les paramètres de croissance sont  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 10:70$ , 300W, 25mbar, et 30 min de dépôt.*

La figure V-24 (a) montre une micrographie TEM à faible agrandissement de l'échantillon correspondant à 5 nm de fer.

Tout d'abord, les tubes observés sont des MWCNT de longueurs assez importantes. Aucun tube présentant un défaut d'étranglement au niveau de ses parois n'est observé. Les tubes ne montrent pas également de défauts de structure significatifs au niveau de leurs parois. Notons l'existence de particules catalytiques de fer de toutes tailles avec un diamètre moyen de 20nm.

Comme observé précédemment la taille des tubes est souvent inférieure à la taille des particules catalytiques qui sont présentes au niveau du rassemblement des tubes. Le diamètre des MWCNT est non uniforme mais une moyenne réalisée sur l'ensemble des tubes est de l'ordre de 15nm et quelques extrémités de tubes peuvent être observées.

Pour une meilleure observation nous avons "zoomé" sur un ensemble de NTC.

La figure V-24 (b) montre que les tubes présentent généralement une bonne structure mais ne sont pas exempts de défauts au niveau de leurs parois. Les tubes ne sont pas individuels, ils se touchent au niveau de leurs parois pour former des faisceaux. Nous remarquons également que les particules catalytiques peuvent être sphériques mais aussi facettées.

La figure V-24 (c) montre un agrandissement encore plus important sur un autre ensemble de NTC. Quelques extrémités de tubes sans particule catalytique sont visibles sur cette micrographie. Comme déjà observé, les tubes ont tendance à se toucher au niveau de leurs parois et se rassemblent au niveau des particules de fer. Notons enfin l'absence de tube ayant des étranglements au niveau de leurs parois. Afin de comparer l'effet de l'épaisseur du catalyseur sur la structure des NTC, une analyse TEM a été entreprise sur l'échantillon ayant 2 nm de catalyseur et synthétisé dans un taux de  $\text{CH}_4:\text{H}_2=10:90$ .

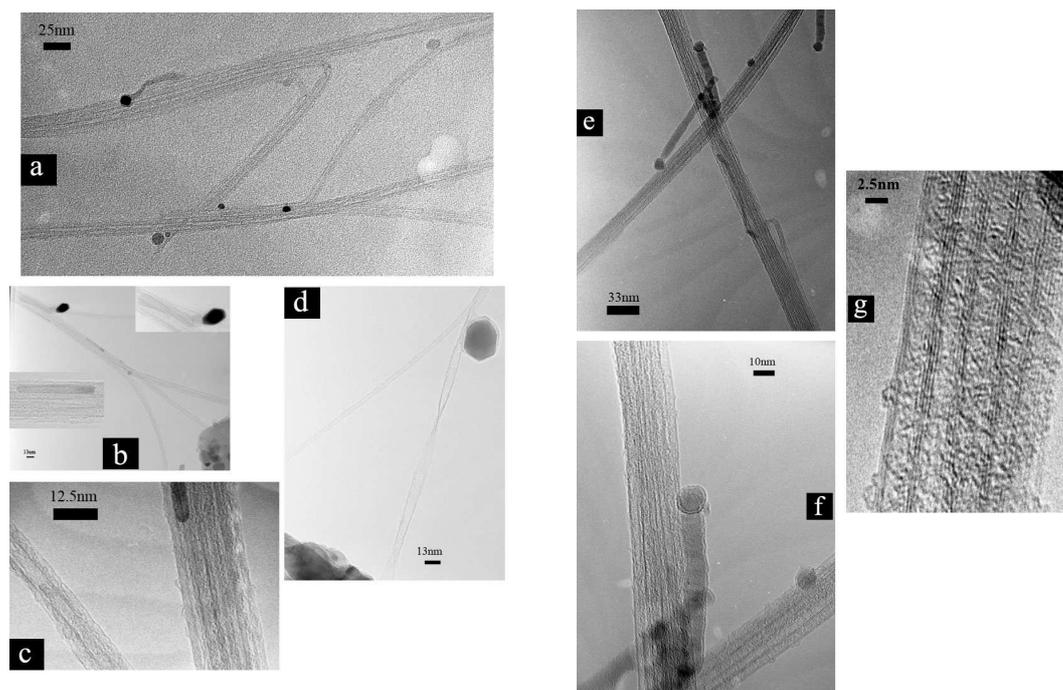


Figure V-25 : Micrographie TEM de la croissance de NTC sur un échantillon  $2\text{nmFe/Si}$  ayant subi un pré-traitement sous plasma d'hydrogène (300W, 25mbar) pendant 15 minutes. Les paramètres de croissance sont  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 10:70$ , 300W, 25mbar, et 30 min de dépôt.

La figure V-25 (a) confirme la présence de nanotubes observés à la surface de l'échantillon. Les nanotubes sont relativement fins (parois et diamètre), peuvent être droits ou présenter des courbures assez importantes. Ils se rassemblent en faisceaux et se touchent au niveau de leurs parois. Quelques particules catalytiques peuvent être observées. Nous remarquons par ailleurs l'existence d'un tube qui ne ressemble pas aux autres: il est rempli, très court et présente une particule de fer à son extrémité.

La figure V-25 (b) montre un ensemble de nanotubes qui présentent deux particularités. La première est la présence d'un tube de 50 nm de longueur qui possède une particule facettée à son extrémité. La particule catalytique a constitué le germe du tube qui s'est développé et s'est arrêté. La deuxième observation est la présence d'une particule de fer allongée très probablement à l'intérieur d'un des tubes. Comme les tubes sont superposés, il est difficile de localiser cette particule. La figure V-25 (c) constitue un agrandissement de cette région. Elle montre l'enchevêtrement des différents tubes et montre une bonne graphitisation des parois.

La figure V-25 (d) montre un ensemble de deux tubes qui au départ se superposent ensuite se séparent. Un des tubes présente un nœud sur lequel s'est attachée une particule catalytique.

La figure V-25 (e) montre deux ensembles de tubes qui se croisent. Notons également la présence de quelques particules catalytiques qui s'accrochent aux nanotubes et qui constituent le point de départ de petits tubes de 100 nm de longueur qui possède un corps plein. Les figures V-25 (f) et V-25 (g) représentent une image à haute résolution des deux sortes de tubes observés. Nous pouvons ainsi voir la bonne graphitisation des tubes et compter les quelques feuillets de graphite qui constituent les parois du tube: nous sommes en présence de tubes assez fins qui présentent 3 feuillets de graphite et ont un diamètre de 2 nm.

## ***V.5. Conclusion***

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés tout d'abord à l'influence du temps de pré-traitement du catalyseur de fer sur la croissance de nanotubes de carbone. Un temps de pré-traitement insuffisant ne permet pas la croissance de nanotubes de carbone dans notre réacteur. Au moins deux minutes de pré-traitement de la couche catalytique de fer sous plasma d'hydrogène sont nécessaires pour initier la croissance de NTC. L'augmentation du temps de pré-traitement de 2 à 15 minutes induit une augmentation de la densité des NTC mais ne montre pas de différence au niveau de la structure des tubes. Les NTC sont essentiellement des MWCNT longs, de bonne qualité structurale avec peu de parois. Mais à partir de 25 minutes de pré-traitement une nouvelle nanostructure carbonée apparaît. Elle est connue sous le nom de nanomur de carbone. En effet, un long temps de pré-traitement réduit la surface catalytique par conséquent la quantité de fer à la surface ce qui favorise la croissance de nanomurs car ces structures croissent essentiellement sur une surface isolante et n'ont pas besoin d'un catalyseur comme le montre plusieurs travaux.

Le deuxième paramètre auquel nous nous sommes intéressés est le taux de  $\text{CH}_4$  dans le mélange gazeux  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  utilisé dans notre plasma pour le dépôt de ces nanostructures carbonées. Nous avons montré que plus l'apport de carbone est important, plus la croissance de NTC est favorisée car leur densité augmente avec le taux  $\text{CH}_4$ . Par contre, une atmosphère trop riche en carbone (taux supérieur à  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 40:60$ ) inhiberait la croissance des NTC car le carbone excédentaire se dépose à la surface de l'échantillon et empêche la croissance des nanotubes de carbone. Nous avons également observé à fort taux de méthane (supérieur ou égale à 30%) des nanotubes de carbone ayant un canal central fin mais une paroi graphitique épaisse présentant des défauts et des étranglements. Par ailleurs, une étude statistique sur les tubes montre que les diamètres intérieur et extérieur des nanotubes de carbone augmentent avec le pourcentage de  $\text{CH}_4$ . Les diamètres intérieurs passent de 3 nm pour un pourcentage de 10% de méthane à 5 nm pour un pourcentage de 40%. L'ensemble de la distribution est également décalé vers les grands diamètres quand le taux de méthane augmente.

D'autre part nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de la couche de fer sur la densité et le diamètre des nanotubes de carbone élaborés. Il apparaît que la densité des NTC diminue avec l'épaisseur de la couche catalytique. En considérant le mécanisme de croissance des NTC

(diffusion et sursaturation des atomes de carbone sur les particules catalytiques), ainsi que la variation de la longueur de diffusion des atomes de carbone avec la taille de la particule catalytique nous pouvons dire que les sites catalytiques sont plus actifs pour les faibles épaisseurs ce qui explique une augmentation de la densité des nanotubes.

Les études statistiques sur les NTC montrent que leurs diamètres intérieurs et extérieurs augmentent avec l'épaisseur de la couche de fer. Plus la couche de fer est fine, plus petites seront les particules catalytiques après pré-traitement, et comme le diamètre des NTC est fortement corrélé aux dimensions de la particule catalytique, le diamètre des NTC diminue avec l'épaisseur du fer.

## *Références*

- [Arcos2004]: T. de los Arcos, M. G. Garnier, J. W. Seo, P. Oelhafen, V. Thommen, and D. Mathys, *J. Phys. Chem. B* **108**, 7728 (2004)
- [Cheung2002]: C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C.M. Lieber, *J. Phys. Chem., B* **106** (2002) 2429.
- [Chhowalla2001]: M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupersinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W.I. Milne, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 5308.
- [[Choi 2000]: Y.C. Choi, Y.M. Shin, S.C. Lim, D.J. Bae, Y.H. Lee, B.S. Lee, D. Chung, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 4898.
- [Choi2003]: J.H. Choi, T. Y. Lee, S. H. Choi, J6H. Han, J-B. Yoo, C-Y Park, T. Jung, S. Yu, W. Yi, I. T. Han, J.M. Kim, *Thin Solid Films* **435** 318 (2003)
- [Chuang2006]: A. T.H. Chuang, B. O. Boskovic, J. Robertson, *Diamond & Related Materials* **15** 1103 – 1106 (2006)
- [Dai1996]: H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **260** 471 (1996).
- [Delzeit 2002]: L. Delzeit, C.V. Nguyen, R.M. Stevens, J. Han, M. Meyyappan, *Nanotechnology* **13** (2002) 280.
- [Ding2006]: F. Ding, K. Bolton, *Nanotechnology* **17** (2006) 543.
- [Dresselhaus1996]: M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York (1996).
- [Giubileo2009]: F. Giubileo, A. Di Bartolomeo, A. Scarfato, L. Lemmo, F. Bobba, M. Passacantando, S. Santucci, A.M. Cucolo, *Carbon* **47** 1074 (2009)

[Han2002] J. Han, et al., J. Appl. Phys. 91 (2002) 483.

[Hafner1998]: J.H. Hafner, M.J. Bronikowski, B.R. Azamiam, et al., Chem.Phys. Lett. **296** 195 (1998).

Hiramatsu2004]: M. Hiramatsu, K. Shiji, A. Amano, M. Hori, Appl. Phys. Lett. **84** 4708 (2004)

[Ho2001]: G.W. Ho, A.T.S. Wee, J. Lin, W.C. Tjiu, Thin Solid Films 388 (2001) 73.

[Hofmann2005]: S. Hofmann, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Robertson, C. Ducati, J. Appl. Phys. 98 (2005) 034308.

[Jeong2009]: G.H. Jeong, N. Olofsson, L. Falk, E. Campbell, Carbon **47** 696 (2009)

[Journet1997]: C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, et al., Nature **388** 756 (1997).

[Li2001]: Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai, J. Phys. Chem., B 105 (2001) 11424.

[ Li2004]: Y. M. Li *et al.*, Nano Lett. **4**, 317 (2004)

[Malesevic2007]: A. Malesevic, S. Vizireanu, R. Kemps, A. Vanhulsel, C. Van Haesendonck, G. Dinescu, Carbon 45 2932 (2007)

[Maschmann2006]: M Maschmann, P. B. Amama, A. Goyal, Z. Iqbal, R. Gat, T. S. Fisher, Carbon **44** 10 2006

[Matthews2001]: K. Matthews, B. Cruden, B. Chen, M. Meyyappan, L. Delzeit, J. Nanosci. Nanotechnol. 2 (2001) 475.

[Mori2008]: T. Mori, M. Hiramatsu, K. Yamakawa, M. Hori, Diamond and Related Materials **17** 1513 (2008)

[Nerushev2003]: O.A. Nerushev, S. Dittmar, R-E Morjan, F. Rohmund, E. E. B. Campbell, Journal of Applied Physics Vol 93 N° 7 4185 (2003)

[Okita2007]: A. Okita, Y Suda, A. Oda, J. Nakamura, A. Ozeki, K. Bhattacharyya, H. Sugawara, Y. Sakai Carbon, 45 1518 (2007)

[Rerrones1997] M. Rerrones, N. Grobert, J. Olivares, et al., Nature **388** 52 (1997).

[Rizzo2008] : A. Rizzo, R. Rossi, M.A. Signore, E. Piscopiello, L. Capodieci, R. Pentassuglia, T. Dikonimos, R. Giorgi, Diamond and Related Materials 17 1502 (2008)

[Wang2006]: S. Wang, P. Wang, O. Zhou, Diamond and Related Materials, **15** 361 (2006)

[Ward2003]: J. W. Ward, B. Q. Wei, and P. M. Ajayan, Chem. Phys. Lett. **376**, 717 (2003)

[Wei2001]: Y.Y. Wei, G. Eres, V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1394

[Wu2002]: Y. Wu, P. Qiao, T. Chong, Z. Shen, Adv. Mater. **14**, N°. 1, January 4 (2002)

[Wu2002bis]: : Y.H. Wu, B.J. Yang, Nano Letters vol 2 N°4 355 (2002)

## *Conclusion générale*

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse s'inscrit principalement dans le cadre des études sur les conditions d'élaboration de deux types de nanostructures carbonées: le carbure de silicium (SiC) et les nano-types de carbone tels que les nanotubes de carbone (NTC) et les nanomurs de carbone (NMC). Outre la croissance et la caractérisation structurale et physico-chimique des nanostructures élaborées, une étude portant sur la nanostructuration d'un film mince catalytique nécessaire à la synthèse de ces matériaux par MPACVD a également été menée.

Le premier chapitre constitue une étude bibliographique générale sur les nanotubes de carbone et leurs extraordinaires propriétés. Une recherche sur l'état de l'art de leur synthèse montre la multitude des procédés de croissance. Parmi ces procédés, la MPACVD présente de grands avantages tels que l'élaboration de nanostructures relativement "propres" ne nécessitant pas de purification et la possibilité de synthèse à une température relativement basse. Nous avons ensuite fait un bilan du savoir-faire de notre laboratoire au cours de ces dernières années. En 1994, des travaux sur la croissance du diamant ont débuté dans le même réacteur que celui que j'ai utilisé pendant cette thèse, suivis de travaux sur la croissance de nanotubes de carbone en 2004.

Le chapitre II dans ce manuscrit a été consacré à la description du dispositif expérimental qui englobe le réacteur de dépôt et son environnement, les techniques de diagnostic du plasma et les méthodes de caractérisations utilisées pour étudier les nanostructures carbonées élaborées comme la spectroscopie Raman et les microscopies à force atomique AFM, électronique à balayage MEB et à transmission (MET).

Le chapitre III a été dédié à la croissance de nanofils de SiC par MPACVD dans un réacteur tubulaire suivant un procédé qui ne nécessite pas un apport gazeux en silicium (gaz souvent nécessitant des mesures de sécurité car ils sont dangereux et coûteux) car le silicium provient du substrat lui-même. L'avantage de ce procédé est également leur croissance à une température relativement basse (900°C).

La première partie du chapitre constitue une bibliographie générale sur le carbure de silicium et ses techniques d'élaboration. Ensuite nous nous sommes intéressés à la croissance de ces structures sur une couche de fer de 20nm, faisant office de catalyseur et déposée sur un substrat de silicium monocristallin. Le catalyseur a ensuite subi un pré-traitement dans un plasma d'hydrogène. L'étude

réalisée sur la nanostructuration de la couche catalytique a montré qu'en changeant les paramètres de pré-traitement nous favorisons un type de nanostructure donné. Pour favoriser la croissance de nanofils de SiC dans notre enceinte, une densité de puissance importante (typiquement 450W, 40mbar) du plasma doit être utilisée.

Afin d'optimiser la croissance de nanofils de SiC, nous avons étudié l'effet de la pression totale du gaz sur la densité de ces derniers. A faible pression, la densité des nanofils de SiC est faible, elle augmente significativement avec la pression pour atteindre un maximum à 25mbar. Au delà de 25mbar, la densité chute fortement. Les analyses XPS des échantillons montrent la présence importante d'une liaison entre le silicium et le carbone ( $\beta$ -SiC).

Par ailleurs, l'étude structurale des nanofils obtenus, montre que dans la gamme de pression utilisée dans notre réacteur, plusieurs types de nanofils existent sur le même échantillon et cela à différentes pressions. Certains nanofils présentent des défauts d'empilement qui ne sont pas réguliers et pas toujours perpendiculaires à l'axe de croissance. De plus, les nanofils sont constitués d'un cœur (présentant ou non des défauts de structure) et d'une gaine. La réalisation d'un cliché de diffraction SAED au niveau du cœur a montré la présence de carbure de silicium sous la forme de  $\beta$ -SiC. L'analyse des nanofils par microscopie électronique en transmission à haute résolution, a permis de confirmer que le cœur est constitué de  $\beta$ -SiC cristallin et que la gaine est formée de carbone graphitique constitué d'un empilement de 3 à 6 plans globalement alignés selon l'axe de la nanofibre. La présence d'une particule catalytique à l'extrémité de certains tubes nous permet d'envisager l'hypothèse d'un mécanisme de croissance suivant le modèle Vapor-Liquid-Solid (VLS).

La transformation de la couche catalytique en nano-particules (appelée également nanostructuration) est pour une grande partie des procédés de synthèse, une étape indispensable à la formation de nanostructures filaires. Le chapitre IV a traité d'une étude sur la nanostructuration d'une couche catalytique de fer à l'aide d'un plasma d'hydrogène.

Dans un premier temps nous avons étudié l'effet de la pression totale du gaz d'hydrogène sur la distribution des îlots de fer à la surface de l'échantillon. La puissance micro-onde ainsi que le temps de pré-traitement étant fixes, la nanostructuration de la couche de fer sous forme de nanoparticules se dégrade avec la pression. Ce ralentissement de la nanostructuration peut être expliqué par la décroissance de la concentration et de la densité d'hydrogène atomique avec la pression. En effet, quand la pression du gaz augmente, l'énergie mise en jeu dans les réactions électron – neutre est déplacée vers de faibles seuils favorisant un transfert vibrationnel. Comme la puissance injectée est essentiellement perdue dans les transferts vibrationnels, la dissociation de l'hydrogène moléculaire est alors fortement diminuée.

Dans un deuxième temps nous avons étudié l'effet de la puissance micro-onde sur la nanostructuration de la couche de fer. Dans la gamme de puissance étudiée, tous les échantillons présentent une distribution circulaire, des nanoparticules. Les micrographies MEB obtenues montrent que la densité et la taille de ces nanoparticules de fer varient avec la puissance micro-ondes. Pour une puissance de 200W par exemple, le diamètre moyen des particules est de 190 nm et chute à 135nm pour 250W. A 350W, il atteint un minima d'une centaine de nanomètre pour ensuite remonter de quelques nanomètres pour des valeurs de puissance supérieures. De plus, à partir de 350W, nous remarquons une nette dégradation (gravure) de la surface de l'échantillon. En effet, la réaction du plasma sur le film de fer peut être de deux types: une réaction chimique provenant des espèces réactives présentes dans le plasma ou une réaction physique résumée à un bombardement ionique de la surface. Comme dans notre réacteur, l'énergie des ions présents dans le plasma ne varie pas significativement, nous assimilons l'effet du plasma sur le film à une réaction chimique. Nous expliquons ainsi l'effet de la puissance micro-onde sur la réorganisation de la surface catalytique par l'augmentation de la densité d'hydrogène atomique avec la puissance.

Deux autres paramètres (l'épaisseur de la couche catalytique et le temps de pré-traitement) présentant un effet sur la taille et les dimensions des îlots de fer réorganisés à la surface après un pré-traitement dans un plasma d'hydrogène, ont également été étudiés. Similaire aux travaux d'autres auteurs, nous avons trouvé que le diamètre moyen des nanoparticules formées augmente avec l'épaisseur du film. Cette variation est linéaire dans notre cas.

Quant à l'effet du temps de pré-traitement, nous avons observé qu'une plus grande durée d'exposition au plasma conduit à une meilleure réorganisation de la surface.

Le dernier chapitre de cette thèse, concerne la croissance de nanotube et nanomurs de carbone. Tout d'abord, nous avons étudié l'effet du temps de pré-traitement sur la croissance des nanostructures de carbone. Sans pré-traitement nous n'avons pas réussi à produire des nanostructures de carbone. Après 2 minutes de pré-traitement, une faible densité de nanotubes de carbone apparaît sur nos échantillons. Elle augmente avec le temps de pré-traitement. Mais à partir de 25 minutes, nous avons remarqué une structure carbonée sous forme de murs.

Ensuite nous nous sommes intéressés à l'effet du taux de méthane sur les nanostructures carbonées. En effet, nous avons montré que la densité des nanotubes de carbone élaborés augmente avec le taux de méthane introduit dans le plasma lors de la croissance. Mais à partir d'un taux supérieur à

40% la densité de NTC chute considérablement car le carbone excédentaire se dépose à la surface de l'échantillon et empêche la croissance de ces derniers. De plus, nous avons observé qu'à fort taux de méthane certains NTC présentent des défauts d'étranglement au niveau de leurs structures.

Par ailleurs, une étude statistique sur les tubes montre que les diamètres intérieur et extérieur des nanotubes de carbone augmentent avec le pourcentage de  $\text{CH}_4$ . Les diamètres intérieurs passent de 2 nm pour un pourcentage de 10% de méthane à 5 nm pour un pourcentage de 40%. L'ensemble de la distribution est également décalé vers les grands diamètres quand le taux de méthane augmente.

D'autre part nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de la couche de fer sur la densité et le diamètre des nanotubes de carbone élaborés. Il apparaît que la densité des NTC diminue avec l'épaisseur de la couche catalytique.

Le travail réalisé pendant cette thèse a permis d'étudier la croissance de différents types de nanostructures de carbone tels que le SiC, NTC et NMC, dans un réacteur tubulaire simple. Il a permis également de montrer l'importance de la phase de pré-traitement et des paramètres plasma sur la croissance de nano-types de carbone. Pour un meilleur contrôle de la croissance de NTC et éventuellement une polarisation du porte-substrat (chose difficile à réaliser sur le bâti actuel du réacteur tubulaire) nécessaire à une croissance perpendiculaire des NTC à la surface de l'échantillon, une étude de croissance similaire serait intéressante à faire dans un réacteur plasma type DC-PECVD avec un meilleur contrôle du vide et une caractérisation in-situ des échantillons.

Un autre point à explorer serait l'étude de la croissance de nanotubes de carbone dans une décharge microonde pulsée. Il serait également intéressant de mieux comprendre la formation des nanomurs de carbone et leur relation avec les NTC.

L'utilisation des atouts du laboratoire dans le domaine de la fabrication de nano-systèmes serait une voie intéressante pour la fabrication d'un dispositif à base de nanostructures de carbone tels que les nanotubes ou les nanomurs, pour la détection de gaz.